



Monitorización de la durabilidad de estructuras existentes de hormigón armado mediante la inserción de una red de sensores

TESIS DOCTORAL

Presentada por: JOSEP RAMON LLISO FERRANDO

Dirigida por:

Dr. Juan Soto Camino

Dr. Manuel Valcuende Payá

Valencia, marzo 2022



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIONES ARQUITECTÓNICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**Monitorización de la durabilidad de
estructuras existentes de hormigón armado
mediante la inserción de una red de
sensores**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Josep Ramon Lliso Ferrando

Dirigida por:

Dr. Juan Soto Camino

Dr. Manuel Valcuende Payá

Valencia, marzo 2022

DEPARTAMENTO
DE CONSTRUCCIONES
ARQUITECTÓNICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Juan Soto Camino, Doctor en Química y Catedrático de Escuela Universitaria; Manuel Valcuende Payá, Doctor Arquitecto y Catedrático de Universidad

CERTIFICAN: que la presente memoria, bajo el título: "Monitorización de la durabilidad de estructuras existentes de hormigón armado mediante la inserción de una red de sensores", ha sido realizada bajo nuestra dirección en la Universitat Politècnica de València en el *Programa de Doctorado de Arquitectura, Edificación, Urbanística y Paisaje*, y constituye la Tesis de Josep Ramon Lliso Ferrando para optar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al grado de Doctor, expedimos la presente que firmamos en Valencia a,

Los directores:

Juan Soto Camino

Manuel Valcuende Payá

*A la memoria de mis abuelos
y de mi amigo Pau*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a los directores de esta tesis doctoral, el Dr. Juan Soto y el Dr. Manuel Valcuende. Sus conocimientos, su ayuda y sus ideas han sido fundamentales para guiar este trabajo. Gracias por vuestra implicación día a día.

En segundo lugar, también quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio su inestimable colaboración y predisposición siempre a ayudar: Dr. José Manuel Gandía, Dra. Isabel Gasch, Dr. Román Bataller, Dr. José Enrique Ramón y Ana Martínez. No puedo olvidarme de vuestros consejos, tanto dentro como fuera del ámbito de esta investigación. Gracias. También quiero agradecer la contribución de los técnicos del Laboratorio de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Edificación: Dr. Rafael Calabuig, Jesús Martínez, Manuel Calabuig y Rafael Molina. Su inestimable ayuda en el día a día, sus consejos y su predisposición a colaborar (y preparar hormigón casi a diario) ha sido clave para poder alcanzar todos los objetivos marcados en este trabajo.

Agradecer también a la Universitat Politècnica de València (UPV) su apoyo económico con la concesión de la beca de Formación de Personal de Investigación (FPI-2018). También agradecer al Departamento de Construcciones Arquitectónicas, a la Escuela Técnica Superior de Arquitectura y a la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Edificación la ayuda y los medios facilitados. Quiero dar las gracias también a aquellos profesores y alumnos de grado y de máster de ambas escuelas que han colaborado de manera desinteresada en este trabajo. Asimismo, quiero agradecer al Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM) la ayuda proporcionada.

Expresar también mi más sincero agradecimiento a los integrantes del Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH), en especial al Dr. Pedro Serna y la Dra. Marta Roig, por la ayuda y el soporte proporcionado durante la elaboración de este trabajo. Igualmente, me gustaría agradecer el apoyo del Dr. Vicente Amigó y Montse Haro, del Instituto de Tecnología de Materiales.

Por otro lado, me gustaría dar las gracias a los miembros del Dipartimento di Ingegneria Strutturale, Edile e Geotécnica, en especial al Dr. Jean-Marc Tulliani y el Dr. Giovanni Anglani, por su ayuda y colaboración durante la estancia realizada en el Politecnico di Torino.

Dar las gracias también a mi familia, especialmente a mis padres, ejemplo de perseverancia, trabajo y humildad. Sin vosotros no habría alcanzado las metas que me he propuesto a lo largo de estos últimos años.

El agradecimiento final se lo debo mi compañera de “viaje”, Ixa. Tu paciencia, tu ayuda, tus consejos y tus palabras de ánimo constantemente han sido el motor de mi día a día durante esta etapa. Gracias por hacerme feliz. Lo logramos.

RESUMEN

La corrosión de las armaduras es una de las principales causas de deterioro y fallo prematuro de las estructuras de hormigón armado. La preocupación en torno a este fenómeno ha propiciado el desarrollo de numerosos sistemas de monitorización embebidos. Esta metodología de control permite detectar procesos de corrosión antes de que comprometan la seguridad estructural y, de esta forma, evitar costosas reparaciones. Sin embargo, los sistemas de monitorización existentes están basados normalmente en la inserción de un elemento sensor que permanece aislado eléctricamente del resto del armado de la estructura y sobre el que se aplica una técnica electroquímica de medida. Esta aproximación ignora los procesos de macrocelda que se generan, por lo que los resultados obtenidos no son representativos del estado real de las armaduras, pudiendo conducir a errores en la estimación del daño por corrosión.

El presente trabajo recoge un análisis de los procesos de macrocelda que se producen internamente en las estructuras de hormigón armado y los factores que más influyen en la intensidad a la que se desarrollan. Además, y mediante un caso práctico de seguimiento de la corrosión en diferentes armaduras, este trabajo demuestra que las corrientes de macrocelda pueden incrementar de manera significativa la velocidad de corrosión y reducir el periodo de iniciación, por lo que no pueden ser ignoradas por los sistemas de monitorización.

Como respuesta a las limitaciones de los sistemas embebidos empleados actualmente, en este trabajo se presenta un sistema de monitorización en continuo que incluye como sensor de corrosión un segmento de armadura conectado eléctricamente al armado de la estructura para hacerle partícipe de los procesos de macrocelda. De

esta forma, el método de monitorización propuesto es capaz de ofrecer un resultado representativo del armado donde el sensor está embebido, ya que se tienen en cuenta tanto los fenómenos de macrocelda como de corrosión local.

Para la determinación de la velocidad de corrosión local se propone asimismo una nueva técnica de medida basada en la voltametría mediante escalones de potencial y el estudio de la carga eléctrica acumulada y que, además, prácticamente no polariza la armadura. Asimismo, este procedimiento de medida incluye una secuencia de pulsos inicial para el cálculo de la resistencia óhmica, evitando la necesidad de calcular todos los componentes del circuito equivalente.

El sistema de monitorización propuesto ha sido implementado y validado en diferentes probetas y elementos estructurales fabricados a escala reducida. Los resultados obtenidos han demostrado una gran precisión y una mejora en la fiabilidad respecto a los sistemas tradicionales, habiendo contrastado los resultados con métodos gravimétricos y técnicas electroquímicas de referencia.

ABSTRACT

Rebar corrosion is one of the main causes of deterioration and early failure of reinforced concrete structures. Concerns voiced about this phenomenon have favoured many embedded monitoring systems being developed. This control methodology allows corrosion processes to be detected before structural security is compromised and, thus, avoids costly repair works. However, today's monitoring systems are normally based on inserting a sensor element, which is electrically isolated from the remaining structure's reinforcement, and on applying an electrochemical measuring technique. As this approach ignores macrocell processes, the obtained results are not representative of the real rebar state and may lead to mistakes being made when estimating the corrosion damage.

This work analyses internally produced macrocell processes in reinforced concrete structures and the factors that most influence the intensity that these processes develop. With a practical corrosion follow-up case in different rebars, it also demonstrates that macrocell currents can significantly increase the corrosion rate and shorten the initiation period. Therefore, monitoring systems should not ignore these currents.

To overcome the limitations of currently used embedded systems, an innovative alternative is presented. The system presented includes a rebar segment that is electrically connected to the structure's reinforcements to act as a corrosion sensor, so that it can participate in macrocell processes. Hence, the proposed monitoring method can provide representative outcomes for the rebars where the sensor is embedded by contemplating both macrocell and local corrosion processes.

A new measuring technique is also proposed to determine the local corrosion rate. It is based on Potential Step Voltammetry (PSV) and

on studying accumulated electric charge. The new technique does not practically polarize the rebar. This measurement procedure also includes an initial sequence to calculate the ohmic resistance in order to do away with having to determine all the equivalent circuit components.

The proposed monitoring system has been implemented and validated in different test specimens and structural elements manufactured on a small scale. The obtained results demonstrated high precision and improved reliability compared to traditional systems. The results were compared to gravimetric methods and reference electrochemical techniques.

RESUM

La corrosió de les armadures és una de les principals causes de deteriorament i fallada prematura de les estructures de formigó armat. La preocupació al voltant d'aquest fenomen ha propiciat el desenvolupament de nombrosos sistemes de monitoratge embeguts. Aquesta metodologia de control permet detectar processos de corrosió abans que comprometen la seguretat estructural i, d'aquest mode, evitar costoses reparacions. No obstant això, els sistemes de monitoratge existents estan basats normalment en la inserció d'un element sensor que roman aïllat de la resta de l'armat de l'estructura. Sobre aquest element s'aplica una tècnica electroquímica de mesura de la corrosió. Aquesta aproximació ignora els processos de macrocelda que es generen i, per tant, els resultats obtinguts no són representatius de l'estat real de les armadures, el que pot conduir a errors en l'estimació del dany per corrosió.

El present treball recull una anàlisi dels processos de macrocelda que es produeixen internament en les estructures de formigó armat i els factors que més influeixen en la intensitat a la qual es desenvolupen. A més a més, i mitjançant un cas pràctic de seguiment de la corrosió en diferents armadures, aquest treball demostra que els corrents de macrocelda poden incrementar de manera significativa la velocitat de corrosió i reduir el període d'iniciació, per la qual cosa no poden ser ignorats pels sistemes de monitoratge.

Com una resposta a les limitacions dels sistemes utilitzats normalment, en aquest treball es presenta un sistema de monitoratge en continu que inclou com sensor de corrosió un segment d'armadura connectat elèctricament a l'armat de l'estructura per poder participar en els processos de macrocelda.

D'aquesta manera, el mètode proposat és capaç d'oferir un resultat representatiu de l'armat on es troba el sensor, ja que es tenen en compte tant els fenòmens de macrocelda com de corrosió local.

Així mateix, per a determinar la velocitat de corrosió local es proposa una nova tècnica de mesura basada en la voltametria mitjançant escalons de potencial i estudi de la càrrega elèctrica transferida, el qual pràcticament no polaritza l'armadura. A més a més, aquest procediment d'anàlisi inclou una seqüència de polsos inicial per al càlcul de la resistència òhmica, la qual cosa permet evitar la necessitat de calcular tots els components del circuit equivalent.

El sistema de monitoratge proposat ha sigut implementat i validat en diferents provetes i elements estructurals fabricats a escala reduïda. Els resultats obtinguts han demostrat una gran precisió i una millora en la fiabilitat respecte als sistemes tradicionals. Aquestes dades han sigut validades mitjançant mètodes gravimètrics i tècniques electroquímiques de referència.

ÍNDICE

OBJETIVOS.....	1
METODOLOGÍA.....	3
1. CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN ARMADO: ESTADO DEL ARTE.....	7
1.1. Introducción	7
1.2. Mecanismos electroquímicos	10
1.2.1. Proceso electroquímico de la corrosión.....	10
1.3. Corrosión en el hormigón armado.....	25
1.3.1. Electrodo embebido en hormigón.....	25
1.3.2. Potencial de corrosión.....	27
1.3.3. Formación de la capa pasiva.....	29
1.4. Factores desencadenantes de la corrosión	30
1.4.1. Corrosión inducida por la carbonatación.....	31
1.4.2. Corrosión inducida por cloruros.....	37
1.5. Estimación de la vida útil.....	48
1.5.1. Diagrama de Tuutti	48
1.6. Formas de corrosión.....	53
1.6.1. Microceldas	53
1.6.2. Macroceldas	55
1.7. Consecuencias de la corrosión	56
1.8. Inspección de la corrosión en las estructuras de hormigón armado	62
1.8.1. Técnicas cualitativas.....	63
1.8.2. Técnicas cuantitativas	75
1.8.3. Sistemas de medida in situ	124

1.8.4.	Sistemas de monitorización embebidos	134
2.	CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN Y MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN	159
2.1.	Materiales y métodos	160
2.1.1.	Dosificaciones	160
2.1.1.	Condiciones de curado	165
2.2.	Ensayos de caracterización	165
2.2.1.	Resistencia a compresión	166
2.2.2.	Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP)	167
2.2.3.	Porosidad accesible al agua	168
2.2.4.	Absorción de agua por capilaridad	169
2.2.5.	Permeabilidad al oxígeno	170
2.2.6.	Migración de cloruros	173
2.2.7.	Difusión unidireccional de los cloruros	175
2.2.8.	Carbonatación acelerada	177
2.2.9.	Resistividad	179
2.2.10.	Intensidad de corrosión	180
2.3.	Resultados	184
2.3.1.	Resistencia a compresión	184
2.3.2.	Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP)	185
2.3.3.	Porosidad accesible al agua	188
2.3.4.	Absorción de agua por capilaridad	189
2.3.5.	Permeabilidad al oxígeno	194
2.3.6.	Migración de cloruros	196
2.3.7.	Difusión unidireccional de cloruros	197
2.3.8.	Carbonatación acelerada	204
2.3.9.	Resistividad	208
2.3.10.	Intensidad de corrosión	211

2.4.	Síntesis de los resultados	220
2.5.	Conclusiones del capítulo	224
3.	VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	229
3.1.	Introducción	229
3.2.	Voltametría mediante escalones de potencial (PSV)	231
3.2.1.	Secuencia de pulsos	234
3.2.2.	Valores del incremento de potencial aplicado	237
3.2.3.	Respuesta de la intensidad al pulso potencioestático.....	242
3.2.4.	Duración del pulso.....	243
3.2.5.	Modelización del circuito equivalente	247
3.2.6.	Procesado de la señal eléctrica	252
3.3.	Voltametría mediante escalones de potencial y análisis de la carga acumulada (PSV-CA)	256
3.3.1.	Circuito equivalente	257
3.3.2.	Valor de los escalones de potencial.....	262
3.3.3.	Secuencia de pulsos completa.....	266
3.3.4.	Estudio de la carga.....	272
3.3.5.	Cálculo de la caída óhmica	280
3.3.1.	Resumen.....	293
3.4.	Caso práctico	296
3.4.1.	Materiales	296
3.4.2.	Métodos de medida	297
3.4.3.	Resultados.....	300
3.4.4.	Conclusiones	309
3.5.	Conclusiones del capítulo	310
4.	CORRIENTES DE MACROCELDA	315
4.1.	Introducción	315

4.2.	Aproximaciones teóricas.....	316
4.2.1.	Ecuaciones de Butler-Volmer	316
4.2.2.	Curvas de polarización	327
4.3.	Macroceldas en estructuras de hormigón armado	336
4.3.1.	Armaduras en estado pasivo	337
4.3.2.	Armaduras despasivadas.....	340
4.3.3.	Fisuración	350
4.3.4.	Reparaciones.....	354
4.4.	Factores que influyen en la intensidad de las corrientes de macrocelda.....	360
4.4.1.	Resistividad del hormigón	360
4.4.2.	Ratio cátodo/ánodo	369
4.4.3.	Condiciones de exposición	384
4.4.4.	Posición de las armaduras	399
4.5.	Caso práctico	404
4.5.1.	Materiales	405
4.5.2.	Método de exposición	408
4.5.3.	Medidas	410
4.5.4.	Resultados	412
4.5.5.	Inspección visual de las muestras	426
4.5.6.	Estudio de la pérdida de sección de las armaduras	433
4.5.7.	Conclusiones del caso práctico	457
4.6.	Conclusiones del capítulo	459
5.	MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	465
5.1.	Introducción	465
5.2.	Utilización de sensores para la monitorización de la corrosión	466
5.2.1.	Condicionantes de los sensores actualmente	467

5.3.	Sistema de monitorización PSV-CA+INESSCOM-2.0	470
5.3.1.	Configuración del sensor.....	471
5.3.2.	Medida de la intensidad de corrosión.....	475
5.3.3.	Ventajas del nuevo sistema sensor	481
5.3.4.	Red de sensores.....	482
5.4.	Monitorización de la corrosión en pilares parcialmente sumergidos.....	485
5.4.1.	Materiales y métodos	485
5.4.2.	Medidas	490
5.4.3.	Resultados y discusión.....	493
5.4.4.	Inspección visual de las armaduras	511
5.4.5.	Conclusiones	514
5.5.	Monitorización de la corrosión en una losa de hormigón armado	516
5.5.1.	Materiales y métodos	516
5.5.2.	Medidas	526
5.5.3.	Resultados	528
5.5.4.	Inspección de las armaduras	535
5.5.5.	Conclusiones	539
5.6.	Monitorización de la corrosión en estructuras sometidas a condiciones de servicio: elementos fisurados.....	541
5.6.1.	Materiales y métodos	542
5.6.2.	Medidas	549
5.6.3.	Resultados y discusión.....	550
5.6.4.	Conclusiones	554
5.7.	Conclusiones del capítulo	555
6.	CONCLUSIONES GENERALES	561
6.1.	Apartado de conclusiones	561
6.2.	Futuras líneas de trabajo.....	563

6.	GENERAL CONCLUSIONS	567
6.1.	Section of conclusions	567
6.2.	Future works.....	569
7.	BIBLIOGRAFÍA	573
8.	ANEXOS	619
8.1.	Anexo 1: Cálculo de los componentes del circuito eléctrico a partir del estudio de la carga acumulada	619
8.1.1.	-Primera rama	620
8.1.2.	-Segunda rama.....	623
8.1.3.	-Tercera rama	624
8.2.	Monitorización de la corrosión sobre armaduras embebidas en hormigón	633
8.3.	Monitorización de la corrosión en una losa de hormigón armado	649

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es la optimización del sistema de monitorización de la corrosión INESSCOM (de sus siglas en inglés "*Integrated Network Sensors for Smart Corrosion Monitoring*"), desarrollado y patentado en la UPV. Por un lado, se tratará de incrementar la fiabilidad de la técnica de medida empleada y, por otro lado, se modificará la configuración del sensor, incluyendo la medida de la intensidad de corriente de macrocelda en el propio sistema de monitorización.

Para poder conseguir este reto se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1- Aumentar la fiabilidad de la técnica PSV (de las siglas en inglés "*Potential Step Voltammetry*") para determinar con mayor precisión la velocidad de corrosión local de las armaduras. Demostrar la fiabilidad de las mejoras implementadas mediante validación y comparación con otros métodos de medida utilizados normalmente.
- 2- Estudiar la importancia de las corrientes de macrocelda que se producen internamente en las armaduras de las estructuras de hormigón armado. Analizar los parámetros que las gobiernan y demostrar su influencia en el estado real de las armaduras.
- 3- Proponer una nueva configuración del sistema de monitorización PSV+INESSCOM. Integración del método de medida desarrollado a partir de la técnica original PSV. Diseño de un sensor cuya configuración incluya las corrientes de macrocelda en la evaluación de la velocidad de corrosión de las armaduras.
- 4- Estudiar la validez del sistema propuesto mediante la monitorización de la corrosión en armaduras embebidas en elementos de hormigón armado fisurados y no fisurados y fabricados a escala.

METODOLOGÍA

Para cumplir con los objetivos señalados en el apartado anterior, el presente trabajo se estructura en los siguientes capítulos:

CAPÍTULO 1

- **CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN ARMADO: ESTADO DEL ARTE**
Se realiza una revisión de la literatura existente sobre corrosión. Se analizan los fundamentos teóricos básicos para comprender la corrosión en las estructuras de hormigón armado y se revisan los principales métodos de análisis de este fenómeno: técnicas cualitativas y cuantitativas, las herramientas de medida in situ y los sistemas embebidos de monitorización.

CAPÍTULO 2

- **CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN Y MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN**
Se definen los cinco hormigones empleados a lo largo de este trabajo y se realiza una caracterización de los materiales, con especial énfasis en aquellas propiedades que influyen en la aparición y desarrollo de procesos de corrosión de las armaduras. La última parte de este capítulo recoge un estudio de monitorización de la corrosión sobre armaduras embebidas en estos hormigones.

CAPÍTULO 3

- **VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**
A partir del estudio de la técnica de medida basada en la voltimetría mediante escalones de potencial (PSV), se proponen las modificaciones necesarias respecto al sistema original con la finalidad de determinar la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón con

mayor precisión y fiabilidad. Se realiza una validación de las mejoras propuestas a través de una comparativa con otras técnicas de medida.

CAPÍTULO 4

- **CORRIENTES DE MACROCELDA**

Se realiza una breve revisión bibliográfica de las corrientes de macrocelda a nivel teórico y un estudio práctico mediante diferentes casos experimentales. Se justifica la necesidad de considerar las corrientes de macrocelda en el sistema de medida PSV+INESSCOM a partir de los resultados obtenidos en un caso práctico de monitorización de armaduras embebidas en los diferentes tipos de hormigón presentados en capítulos previos.

CAPÍTULO 5

- **MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

Se define la nueva configuración del sistema PSV+INESSCOM, implementando las mejoras definidas en los capítulos anteriores. Se demuestra la validez para analizar la corrosión de las estructuras con mayor fiabilidad mediante la monitorización de este fenómeno en elementos de hormigón armado a escala en condiciones normales y de servicio.

CAPÍTULO 6

- **CONCLUSIONES GENERALES**

Se recopilan las conclusiones más importantes de este trabajo.

CAPÍTULO 7

- **BIBLIOGRAFÍA**

Se recopila la bibliografía empleada a lo largo de la tesis.

**CORROSIÓN EN EL
HORMIGÓN ARMADO:
ESTADO DEL ARTE**

1. CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN ARMADO: ESTADO DEL ARTE

1.1. Introducción

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre y el segundo metal más predominante, solo por detrás del aluminio¹. Sin embargo, no es un producto que se encuentre aislado, sino que se puede hallar formando parte de numerosos minerales, como carbonatos, sulfatos o, normalmente, óxidos, de ahí su color rojizo². Estos compuestos se encuentran en equilibrio, pero para la extracción del hierro de los mismos se requiere de un procesado en plantas de refinamiento³.

Este proceso de refinamiento, es decir, la extracción de los metales de los compuestos que lo forman requiere una gran cantidad de energía, bien en forma de calor o de electricidad. Una vez extraído a través de procedimientos siderúrgicos, es posible obtener el hierro en estado puro, pero se sitúa en una condición termodinámicamente metaestable³. Esto significa que, dependiendo del ambiente, tenderá a volver a su estado original, de menor energía, mediante la corrosión o la oxidación. Debido a que en la atmósfera se encuentran tanto agua como oxígeno para realizar este proceso, y no existen barreras lo suficientemente perfectas como para aislar el hierro, se puede afirmar que es completamente imposible prevenir la corrosión⁴. Consecuentemente, la mayoría de los metales y las aleaciones que se utilizan actualmente están en una condición metaestable y tienden a corroerse^{2,3}.

Este fenómeno tiene una gran repercusión en el caso de estudio sobre el que este trabajo se centra. El acero, que se encuentra en un estado de parcial inestabilidad y con tendencia a corroerse, es el que se embebe como armadura para la fabricación de los elementos de hormigón armado. Actualmente, la corrosión de las armaduras es una de las principales causas de fallo prematuro de las estructuras de hormigón armado⁵, tal y como demuestran estudios de diferentes

países⁶. Este daño no solo es apreciable en estructuras con más de 50 años, sino también en edificaciones con no más de 10-20 años. Esto se debe a la utilización de hormigones inadecuados para el ambiente de exposición, fallos en la ejecución, desatención a la normativa o desconocimiento de la agresividad del medio^{7,8}.

Debido a la ignorancia sobre este fenómeno, la corrosión ha sido entendida en muchas ocasiones como un daño que no se puede evitar. Sin embargo, es la falta de atención sobre este fenómeno la que ha ocasionado problemas en las estructuras de hormigón armado. Este hecho se traduce en un gran coste económico en reparaciones y sustituciones difícilmente cuantificable, ya que no solo se deben tener en cuenta gastos directos, sino también la existencia de numerosos costes indirectos⁹. Estos hacen referencia a la paralización de uso de una estructura por una reparación, pérdidas de producción, o incluso pérdidas en el aspecto ambiental, económico o estético.

Es muy difícil cuantificar el coste global de la corrosión debido a la complejidad de aglutinar datos de todo el mundo. Sin embargo, países como EE.UU. llevan años estudiando el crecimiento de este problema. En 1978, el coste de la corrosión alcanzaba los 70 mil millones de dólares. Esta cifra es muy pequeña si se compara con el coste actual de la corrosión en este mismo país, cerca de los 300 mil millones de dólares, aproximadamente el 1.5% del PIB. De esta cantidad, más de la mitad se consume en reparaciones de estructuras de hormigón armado (150-200 mil millones de dólares anualmente)^{6,9-17}. Este crecimiento se repite en la mayoría de los países desarrollados, como China¹⁸, Australia¹⁹⁻²², Reino Unido²³⁻²⁷, Suecia²⁸ o Japón¹⁷. En nuestro país, las últimas estadísticas hacen referencia a un coste en reparaciones ligeramente inferior al 1% del PIB (lo que supone un coste de más de 10.000 millones de euros)¹⁵.

Se espera que la tendencia ascendente en costes por reparaciones de las estructuras de hormigón armado acusadas de daños debido a la corrosión continúe en el futuro. Este hecho se debe a que, entre los años 60 y 80 se produjo un crecimiento importante en la

construcción de infraestructuras de hormigón armado en la mayoría de los países desarrollados. El envejecimiento de estas estructuras (40 y 50 años de vida útil estimada) supondrá un incremento en el número de reparaciones propiciadas por la aparición de problemas de durabilidad y daños debido a la corrosión de las armaduras²⁹. En algunos países ya existen estudios con predicciones sobre este incremento³⁰. Por ejemplo, Polder et al.³⁰ estimaron en sus estudios (2012) que en 20 años el número de puentes de hormigón armado con necesidad de ser reparados solo en los Países Bajos incrementaría por cuatro, y en 40 años por seis.

A causa de todo ello, desde finales de siglo ha surgido la necesidad de estudiar la corrosión en el hormigón armado previamente a que su daño acarree consecuencias negativas e irreparables. La técnica más sencilla de llevar a cabo es la inspección visual y externa de una pieza de hormigón armado. Sin embargo, este método presenta el inconveniente de no poder llevarse a cabo de manera adecuada por la posible inaccesibilidad (elementos enterrados o sumergidos). Además, debe mencionarse que los efectos ocasionados por la corrosión se hacen visibles en el exterior de las piezas una vez el daño se encuentra bastante avanzado.

Por tanto, muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de equipos de medida de la corrosión portátiles para el análisis periódico de las estructuras y la detección temprana de la corrosión, previamente a que genere daños significativos.

Otro campo de investigación, y con un creciente interés en los últimos años, es el de la monitorización de las estructuras de hormigón armado mediante sensores embebidos. Estos sensores, insertados previamente a la ejecución de la estructura, permiten facilitar información del estado de las armaduras o del recubrimiento en tiempo real, en zonas inaccesibles y sin necesidad de realizar catas o intervenciones. De este modo, es posible planificar reparaciones previamente a un daño grave en la estructura.

En este capítulo se revisan los fundamentos teóricos de la corrosión para comprender de una manera adecuada este proceso. En este repaso bibliográfico se analiza el propio fenómeno electroquímico, su desarrollo sobre las armaduras de las estructuras de hormigón armado, las causas que lo originan y sus consecuencias. Por último, se realiza una revisión de las técnicas de análisis y métodos de medida más extendidos para la inspección de la corrosión en estas estructuras, y las herramientas existentes para la medida in situ y su monitorización mediante sensores embebidos.

1.2. Mecanismos electroquímicos

En este apartado se analizan los aspectos electroquímicos necesarios para comprender la corrosión del acero. Para ello, se describirá este proceso a partir de un electrodo en disolución previamente a estudiar el caso del metal embebido en el hormigón armado.

1.2.1. Proceso electroquímico de la corrosión

La corrosión es la reacción electroquímica de un metal con el medio que lo rodea, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. El proceso fundamental de la corrosión es:



Desde un punto de vista más químico, la corrosión se puede definir como el paso de un metal (M) en su forma elemental, a su forma iónica (M^{z+}), junto con una cesión de un número (z) de electrones (e^{-}). Es decir, el metal tiende a volver a su forma original, combinado en forma de óxidos. Se trata de un proceso natural y espontáneo^{4,31,32}.

Sin embargo, para poder comprender bien este proceso debe analizarse la relación conceptual entre la corrosión y la pila electroquímica.

1.2.1.1. Pila electroquímica

A principios del s. XIX, Alessandro Volta (1745-1827) analizó lo que ocurría al sumergir dos metales (zinc y cobre) en una disolución iónica³³. Cada uno de los metales se sumergía en un electrolito con iones Zn^{++} y Cu^{++} respectivamente, y separados por un tabique poroso (Figura 1.1). En este caso, al poseer el zinc un potencial de reducción electroquímica mucho más negativo que el cobre, la tendencia a corroerse del zinc era mayor que la del cobre^{4,34}.

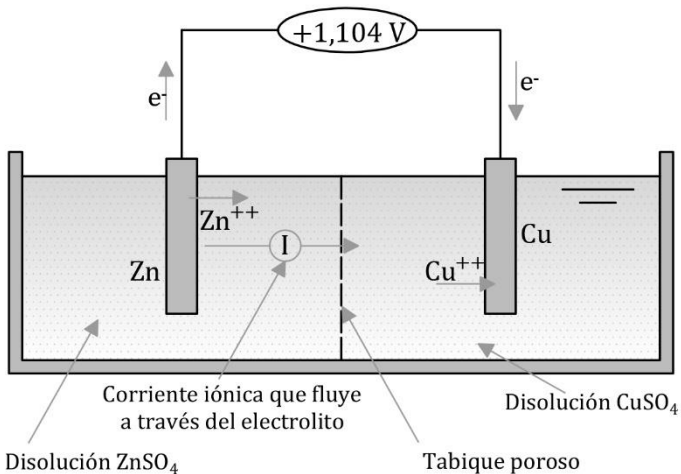


Figura 1. 1- Representación de la Pila de Volta. Adaptación⁴.

Además, la existencia de una conexión eléctrica entre los electrodos con una resistencia eléctrica despreciable permitía que los electrones liberados por los cationes Zn^{2+} fluyeran por el circuito desde el zinc al cobre a causa de la diferencia de potencial entre ambos metales. Al llegar los electrones al cobre, estos eran captados por los iones Cu^{2+} reduciéndose sobre el electrodo.

Sin embargo, el proceso de corrosión del acero embebido en hormigón no se corresponde con esta reflexión de la pila electroquímica. El ejemplo anterior incluye 2 metales diferentes y en las estructuras de hormigón armado normalmente existe un único

metal, el acero de las armaduras (acero al carbono). En este caso, la corrosión se debe a la existencia de una **diferencia de potencial eléctrico** entre las diferentes zonas del acero, igual que la existente entre el zinc y el cobre de la pila electroquímica, pero ahora, en el mismo metal. Además, este fenómeno exige de la presencia de un agente que propicie la corrosión, como lo es el oxígeno.

1.2.1.2. Reacción reducción-oxidación

Otro detalle que se ha podido apreciar en el ejemplo propuesto por Volta es la doble reacción que lleva asociada la corrosión. En el caso de la pila electroquímica, en la superficie del electrodo de zinc se producía la reacción de **oxidación**, liberando electrones que se consumían en la superficie del cobre mediante la reacción de **reducción**.

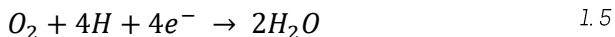
En el caso del hierro metálico (Fe^0) la oxidación genera una pérdida de electrones y libera cationes (Fe^{2+}), iones con carga positiva. El catión (Fe^{2+}) también puede oxidarse del mismo modo que el caso anterior, pasando a (Fe^{3+}) si se dan las condiciones adecuadas^{7,35}:

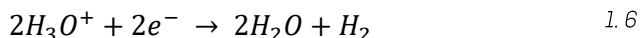


Simultáneamente al proceso de corrosión, debe producirse el proceso de reducción. En el ejemplo del experimental diseñado por Volta, sobre la superficie del cobre se captaban los electrones liberados por el zinc. En el caso del acero de las armaduras embebidas en hormigón, la reacción catódica o de reducción más común es:



Sin embargo, otras reacciones de reducción que se pueden producir, si se dan las condiciones adecuadas, son:





En disoluciones con un pH neutro o básico, como el caso del hormigón, la Reacción 1.4 es la que predomina⁴, mientras que, en un pH ácido predominan las Reacciones 1.5 y 1.6^{4,35}. En el caso de una disponibilidad baja de oxígeno, según el pH, es el H_2O quien se reduce (Reacción 1.7), o el protón H^+ si el medio es ácido (Reacción 1.8). También es posible reducir cationes si se dan las condiciones termodinámicas adecuadas (Reacciones 1.9 y 1.10)³⁵.

El objetivo de la reacción de oxidación es abastecer de electrones el proceso de reducción que se produce simultáneamente. Por tanto, existen elementos que consumen los electrones liberados en la oxidación para convertirse en elementos termodinámicamente más estables.

La reacción de oxidación se produce en regiones del metal denominadas **zonas anódicas**, mientras que las reacciones de reducción se producen en las regiones del metal que no se corroen, y que se denominan **zonas catódicas** (Figura 1.2).

1.2.1.3. Aspectos termodinámicos: el potencial

La diferencia de potencial electroquímico es el origen de que unas regiones actúen como ánodo y otras como cátodo. Por tanto, conocer el potencial del electrodo analizado es de gran importancia para entender, comprender e interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica que se desarrollan.

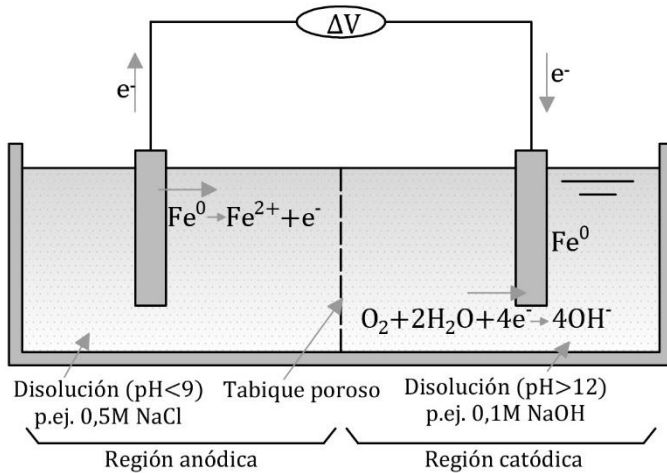


Figura 1. 2- Adaptación de la Pila de Volta. Elaboración propia.

El cambio de energía libre de Gibbs (ΔG) para una reacción química general puede expresarse en función de esa energía libre en condiciones normales (ΔG^0), de la constante de los gases [R], de la temperatura [T] y de la constante de la ley de acción de masas a presión constante [K] a través de la ecuación⁴:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln (K) \quad 1. 11$$

Cada uno de los metales que existen en la naturaleza presentan distintos valores de energía libre para que un átomo abandone la red cristalina que forma y pase al electrolito como ion cediendo electrones. Para comprender esto bien, debe tenerse en cuenta que el potencial electroquímico es un indicador del grado de espontaneidad de una reacción electroquímica, ya que se asocia al incremento de Energía Libre de Gibbs del sistema (ΔG), y se corresponde al trabajo útil realizado. En este caso, el trabajo eléctrico que se produce (W_e) corresponde al transporte de una carga [Q] de un punto con un potencial [E_1] a otro con otro potencial [E_2]³⁵:

$$W_e = Q \cdot (E_1 - E_2) \quad 1. 12$$

La diferencia existente entre ambos potenciales se denomina $[\Delta E]$:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad 1.13$$

y la carga que es transportada puede expresarse como:

$$Q = -n \cdot F \quad 1.14$$

donde $[n]$ corresponde al número de electrones que interviene en la reacción y $[F]$ es la constante de Faraday, que equivale a $96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. La presencia del signo negativo [Ecuación 1.14] está establecida por convenio internacional e indica que el trabajo realizado se extrae o sale del sistema. La relación entre el potencial y la energía libre de Gibbs resultante es:

$$\Delta G = W_e = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad 1.15$$

y, por tanto:

$$\Delta E = -\frac{W_e}{n \cdot F} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad 1.16$$

Estas relaciones muestran que, en el caso particular de una reacción química, el cambio de energía libre se puede expresar también según la ley de Faraday $[F]$, el número de electrones intercambiados $[n]$ y el potencial al que se desarrolla el proceso $[E]$. Si para una reacción cualquiera se igualan las dos ecuaciones que definen la energía libre [Ecuaciones 1.11 y 1.15] se obtiene:

$$\Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln(K) = -n \cdot F \cdot E \quad 1.17$$

Teniendo en cuenta esta relación, si se aísla el valor del potencial, la ecuación resultante es:

$$\frac{\Delta G^0}{-n \cdot F} + \frac{R \cdot T \cdot \ln(K)}{-n \cdot F} = E \quad 1.18$$

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T \cdot \ln(K)}{-n \cdot F} \quad 1.19$$

Este valor se conoce como potencial de equilibrio electroquímico y está definido mediante la ecuación de Nernst. Este parámetro varía para cada electrodo en función de la actividad de sus iones en la disolución donde se encuentren⁴.

Para comprender mejor el fenómeno de la corrosión de un metal, muchos autores optan por emplear un único electrodo, el electrodo reversible o electrodo en estado de equilibrio. En este caso, se sirven del análisis de su potencial⁴, tal y como se describe a continuación.

Un metal [*M*], puro y homogéneo, sumergido en un electrolito que contiene iones [*M^{z+}*], se encuentra en el siguiente estado de equilibrio³²:



En estas condiciones de equilibrio, el proceso de oxidación es igual al proceso de reducción, ya que esta última reacción está constantemente compensada por la presencia de carga negativa de la solución. Por tanto, no existe pérdida aparente de masa y, consecuentemente, no existe corrosión. En este caso, para la reacción "redox" de un sistema en equilibrio, la ecuación resultante a partir de la anterior sería:



donde [*Red*] hace referencia a la reacción de reducción y [*Ox*] a la de oxidación. El suplemento de [*z · e⁻*] corresponde a la compensación de carga negativa que equilibra la reacción y hace que el metal se encuentre en un estado de equilibrio³².

En la Figura 1.3 se describen las condiciones para un electrodo en estado de equilibrio como el definido anteriormente. En esta figura se ha incluido el electrodo de referencia, elemento utilizado para definir el potencial del electrodo de análisis, y que más adelante se explicará con más detalle.

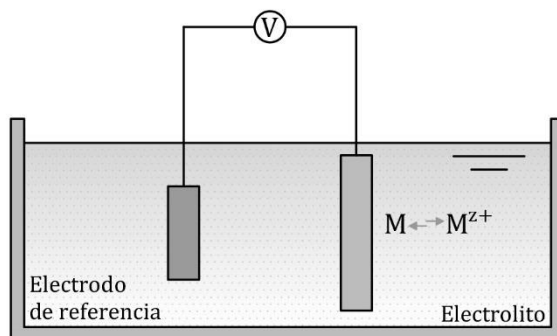


Figura 1. 3- Ilustración del electrodo en equilibrio. Adaptación ³².

Este diagrama refleja el concepto de "electrodo en equilibrio". En este caso, asociado a este término, se le relaciona un potencial denominado "potencial de equilibrio [E_{eq}]". Para cada situación de equilibrio termodinámico existe un valor de E_{eq} y que se define mediante la Ley de Nernst⁴, ya enunciada de manera simplificada anteriormente y que para este caso es:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad 1.22$$

donde:

- E_0 es el potencial del electrodo respecto a otro electrodo de referencia, en este caso, al electrodo normal de hidrógeno [V/NHE];

- R , T y F hacen referencia a la constante del gas, la temperatura (K) y la constante de Faraday [96.485 C·mol⁻¹];

-y a_{Ox} y a_{Red} reflejan la actividad del oxidante y del reductor existente en la superficie del metal.

En condiciones de equilibrio, como el caso descrito, la variación de energía es nula⁴ y, por tanto, [E_{eq}] equivale a 0. De este modo:

$$E_{eq} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) = 0 \quad 1.23$$

y, por tanto:

$$E_0 = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad 1.24$$

Para cada sistema compuesto por un electrodo en estado de equilibrio y en condiciones estándar existe un valor de potencial, lo que ha permitido establecer series de potenciales con los distintos valores de equilibrio ordenados según el potencial estándar de reducción (E_0). Este valor es un indicador de la tendencia a producirse la reacción de reducción o de oxidación, es decir, de captar electrones o liberarlos (oxidarse). En la Figura 1.4 se recoge un ejemplo de esta tabla de potenciales estándar de reducción referidos al ENH.

En el ejemplo de la pila electroquímica, la diferencia de potenciales de ambos electrodos es quien origina la reacción de oxidación y de reducción en cada uno de los metales, ya que ambas reacciones se producen a distintos potenciales electroquímicos. (Figura 1.1). Esta tendencia contraria entre ánodo y cátodo (oxidación y reducción), genera que los potenciales de equilibrio de cada uno de los electrodos también sean distintos (E_c y E_a). Esto propicia la existencia de una diferencia de potencial entre los dos polos de la pila de corrosión (ΔE) y, por tanto, genera un flujo de electrones.

$$\Delta E_{pila} = E_c - E_a \quad 1.25$$

Normalmente no se suelen encontrar las denominadas pilas "ideales", donde coexisten dos metales de distinta nobleza, sino que aparecen sobre un mismo metal inmerso en un único electrolito. En este caso, se originan regiones anódicas y catódicas en la superficie metálica donde es imposible discernir o separar las regiones que se oxidan de las que se reducen. Este hecho impide que se puedan medir los potenciales de la pila de corrosión, por lo que el potencial de un electrodo se debe medir contra otro elemento cuyo potencial estándar de reducción (E_0) es conocido y no varía (Figura 1.5). Estos se definen como electrodos de referencia [ER]³⁵.

CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN ARMADO: ESTADO DEL ARTE

Semirreacción producida en el electrodo	Potencial estándar de reducción E_s (V)	Comportamiento de la especie o del electrodo
$F_2+2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,87	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p>Especies oxidantes frente al electrodo de hidrógeno. Producen la reacción $H_2 \rightleftharpoons 2H^++2e^-$, y en el proceso se reducen (semirreacción de reducción: cátodo)</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <p>PODER OXIDANTE</p> </div>
$Co^{3+}+1e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,82	
$H_2O_2+2H^++2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,78	
$MnO_2+4H^++3e \rightleftharpoons MnO+2H_2O$	1,68	
$Ce^{4+}+e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,61	
$MnO_2+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$	1,49	
$ClO_2+8H^++8e \rightleftharpoons Cl^-+4H_2O$	1,37	
$Cl_2+2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36	
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$	1,33	
$Au^{3+}+3e \rightleftharpoons Au$	1,31	
$O_2+4H^++4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23	
$MnO_2+4H^++3e \rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O$	1,21	
$2IO_3^-+12H^++10e \rightleftharpoons I_2+6H_2O$	1,19	
$IO_3^-+6H^++6e \rightleftharpoons I^-+3H_2O$	1,08	
$Br_2+2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,06	
$NO_3^-+4H^++3e \rightleftharpoons NO+2H_2O$	0,96	
$2Hg^{2+}+2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,90	
$ClO^-+H_2O+2e \rightleftharpoons Cl^-+2OH^-$	0,90	
$Hg^{2+}+2e \rightleftharpoons Hg$	0,85	
$Ag^++e \rightleftharpoons Ag$	0,80	
$Hg_2^{2+}+2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,80	
$NO_3^-+2H^++e \rightleftharpoons NO_2^-+H_2O$	0,78	
$Fe^{3+}+e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77	
$O_2+2H^++2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0,68	
$MnO_2+e \rightleftharpoons MnO_2^{.-}$	0,56	
$I_2+2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,53	
$Cu^++e \rightleftharpoons Cu$	0,52	
$Cu^{2+}+2e \rightleftharpoons Cu$	0,34	
$Cu^{+}+e \rightleftharpoons Cu^0$	0,16	
$Sn^{4+}+2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15	
$2H^++2e \rightleftharpoons H_2$	0	Electrodo de referencia de hidrógeno. Potencial 0,00V tomado arbitrariamente
$Fe^{3+}+3e \rightleftharpoons Fe$	-0,04	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p>Especies reductoras frente electrodo de hidrógeno producen la reacción $2H^++2e \rightleftharpoons H_2$, y en el proceso se oxidan (semirreacción de oxidación, ánodo)</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> <p>PODER REDUCTOR</p> </div>
$Pb^{2+}+2e \rightleftharpoons Pb$	-0,13	
$Sn^{2+}+2e \rightleftharpoons Sn$	-0,14	
$Ni^{2+}+2e \rightleftharpoons Ni$	-0,23	
$Co^{2+}+2e \rightleftharpoons Co$	-0,28	
$Cd^{2+}+2e \rightleftharpoons Cd$	-0,40	
$Cr^{3+}+e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,41	
$Fe^{2+}+2e \rightleftharpoons Fe$	-0,44	
$Cr^{3+}+3e \rightleftharpoons Cr$	-0,74	
$Zn^{2+}+2e \rightleftharpoons Zn$	-0,76	
$Mn^{2+}+2e \rightleftharpoons Mn$	-1,03	
$Al^{3+}+3e \rightleftharpoons Al$	-1,67	
$Ce^{3+}+3e \rightleftharpoons Ce$	-2,33	
$Mg^{2+}+2e \rightleftharpoons Mg$	-2,37	
$Na^++e \rightleftharpoons Na$	-2,71	
$Ca^{2+}+2e \rightleftharpoons Ca$	-2,76	
$Ba^{2+}+2e \rightleftharpoons Ba$	-2,9	
$K^++e \rightleftharpoons K$	-2,92	
$Li^++e \rightleftharpoons Li$	-3,04	

Figura 1. 4- Potenciales estándar de reducción (ENH). Adaptación ³⁶.

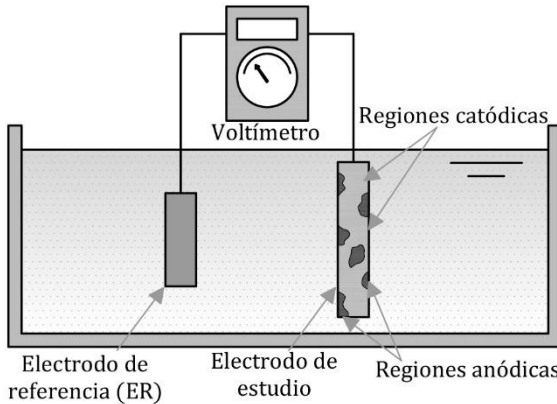


Figura 1. 5- Esquema de medida con un electrodo de referencia. Elaboración propia.

1.2.1.4. Medida del potencial de corrosión

Debido a que la reducción del protón $[H^+]$ a hidrógeno $[H_2]$ se establece por convenio como $E^0 = 0,000 \text{ V}$, el electrodo normal de hidrógeno (ENH) es el electrodo considerado como referencia "0". Sin embargo, las dificultades que implica trabajar con un electrodo de este tipo han llevado a la utilización en laboratorio de electrodos mucho más versátiles, robustos y con un mantenimiento más sencillo. El valor del potencial del electrodo con el que se desea trabajar se deduce a partir de la comparación del ENH con el electrodo escogido como referencia. Una vez se conoce esta diferencia entre ambos electrodos se pueden extrapolar las medidas realizadas en laboratorio con las que se obtendrían con el electrodo normal de hidrógeno^{4,37}. Actualmente se pueden encontrar diferentes tipos de electrodos de referencia que se adaptan a las necesidades experimentales en cada caso, bien en laboratorio o en medidas in situ. Los tres más utilizados son:

- **Electrodo de plata-cloruro de plata**

Este electrodo se obtiene a partir del plateado por electrólisis de un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio con un electrolito de

cianuro de plata con una alta pureza. La capa de plata final del electrodo se convierte parcialmente en cloruro de plata, haciendo que actúe como ánodo en *HCl* diluido.

El potencial de este electrodo requiere su revisión periódica, ya que su valor puede sufrir un cambio gradual. Debido a esto, antes de utilizarlo, conviene comparar siempre el potencial de este electrodo con otros de referencia.

El potencial de equilibrio del electrodo de plata cuando se sumerge en una disolución con cloruros es de 222 mV comparado con el ENH a 25°C⁴.

- **Electrodo de cobre sulfato de cobre**

Este electrodo está compuesto de cobre metálico, que se encuentra sumergido en una disolución saturada de sulfato de cobre. Su uso mayoritariamente se reduce a las medidas de campo, por lo que el bastidor del electrodo debe ser lo suficientemente resistente.

No se trata de un electrodo tan preciso como el anterior, pero es muy eficaz para las medidas in situ. Su potencial de equilibrio comparado a 25°C con el ENH es de 340 mV, aunque presenta el inconveniente de que este potencial puede variar en función de la temperatura de manera significativa (0,7 mV/°C)⁴.

- **Electrodo de calomelanos**

Desde hace años, el electrodo saturado de calomelanos (SCE de las siglas en inglés "*Saturated Calomel Electrode*") es el más utilizado para las medidas en laboratorio. Está compuesto por mercurio en equilibrio con Hg^{2+} y su actividad viene determinada por la solubilidad del cloruro mercurioso o calomelanos (Cl_2Hg_2).

El potencial del electrodo varía en función de la concentración de cloruro potásico (*KCl*) del puente salino. Normalmente se emplea un electrodo de calomelanos en estado saturado, por lo que el potencial resultante es de 244 mV comparado con el ENH a temperatura de 25°C⁴ (Figura 1.6).

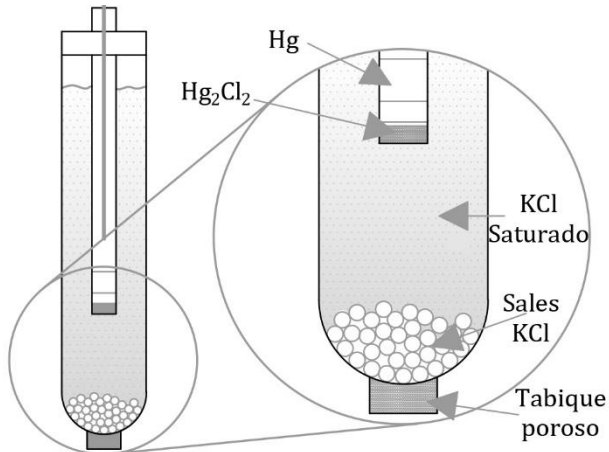


Figura 1. 6- Detalle del electrodo de calomelanos saturado. Adaptación ³⁴.

Actualmente es posible encontrar electrodos de calomelanos que no presentan el tabique poroso ni requieren controlar periódicamente el puente salino, facilitando el mantenimiento, pero incrementando la delicadeza de su extremo (ejemplo de referencia SI Analytics B 2220) (Figura 1.7). Este hecho también limita su uso a estudios en disolución.

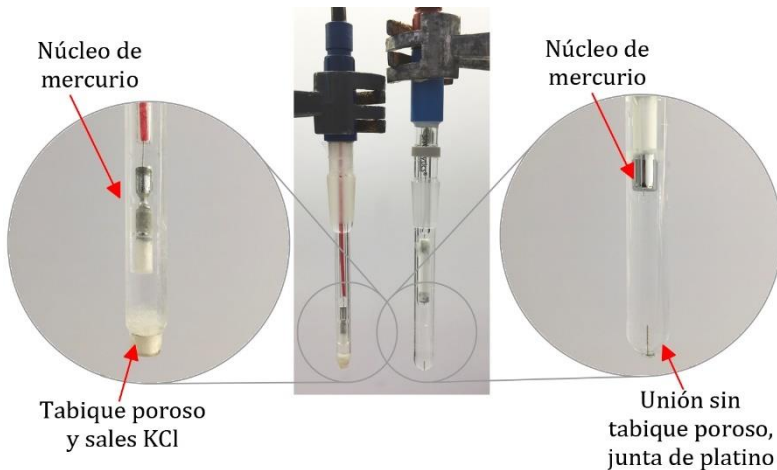


Figura 1. 7- Diferentes SCE utilizados en laboratorio. Elaboración propia.

A modo de resumen, los valores de comparación entre cada uno de los electrodos enunciados anteriormente y el ENH se recogen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1- Potenciales de diferentes electrodos de referencia frente a ENH⁴.

<i>Electrodo</i>	<i>Potencial a 25 °C vs. ENH (V)</i>	
<i>SCE</i>	<i>0,224 V</i>	<i>Coef. Temp=-0,65 mV/°C</i>
<i>Cu/CuSO₄</i>	<i>0,340 V</i>	<i>Coef. Temp=-0,70 mV/°C</i>
<i>Ag/AgCl</i>	<i>0,222 V</i>	<i>Coef. Temp=-0,60 mV/°C</i>

- -Potencial mixto

A la hora de medir el potencial de un metal sumergido en un electrolito y compararlo con uno de los electrodos de referencia como los descritos anteriormente, el resultado que se obtiene es un potencial mixto. La Figura 1.5 mostraba un ejemplo de esta medida. Este potencial mixto hace referencia al potencial en el que las reacciones de oxidación y de reducción de un metal se producen a la misma velocidad³⁸ y, por tanto, todos los electrones generados en las regiones anódicas se consumen en las catódicas. Este potencial se define como **potencial de corrosión** (E_{CORR})^{4,35}.

1.2.1.5. Diagramas de Pourbaix

El potencial de corrosión (E_{CORR}) es un parámetro de gran utilidad ya que informa a nivel electroquímico del estado de un electrodo. Su valor corresponde con el obtenido mediante la ecuación de Nernst definida anteriormente [Ecuación 1.19]⁴. La utilidad de este dato radica en que, a partir de un rango de valores de potencial definidos previamente, se puede detectar el riesgo de existencia de procesos de corrosión sobre un metal, mientras que, por debajo de cierto valor, el metal se mantiene en un estado metaestable y sin corroerse. Estos valores se pueden relacionar con diferentes parámetros y, de este modo, establecer los rangos de valores para los que se forman productos sólidos oxidados, la corrosión.

El profesor Pourbaix, en el año 1945 recopiló todos estos datos y los expuso gráficamente en los llamados “Diagramas de Pourbaix”, estableciendo las distintas fases estables para cada sistema metal-electrolito según el pH de la disolución y el potencial del metal.

En la Figura 1.8 se muestran esquemáticamente los ejemplos de los diagramas de Pourbaix para el aluminio y el hierro. En ellos se definen diferentes regiones en función de la especie estable [óxidos o hidróxidos] para los diferentes casos de potencial y alcalinidad del medio³⁹. Las líneas discontinuas de color rojo corresponden al tránsito entre las distintas especies, cuyo equilibrio viene condicionado por el pH y el potencial al que dicha reacción se lleva a cabo.

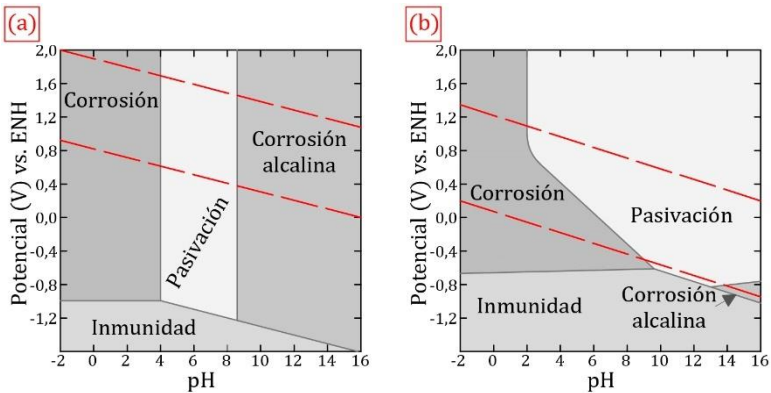


Figura 1. 8- Diagramas de Pourbaix para [a] el aluminio y [b] el hierro. Adaptación³⁹.

La principal ventaja de los estudios del profesor Pourbaix es que, a través de las condiciones de pH y potencial, es posible conocer el estado termodinámico en el que se encuentra un metal.

En los siguientes apartados, y, a través del estudio de un electrodo embebido en una matriz de hormigón, se verá el interés de estos diagramas.

1.3. Corrosión en el hormigón armado

Hasta ahora se ha descrito el proceso de corrosión a partir de una pila electroquímica, donde coexisten dos metales en un electrolito, y que se encuentran conectados eléctricamente. En el apartado anterior también se ha mostrado el caso de un único metal homogéneo [electrodo] en un electrolito. Para el caso del acero embebido en hormigón, las armaduras se comportan de forma análoga a este último ejemplo. Sin embargo, no se trata de un electrodo homogéneo, sino que, como se mostrará en este apartado, coexisten regiones anódicas y catódicas a lo largo de su superficie.

1.3.1. Electrodo embebido en hormigón

En el apartado anterior se presentó el caso de un electrodo en estado de equilibrio sumergido en una disolución. Para comprender mejor el comportamiento del acero en el hormigón se utilizará el ejemplo de un electrodo, en este caso, materializado como un segmento de una armadura embebida en hormigón (Figura 1.9).

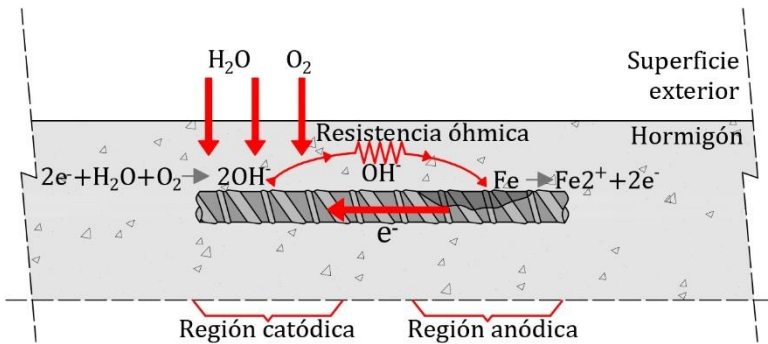


Figura 1. 9- Esquema de reacción electroquímica de un segmento de una armadura embebida en hormigón con regiones anódicas y catódicas. Elaboración propia.

En la armadura descrita en la Figura 1.9 las regiones anódicas y catódicas coexisten sobre diferentes zonas del electrodo. La disolución de poro existente en la matriz cementante es quien

cumple la función de electrolito y facilita la movilidad iónica, y el propio electrodo (armadura) es quien permite la conexión eléctrica entre las regiones anódicas y catódicas para el desplazamiento de los electrones. Este ejemplo reproduce el mecanismo de la pila electroquímica, pero para el caso del electrodo embebido en hormigón, y que se resume (Figura 1.10) según:

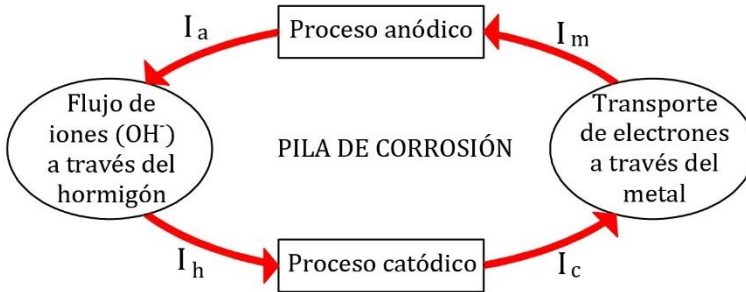


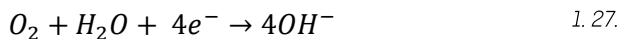
Figura 1.10- Mecanismo electroquímico de la corrosión en hormigón. Adaptación⁴⁰.

1- la oxidación del acero (proceso anódico) genera la pérdida de electrones (e^-) y la liberación de cationes (Fe^{2+}), que son los iones con carga positiva⁴⁰:



Esta reacción se desarrolla en las denominadas zonas anódicas del metal debido a que se debe satisfacer la demanda de electrones de las reacciones de reducción que se producen en las regiones catódicas, que se corresponden a las que no se corroen;

2- la reducción del oxígeno (proceso catódico) es el “consumo” citado anteriormente de electrones. Esto se debe a que los electrones sirven al metal para transformarse en compuestos más estables termodinámicamente⁴⁰. La reacción catódica más común en el hormigón es:



Esto demuestra una vez más que la corrosión en el acero precisa de las dos reacciones, catódica y anódica, de reducción y de oxidación y, por tanto, se trata de una reacción "redox";

3- para que los electrones generados en el proceso de corrosión sean consumidos en las regiones donde se produce la reducción se necesita de la conexión eléctrica entre la zona anódica y la catódica. Este desplazamiento de carga eléctrica se produce a través del metal, de tal forma que los electrones liberados son consumidos en la región catódica. El acero de las armaduras, al tratarse de un material conductor, no ofrece resistencia eléctrica apreciable a este movimiento⁴⁰;

4- para completar el circuito es necesario que exista un flujo de iones de corriente entre la zona catódica y la anódica a través del hormigón. Este desplazamiento de los iones se produce gracias a la disolución de poro presente en la estructura porosa del hormigón⁴⁰.

Estos cuatro procesos son complementarios, es decir, todos ocurren con la misma intensidad:

$$I_a = I_c = I_m = I_h = I_{CORR} \quad 1.28$$

1.3.2.Potencial de corrosión

Para comprender el comportamiento del acero embebido en hormigón se deben retomar los diagramas de Pourbaix, en este caso, para el hierro (Figura 1.11).

Durante el fraguado y endurecimiento del hormigón, gracias a la composición e hidratación de sus componentes se forman redes de silicatos hidratados que aportan resistencia mecánica a la mezcla. Al mismo tiempo, se forman hidróxidos de calcio que aportan la estabilización del pH en valores elevados (entre 12,5 y 13,5). Por tanto, al entrar en contacto el hormigón con las armaduras, y siguiendo el diagrama descrito en la Figura 1.11, durante el proceso de fraguado, el acero se sitúa en un estado de pasivación³⁹.

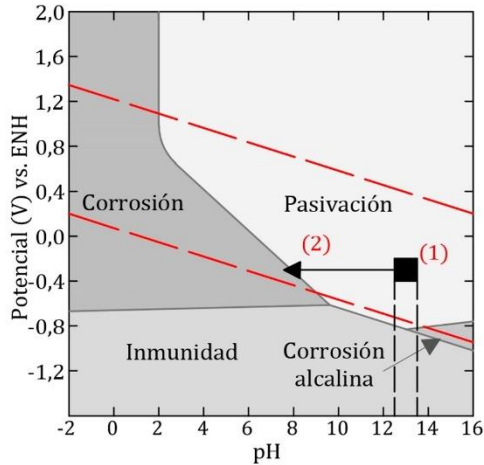


Figura 1. 11- Diagrama de Pourbaix para el hierro. Adaptación³⁹.

Para un valor de entre 12,5 y 13,5, el diagrama indica que el metal se encuentra en equilibrio para un potencial por encima de -0,8 V vs. ENH [-1,05 V vs. SCE]. En el caso de estructuras expuestas al aire los potenciales a los que se encuentra el acero varían entre -0,2 y +0,1 V vs. SCE. Esto sitúa al electrodo en un estado de pasividad. Esta pasividad se basa en que el metal se recubre de una capa de óxidos prácticamente imperceptible y que actúa como barrera que inhibe la circulación iónica: esta protección está definida como **la capa pasiva**. Según diferentes estudios, esta capa es una película de una disolución sólida de óxidos de hierro [$Fe_3O_4 - Fe_2O_3$] con un espesor del orden de muy pocas micras^{8,41}.

Mientras estas condiciones se mantengan, la corrosión del acero puede considerarse despreciable gracias a la protección de la capa pasiva. Sin embargo, estas condiciones no se mantienen a lo largo del tiempo, sino que, bajo determinadas circunstancias, esta capa puede desestabilizarse y dejar de proteger las armaduras. Este hecho genera un aumento considerable de la velocidad de corrosión, ya que, ahora, el acero se encuentra bajo una corrosión activa. Bajo estas condiciones, los fenómenos de corrosión pueden acarrear

daños importantes en las armaduras, en la capa de hormigón que recubre las armaduras y en la interfaz acero-hormigón⁴.

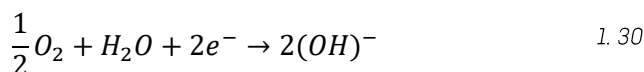
En el siguiente apartado se describe brevemente la formación de la capa pasiva para poder comprender mejor los procesos que implican su desestabilización y desencadenan la corrosión de las armaduras.

1.3.3. Formación de la capa pasiva

Las armaduras embebidas en hormigón armado se encuentran inicialmente en un estado de pasividad, tal y como se describía anteriormente. La alta alcalinidad generada en la matriz cementante, junto con la presencia de oxígeno (O_2), originan que se genere una capa pasiva de óxidos insolubles sobre la superficie de las barras. En este apartado se describen brevemente las reacciones que originan esta capa pasiva.

1.3.3.1. Formación de la capa pasiva

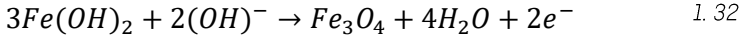
La presencia de oxígeno (O_2) en la disolución promueve el desarrollo de la capa pasiva, ya que los óxidos Fe^{2+} que la componen se originan a partir de la reacción oxidación/reducción que desencadena el oxígeno^{41,42}:



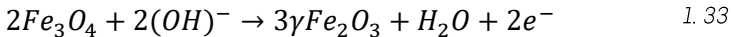
Los aniones liberados durante la reducción del oxígeno en el medio alcalino (disolución de poro) generan hidróxido de hierro ($Fe(OH)_2$) al reaccionar con los iones Fe^{2+} . Este compuesto presenta la característica de ser ligeramente soluble⁸:



Debido a la elevada concentración de iones OH^- en la disolución de poro y el oxígeno (O_2) presente, el compuesto formado anteriormente se oxida para transformarse en magnetita (Fe_3O_4), tal y como se muestra en la siguiente ecuación⁴³:



Esta es la capa más cercana al metal y la que realmente actúa como protectora⁴⁴. El resto de las capas que se forman sucesivamente se componen de óxido Fe^{3+} (óxido férrico, $3\gamma Fe_2O_3$), que es el resultado de la oxidación del Fe^{2+} en presencia del oxígeno y los iones OH^- .



Algunos autores han demostrado la reversibilidad de la reacción de reducción/oxidación anterior. Esto significa que existe un equilibrio entre la ratio de Fe^{2+} y Fe^{3+} existente entre las capas internas y externas y que fomentan la estabilidad de la película protectora⁴³.

Los estudios más recientes también afirman que el tiempo necesario para la formación de esta capa protectora es aproximadamente de 7 días desde que el acero entra en contacto con el hormigón^{45,46}.

1.4. Factores desencadenantes de la corrosión

Anteriormente se ha descrito como la presencia de oxígeno y los compuestos de la pasta de cemento generan una **barrera electroquímica** protectora (capa pasiva) sobre las armaduras. Por otro lado, el recubrimiento de hormigón supone una **barrera física** que permite mantener la capa pasiva. Sin embargo, la permeabilidad de este material no impide la llegada de agentes agresivos que pueden penetrar y alcanzar las armaduras, ocasionando la desestabilización de la capa pasiva. Los agentes desencadenantes de la despasivación de las armaduras son dos:

- el dióxido de carbono (CO_2) presente en la atmósfera y que produce la carbonatación del hormigón y disuelve de manera homogénea la capa pasiva⁴⁰;
- los iones despasivantes también son capaces de destruir la capa pasiva, pero, en este caso, de manera localizada. Los cloruros son el principal ion despasivante (Cl^-)⁴⁰;
- también existen otros casos que pueden generar la pérdida de la capa protectora, como la falta de oxígeno para mantener la capa pasiva, la existencia de pares galvánicos por contactos con otros metales o la existencia de corriente impresa⁴.

Estos agentes lo único que causarán será la desestabilización de la capa pasiva. Propiciarán las condiciones para el desarrollo de la corrosión, pero sin presencia de oxígeno y humedad, esta no alcanzará valores significativos. Además, entrarán también en juego otros parámetros como la temperatura o la humedad, que afectarán de manera significativa la movilidad y solubilidad de las sustancias que participan en el proceso electroquímico.

En este apartado se analizarán detalladamente los dos principales agentes agresivos que propician la desestabilización de la capa pasiva de las armaduras: la carbonatación y los cloruros.

1.4.1. Corrosión inducida por la carbonatación

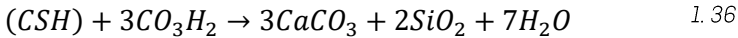
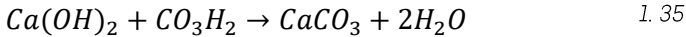
La carbonatación es el resultado de la penetración del dióxido de carbono (CO_2) atmosférico a través de la red porosa del hormigón. Esta penetración genera una reducción del pH de la disolución de la matriz cementante, haciendo que la capa de óxidos o capa pasiva, descrita anteriormente, se vuelva inestable. Esta película se destruye finalmente, propiciando el desarrollo de la corrosión si el medio se encuentra aireado y con cierto grado de humedad.

El CO_2 se encuentra en la atmósfera en un contenido aproximado del 0,03% del volumen⁸. Este porcentaje varía en función de la

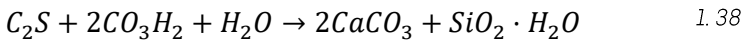
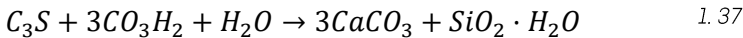
presión y la temperatura; por ejemplo, en urbes y ciudades este valor será más alto y más bajo en medios rurales⁸. El CO_2 presente en la atmósfera penetra a través de la red porosa si existe cierto grado de humedad y reacciona inicialmente con el agua para formar el ácido carbónico [CO_3H_2]³⁵.



El ácido carbónico generado reacciona con los componentes alcalinos de la pasta cementante, que son el hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$] y el gel CSH (gel originado a partir de silicatos cálcicos hidratados)⁴⁷:

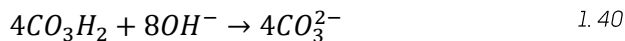
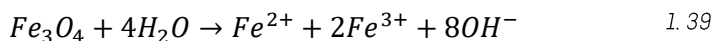


Si en la matriz cementante existieran restos de silicatos de calcio no hidratados [C_3S y C_2S], también podrían reaccionar con el ácido carbónico [CO_3H_2]^{47,48}:



La carbonatación no genera ningún daño sobre el hormigón, al contrario, genera una matriz mucho menos porosa⁴⁹. Esto se debe a que el carbonato cálcico generado precipita en los poros y genera una reducción de estos. A pesar del descenso de la porosidad de la matriz cementante, el dióxido de carbono sigue penetrando a través de la red porosa resultante, aunque con mayor dificultad. Esta penetración genera un descenso en las reservas de los iones OH^- propiciando una reducción del pH de la disolución de poro, inicialmente en valores de entre 12 y 14, hasta situarse en torno a 8 [ver diagrama de Pourbaix, Apartado 1.3.2]. Al llegar el frente de carbonatación a las armaduras, la magnetita [Fe_3O_4], presente en

la capa pasiva, se transforma en óxidos e hidróxidos más estables que permiten la reacción con el ácido carbónico [CO_3H_2].



En el caso de que no haya cloruros en el hormigón, la disolución de poro tras la carbonatación se considera que es agua pura. Por tanto, una vez carbonatado, el acero en el hormigón se corroe como si estuviera en contacto con agua, en una disolución. En este punto, y una vez disuelta la capa pasiva, como se ha descrito anteriormente, el hierro tiende a oxidarse a especies termodinámicamente más estables^{50,51}.

1.4.1.1. Avance del frente de carbonatación

La carbonatación del hormigón propicia la reducción u obstrucción de la red porosa, por lo que la velocidad de avance del frente de carbonatación se reduce con el tiempo. Esta velocidad de penetración se puede definir como⁴⁰:

$$d = K \cdot t^{\frac{1}{n}} \quad 1.41$$

donde (d) es la profundidad de carbonatación (en mm) y (t) es el tiempo en años. El coeficiente de carbonatación K (mm/año^{1/2}) sirve como referencia de la velocidad de penetración de la carbonatación para un hormigón y unas condiciones ambientales determinadas.

Normalmente, el coeficiente (n) de la Ecuación 1.41 se considera 2, por lo que la tendencia de avance del frente de carbonatación es parabólica (en función de la raíz del tiempo). Sin embargo, muchos autores defienden que, en el caso de hormigones con muy baja porosidad, el coeficiente (n) es mayor de 2, por lo que la tendencia parabólica cambia, y la carbonatación con el paso del tiempo tiende a ser despreciable. Sin embargo, y a nivel general, se utiliza el coeficiente $n=2$ ⁵². En la Figura 1.12 se muestra gráficamente como

la velocidad de penetración se reduce con el tiempo siguiendo la fórmula expuesta anteriormente.

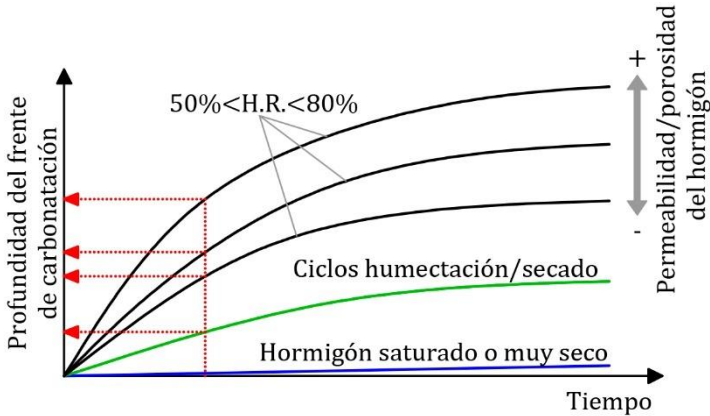


Figura 1.12- Frente de avance de la carbonatación respecto al tiempo. Elaboración propia.

1.4.1.2. Factores que influyen en la carbonatación

En la Figura 1.12 ya se han presentado algunos de los factores que pueden afectar a la velocidad de carbonatación. Estos se pueden dividir entre externos o medioambientales (temperatura o humedad) o internos o relacionados con el hormigón (composición o permeabilidad)⁸.

La difusión del dióxido de carbono en el aire es 10 veces más elevada que en el agua, por lo que en el caso de que el hormigón se encuentre totalmente saturado, la difusión será más lenta o incluso despreciable. Por el contrario, si el hormigón se encuentra totalmente seco y la cantidad de agua es insuficiente, la formación inicial (Ecuación 1.34) del ácido carbónico se demorará en producirse y la carbonatación será mucho más lenta⁴⁰. Muchos autores han centrado sus esfuerzos en analizar la carbonatación en diferentes condiciones, y coinciden en que el umbral crítico que favorece la carbonatación oscila entre un 60 y 70% de humedad relativa⁵³⁻⁵⁵.

La velocidad de carbonatación también puede verse afectada por la existencia de ciclos humectación-secado. Este efecto demora la carbonatación debido a los cambios de humedad que se producen. Aunque la humedad juega el papel más importante, la temperatura también puede afectar a la velocidad de carbonatación. Un aumento de esta incrementará la velocidad del proceso⁴⁰.

Ya se citó anteriormente que la concentración de CO_2 en la atmósfera es del 0,03%⁸. El aumento de esta concentración también acelerará el proceso de carbonatación. Normalmente, para ensayos de carbonatación acelerada se emplean porcentajes de en torno al 3% de CO_2 . Según diferentes estudios, una semana de exposición en estas condiciones (3-5%) se asemeja a 1 año en condiciones normales⁵⁶. Algunos investigadores han probado también que carbonataciones aceleradas, por encima del 10%, generan cambios en la porosidad diferentes a los que se producirían en una exposición natural⁵⁶. Aun así, este aspecto es todavía un tema controvertido porque otros estudios han probado que, con concentraciones del 100% de CO_2 , la microestructura del hormigón no difiere de una carbonatación en condiciones naturales^{57,58}.

Otro de los factores que juega un papel clave en la carbonatación es el hormigón, sobre el que el proyectista sí que puede intervenir. Un aumento de la relación agua/cemento, o la disminución de la cantidad de cemento empleada por metro cúbico aumenta la porosidad del hormigón resultante^{59,60}. Un aumento de esta red porosa termina generando un incremento de la velocidad de avance del frente de carbonatación, ya que el dióxido de carbono tendrá una mayor facilidad de penetración⁶¹.

En este aspecto, también cabe destacar el papel que pueden tener adiciones puzolánicas o escorias, que disminuyen la cantidad de hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$] de la matriz y, por tanto, aceleran los procesos de carbonatación. Sin embargo, si el curado y la hidratación de estas pastas se realiza adecuadamente se pueden generar estructuras mucho menos porosas y ralentizar la

carbonatación^{56,62}. La presencia de humo de sílice en la composición del hormigón también puede jugar un papel clave^{59,63}. El resultado de dosificaciones con esta adición genera hormigones de alta resistencia, pero también baja porosidad, conduciendo a obtener pastas donde la carbonatación puede llegar a ser prácticamente inexistente⁸.

En la Figura 1.13 se muestra un ejemplo del avance del frente de carbonatación en una estructura real, donde se puede apreciar como la pérdida de la capa pasiva se produce de manera generalizada. En la Figura 1.14 se muestra un ejemplo de corrosión generalizada de una armadura.

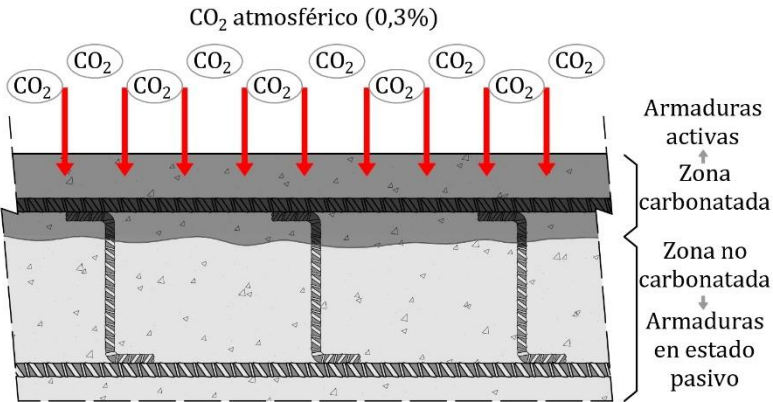


Figura 1. 13- Ejemplo de despasivación generalizada por avance del frente de carbonatación en viga. Elaboración propia.



Figura 1. 14- Armadura afectada por una corrosión generalizada. Elaboración propia.

1.4.2. Corrosión inducida por cloruros

A diferencia de la despasivación generalizada producida por la carbonatación, la presencia de cloruros a la profundidad de las armaduras genera la despasivación local o por picaduras. Sin embargo, lo primero que se debe conocer es de dónde provienen los cloruros que se encuentran en el hormigón:

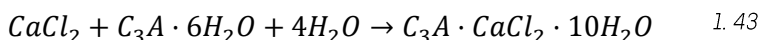
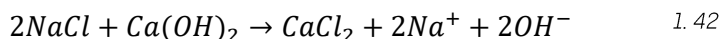
- introducción de cloruros durante el amasado al utilizar componentes contaminados con cloruros (Cl^-) como agua o áridos. También es posible que se incluyan cloruros en el amasado por utilizar compuestos acelerantes de fraguado cloruro cálcico ($CaCl_2$) incorporado^{4,64};
- penetración por difusión de los cloruros presentes en determinados ambientes, como medios marinos, zonas de uso de sales de deshielo o por el contacto con aguas subterráneas que contienen sales⁶⁵.

Una vez los cloruros comienzan a penetrar en la matriz cementante o están dentro de la misma, el contenido total de cloruros (Cl^- totales) se divide en cloruros libres (Cl^- libres) y cloruros retenidos porque reaccionan con los diferentes componentes de la pasta cementante (Cl^- ligados o combinados).

1.4.2.1. Cloruros ligados

Los cloruros ligados o combinados son aquellos que se encuentran físicamente absorbidos en las paredes de los poros como paso previo a una reacción química posterior. También pueden encontrarse químicamente fijados debido a la reacción con diferentes compuestos del cemento⁶⁶.

En primer lugar, los cloruros que se introducen durante el amasado reaccionan químicamente tras su adsorción.



De esta forma, los cloruros (Cl^-) quedan incorporados en el compuesto denominado monocloroaluminato o sal de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$)⁶⁶.

Sin embargo, esta fijación química es irreversible únicamente para una pequeña parte de los cloruros enlazados. La gran parte de los cloruros únicamente quedan absorbidos en la estructura de la sal de Friedel. Además, otra fracción de los cloruros pueden quedar absorbidos en el gel de silicato de calcio hidratado (CSH). Este gel, al tener una forma coloidal y una superficie importante permite absorber una gran cantidad de cloruros⁶⁶⁻⁷¹.

1.4.2.2. Liberación de cloruros

Aunque pueda parecer beneficioso tener una cantidad de cloruros que quedan adsorbidos en la pasta cementante, a largo plazo supone un inconveniente debido a que se genera un almacenamiento o reserva del ion (Cl^-) en una sal que, para períodos prologados, es inestable³⁵.

Esta inestabilidad se debe a la presencia de sulfatos, que pueden generar enlaces más fuertes con los aluminatos, desplazando los cloruros de nuevo a la disolución de poro. Además, en el caso de producirse la carbonatación del hormigón, el descenso de aniones (OH^-) produciría que los cloruros también volvieran a la disolución de poro^{66,69,71}.

Esto ha llevado a que, con la evolución de las normativas, el contenido de cloruros en el amasado se haya limitado. Aunque es un aspecto difícil de cuantificar, porque entran en juego muchas variables, la EHE-08³⁵ limita la presencia del ion cloruro en el amasado a un 0,4% del peso de cemento en hormigón armado y a 0,2% en hormigón pretensado. Además, se limita el contenido de cloruros solubles en agua presentes en los áridos a un 0,03% de la masa del árido incluido en el amasado para hormigón pretensado y, 0,05% para el resto de casos³⁵.

1.4.2.3. Cloruros libres

Los cloruros libres son los restantes iones que quedan disueltos en la disolución de poro y que provienen, bien de la liberación de cloruros enlazados, o del exterior, del ambiente donde se encuentran situadas las estructuras de hormigón armado. Estos iones son los que realmente preocupan a la hora de analizar la corrosión por cloruros y la durabilidad de las estructuras.

El umbral crítico a partir del que un contenido de cloruros libres elevado genera la despasivación local de las armaduras es un valor difícil de definir, ya que no existe un consenso claro en bibliografía sobre este parámetro. Normalmente, el valor de contenido crítico de cloruros (C_{crit}) se presenta respecto al peso total de cemento. Existen numerosos estudios que han tratado de identificar el valor de C_{crit} para el que se produce la despasivación de las armaduras, pero, tal y como se muestra en la Tabla 1.2, el amplio abanico de valores propuesto impide definirlo con claridad. La normativa española [EHE-08⁷²] establece un valor máximo de 0,6% respecto peso de cemento como Estado Límite para el análisis de la corrosión en armaduras pasivas en hormigón. En caso de estructuras con armaduras activas, es decir, pretensadas, este valor es inferior, del 0,3%.

El motivo para expresar el C_{crit} respecto al peso de cemento se debe a que es relativamente sencillo su cálculo, ya que el porcentaje obtenido se relaciona con el contenido de cemento utilizado en el amasado. Sin embargo, otros autores optan por indicar el C_{crit} respecto a la cantidad de hidróxidos: Cl^- / OH^- . Algunos de estos autores afirman que esta forma es mucho más precisa a la hora de expresar el contenido de cloruros existente. Los resultados presentados sitúan el C_{crit} en torno a un 0,6% Cl^- / OH^- ¹²³. No obstante, también existe una falta de consenso similar a la descrita para los resultados representados respecto a peso de cemento^{85,124}.

Tabla 1. 2- Comparativa de valores del contenido crítico C_{crit} [% respecto al peso de cemento] existente en bibliografía. Parte 1. Elaboración propia.

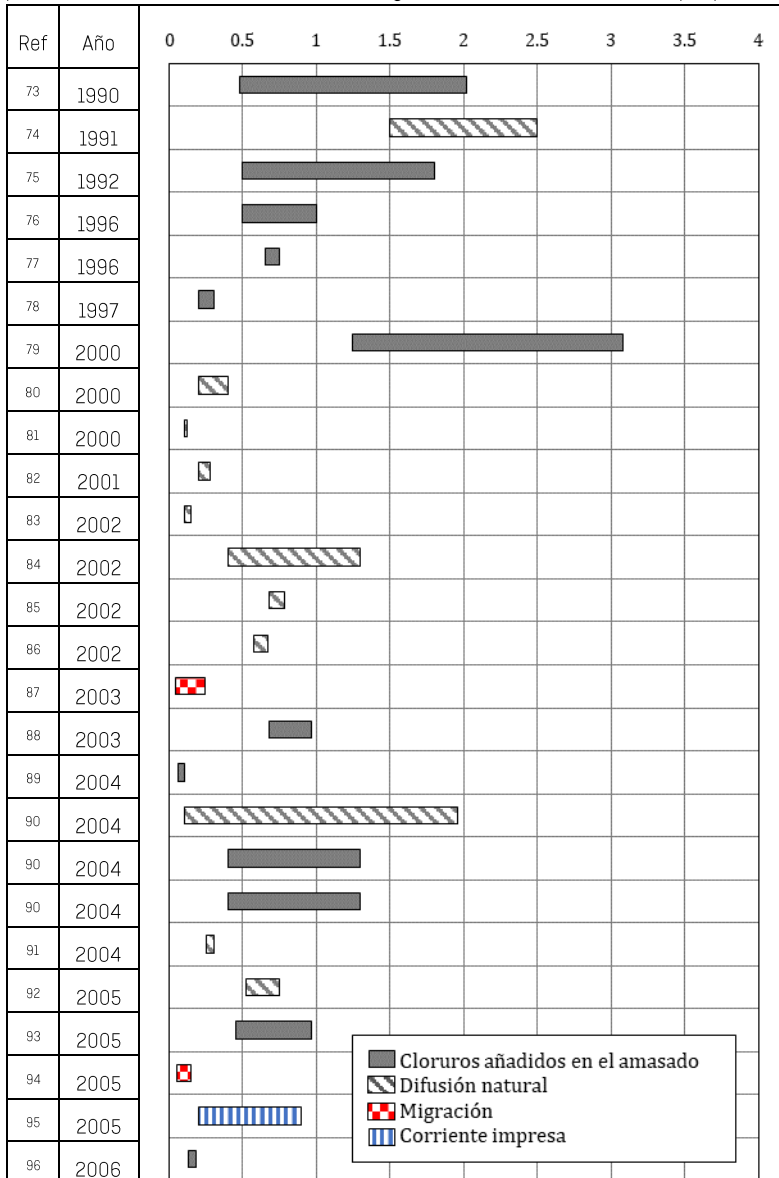
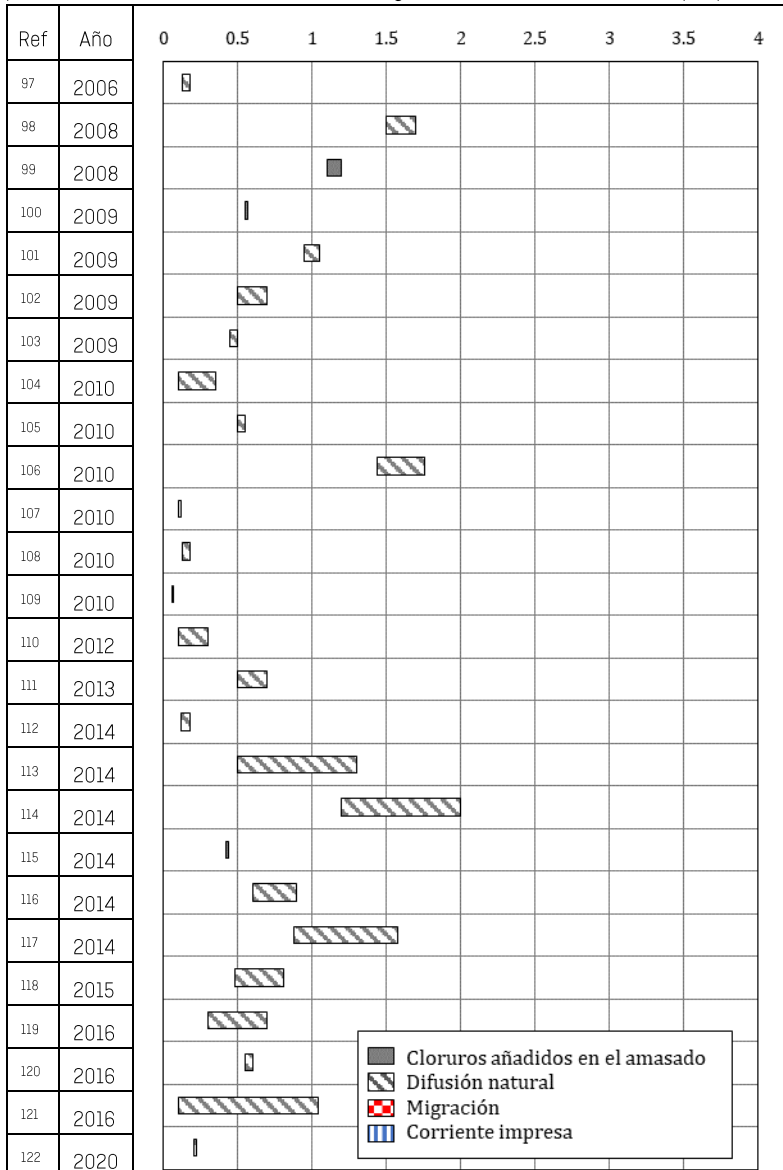


Tabla 1.2- Comparativa de valores del contenido crítico C_{crit} [% respecto al peso de cemento] existente en bibliografía. Parte 2. Elaboración propia.



1.4.2.4. Difusión de cloruros

El movimiento de los cloruros desde el exterior hacia la zona interna, donde se encuentran las armaduras, se produce principalmente por medio de la difusión, aunque también puede producirse por presión hidráulica y absorción por capilaridad. El proceso de difusión no es más que una transferencia de masa (en este caso el ion cloruro) de una zona a otra debido a la existencia de un gradiente de concentración. Bajo condiciones estacionarias (flujo unidireccional y constante), la difusión se rige por la primera Ley de Fick*⁸. Estas condiciones se pueden simular en laboratorio, tal y como indican algunas normas¹²⁵, para el análisis de este parámetro, y sirven para comparar características de distintos hormigones con respecto a la difusión de los cloruros. Sin embargo, estos ensayos requieren de largos periodos de exposición, sobre todo cuando se trata de hormigones de alta durabilidad. Además, no representan realmente las condiciones normales de exposición de una estructura.

En las estructuras reales el flujo depende del tiempo y, además, existe una variación de contenido de cloruros respecto a la profundidad (mayor concentración cerca de la superficie y que disminuye conforme se penetra en el material). Esta difusión se puede modelizar y obedece a la segunda Ley de Fick**.

* La primera ley de Fick se define por la ecuación:

$$F = -D \frac{dC}{dx}$$

donde F es el flujo (kg/m²s), C es la concentración de las especies que difunden presentes a una distancia x de la superficie. El coeficiente de difusión D en m²s depende de las especies que difunden, las características del hormigón y las condiciones medioambientales.

** La segunda Ley de Fick se define por la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Esta ecuación se emplea normalmente integrada, asumiendo que C es la concentración del ion que difunde, en la superficie, y que se asume como constante en el tiempo, denominado C_s , por tanto [$C = C_s$, para $x = 0$ y cualquier t]. El coeficiente D , de difusión en m²s no varía con el tiempo ni con la profundidad, es

Esta modelización emplea la función error e introduce el coeficiente D_{nss} o difusión en estado no estacionario, que se emplea para tener en cuenta las posibilidades de enlace químico de los iones o los procesos de adsorción. Se trata de una formulación mucho más compleja pero que permite acometer estudios sobre muestras de hormigón mucho más precisas. La mayoría de normas de ensayo¹²⁶⁻¹³⁰ emplean esta segunda ley de la difusión de Fick.

La difusión del ion cloro a través del hormigón es un campo de investigación mucho más extenso que lo resumido en este apartado. Los últimos trabajos realizados se han centrado en analizar con más detenimiento estos procesos de difusión e identificar la influencia del contenido superficial (C_s), o concretar con mayor precisión el valor real del contenido C_{crit} a partir del que se despasivan las armaduras¹³¹⁻¹³⁵.

1.4.2.5. Despasivación de las armaduras por cloruros

A diferencia de la despasivación por carbonatación, que se produce de manera uniforme, la despasivación a causa de los cloruros se produce en forma de picaduras. Cuando en un punto de la superficie de las armaduras se supera un contenido crítico (C_{crit}), la capa pasiva se desestabiliza puntualmente, lo que genera pequeños ánodos, donde se produce la corrosión, apoyados por una gran superficie catódica (el entorno de la picadura) que se mantiene en estado pasivo (Figura 1.15).

decir, es homogéneo y no tiene cloruros en el momento inicial ($C = 0$ para $x > 0$ y $t = 0$). Por tanto, la ecuación resultante operando la ecuación anterior es:

$$\frac{C(x, t)}{C_s} = 1 - \operatorname{erf}_a \cdot \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{nss}t}} \right)$$

donde:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-t^2} dt$$

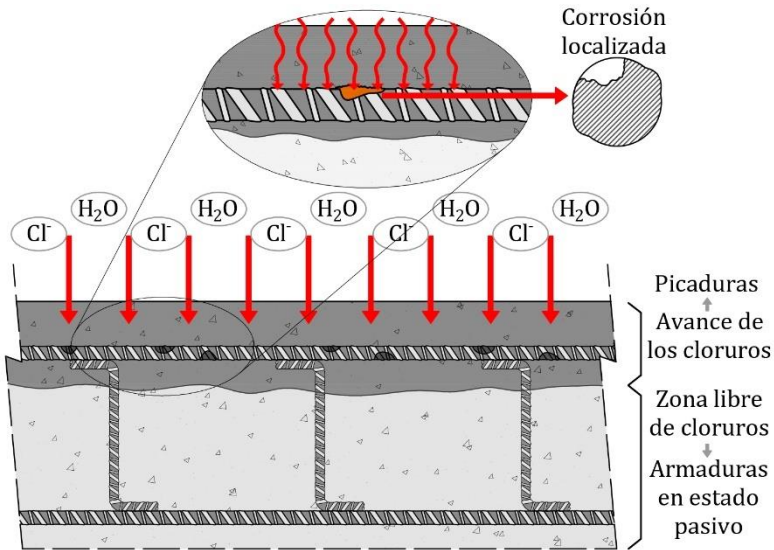
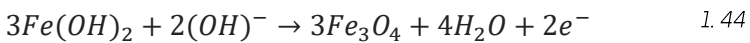


Figura 1. 15- Ejemplo de despasivación puntual por picaduras y detalle Adaptación³².

El proceso que desemboca en la corrosión por picaduras se divide en distintas fases:

- creación inicial de la capa pasiva formada por óxidos. Tal como se describió en la Ecuación 1.32, el principal componente de esta capa era la magnetita (Fe_3O_4):

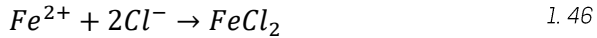


Este compuesto se origina gracias a la formación del hidróxido de hierro ($Fe(OH)_2$) por la propia oxidación inicial del metal (Fe^{2+}):

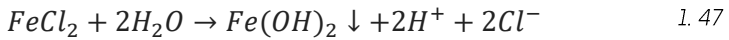


- esta actividad iónica descrita para la formación de la capa pasiva (Ecuación 1.45) favorece la adsorción de los cloruros que han podido penetrar a través de la matriz cementante. Sin embargo, debido a la heterogeneidad del hormigón, los

cloruros alcanzan las armaduras únicamente en puntos concretos, donde se produce una progresiva acumulación del ion. En el momento se alcanza un valor crítico (C_{crit}), los cloruros desplazan los hidroxilos o aniones (OH^-) y se generan complejos solubles de cloruro de hierro ($FeCl_2$)^{136,137}:



- estos complejos solubles que se originan difunden hacia zonas con un pH más elevado, donde precipitan formando hidróxido de hierro ($Fe(OH)_2$) debido a su baja solubilidad¹³⁸.



- esta última reacción libera de nuevo cloruros, que quedan disponibles para seguir generando daño en el entorno de la picadura y reiniciando el proceso a partir de la reacción descrita en la Ecuación 1.46. Muchos autores han definido esta reacción como autocatalítica¹³⁹, ya que los productos generados por la reacción son los catalizadores (precursores) para que se produzca de nuevo una misma reacción. Todo este proceso se describe gráficamente en la Figura 1.16.

Debido a que en el interior de la picadura se genera una acumulación de óxido de hierro (Fe^{2+}), la atracción de cloruros a esa zona incrementa. Si la agresividad de la disolución de poro en el entorno de la picadura continua, esta alcanzará una fase de crecimiento estable y el daño por este efecto se volverá importante debido a una pérdida de sección muy localizada³⁵. En el caso de que los iones (OH^-) fueran los que accedieran al interior de la picadura, se generaría de nuevo un incremento del pH del entorno y la regeneración de la capa pasiva. Esto sucede tras reparaciones en las que se retira el recubrimiento contaminado con cloruros y se limpian las armaduras¹⁴⁰⁻¹⁴². Sin embargo, el daño por picadura, y la pérdida de capacidad mecánica y sección efectiva de la barra es irreparable. En la Figura 1.17 se muestran algunos ejemplos de armaduras dañadas por procesos de corrosión por picaduras.

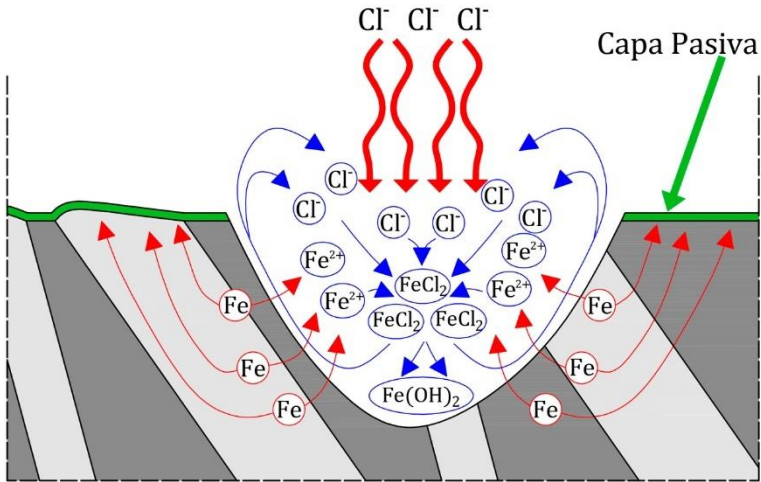


Figura 1. 16- Crecimiento de una picadura. Elaboración propia.



Figura 1. 17- Detalle de varias armaduras con daños por picaduras. Elaboración propia.

1.4.2.6. Influencia de la composición y el ambiente

La inclusión en la dosificación de adiciones minerales como escorias, cenizas o puzolanas puede mejorar el comportamiento del hormigón frente a la penetración del ion cloro. Por un lado, la inclusión de puzolanas reduce el pH de la disolución de poro, reduciendo la capacidad de fijación y reserva de cloruros¹⁴³. Las adiciones minerales, como el humo de sílice también conducen a una reducción del pH, por lo que el contenido admisible de cloruros a nivel de la armadura es más bajo. Sin embargo, estas adiciones también tienen la capacidad de reducir considerablemente el

coeficiente de difusión de los cloruros a través del hormigón debido a la formación de una red porosa más pequeña y con menor interconexión entre poros⁸.

Igual que se indicó en el apartado referente a la carbonatación del hormigón, la relación agua/cemento también juega un papel clave. Esto se debe a que una mayor cantidad de agua en el amasado repercute en un incremento en la porosidad de la matriz cementante y, por tanto, un aumento en la difusión de cloruros hacia el interior de los elementos estructurales. En el siguiente capítulo, a través del estudio de la resistencia a la penetración de los cloruros y el análisis de parámetros como la porosidad accesible al agua o la permeabilidad al gas de diferentes hormigones, se demostrarán estas afirmaciones.

Respecto a la influencia del medio, los cloruros, tal y como se ha visto en las reacciones químicas enunciadas anteriormente, requieren en esencia de la presencia de agua. En hormigones secos la difusión es inexistente, sin embargo, el grado de difusión aumenta con el grado de saturación del hormigón¹⁴⁴.

En piezas sometidas a ciclos de humedad-sequedad la difusión es mucho más importante, en gran medida, gracias a la capacidad de absorción capilar. También se ve favorecida la difusión en ciclos de cambio de estado líquido-vapor, donde la permeabilidad y porosidad del hormigón, junto con la temperatura y la duración de estos ciclos juega un papel clave. Estas condiciones de exposición, consideradas las más desfavorables, se encuentran sobre todo en piezas parcialmente sumergidas en agua de mar, sobre todo a la altura del nivel del agua, donde existen periodos de mojado-secado o zonas de salpicaduras. Otro de los ambientes con similares características son las zonas donde se emplean sales para el deshielo. Largos periodos de secado-humedad, cambios de temperatura, y la presencia de cloruros constantemente, terminan generando un incremento en la velocidad de difusión a través de la matriz cementante⁸.

1.5. Estimación de la vida útil

La vida útil de una estructura hace referencia al periodo de tiempo durante que una estructura mantiene su aptitud para el servicio y conserva todas sus características de funcionalidad, capacidad portante y aspecto estético con un nivel de seguridad suficiente. Uno de los primeros investigadores que comenzó a estudiar la vida útil de las estructuras de hormigón armado en función del fenómeno de la corrosión fue el investigador sueco Kyösti Tuutti.

1.5.1. Diagrama de Tuutti

En 1982, Tuutti¹⁴⁵ definió el modelo básico de vida útil de las estructuras de hormigón armado relacionado con la corrosión de las armaduras. Siguiendo el razonamiento enunciado en los apartados anteriores, este autor dividió el modelo en dos etapas básicas, tal y como se muestra en la Figura 1.18.

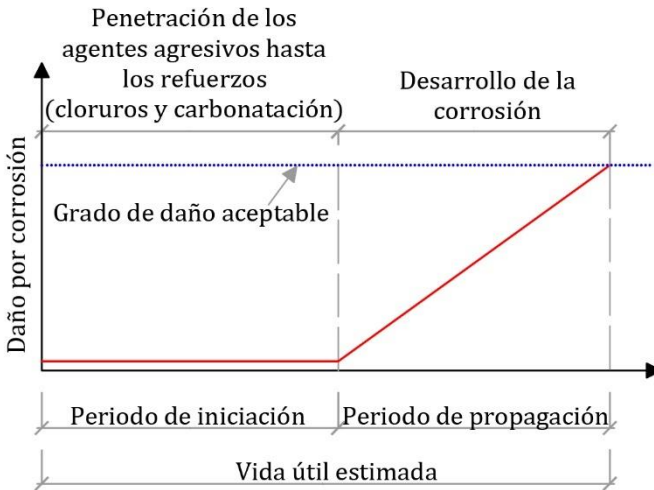


Figura 1.18- Diagrama de Tuutti. Adaptación¹⁴⁵.

La respuesta de las estructuras de hormigón armado frente a la corrosión se divide en dos etapas, un primer periodo de iniciación, y un segundo periodo, de propagación:

- la iniciación [t_1] corresponde al periodo de tiempo que tiene que ver con la penetración de los agentes agresivos a través de la matriz cementante y la posterior desestabilización de la capa pasiva generada inicialmente sobre las armaduras;
- la segunda etapa, de propagación [t_2], se inicia cuando finaliza la despasivación de la armadura. A partir de este momento, la corrosión se regula según las condiciones ambientales y propias del hormigón, y el daño por este fenómeno se incrementa de manera progresiva.

Según Tuutti, en esta segunda etapa comienza la pérdida de capacidad resistente de la estructura. La corrosión genera una pérdida de sección de la armadura, menor capacidad mecánica, menor ductilidad del metal y pérdida de adherencia entre acero y hormigón. Los óxidos generados son más voluminosos que el acero original, dando lugar a unas presiones radiales que generan tracciones en el hormigón circundante y fisuran el recubrimiento, pudiendo incluso producir su desprendimiento. Este periodo finaliza cuando la estructura pierde totalmente su capacidad y aptitud para el servicio³⁵.

A pesar de que el modelo de Tuutti está aceptado universalmente como guía para comprender el estado de una estructura respecto al fenómeno de la corrosión, con el paso de los años, diferentes estudios han planteado modificaciones. La más importante de ellas corresponde al periodo de propagación. Aunque el diagrama original es una simplificación, este periodo se define como una relación lineal entre el paso del tiempo y el incremento del daño por corrosión. Sin embargo, son muchos los autores^{40,145} que han definido en sus estudios este periodo como un proceso de 4 etapas, tal y como se define en la Figura 1.19¹⁴⁵.

En este caso, en el periodo de propagación se definen cuatro pendientes claramente diferenciadas:

- tramo 1, corresponde al inicio de la corrosión una vez la armadura ha sido despasivada. Este tramo se caracteriza por

un incremento del daño por corrosión con el paso del tiempo solo si se dan las condiciones idóneas de presencia de humedad y oxígeno. Durante esta etapa el óxido comienza a acumularse en la superficie que se corroee;

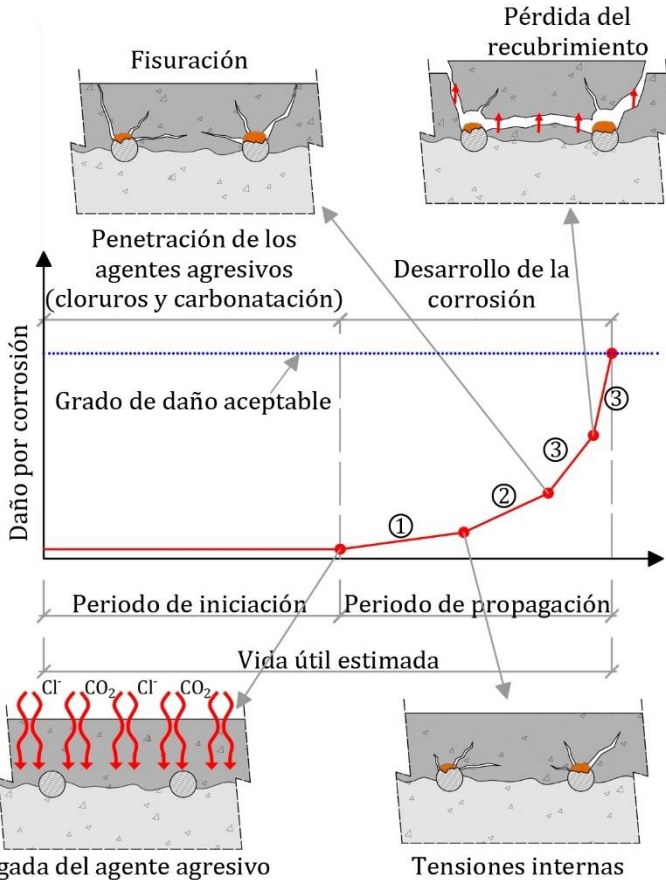


Figura 1. 19- Diagrama de Tuutti con una descripción más detallada del periodo de propagación. Adaptación¹⁴⁵.

- tramo 2, la presencia de humedad y la disponibilidad de oxígeno favorecen las condiciones para el desarrollo de la

corrosión. El óxido de hierro se acumula en la superficie del metal y genera tensiones internas en el recubrimiento;

- tramo 3, la continua acumulación de óxidos incrementa las tensiones internas en el recubrimiento y se producen fisuras. Estos daños en el hormigón aceleran los procesos de corrosión (mayor facilidad de acceso de agentes agresivos y mayor exposición de las armaduras al ambiente), por lo que la velocidad de daño por este fenómeno se acelera. Esto se traduce en un cambio de pendiente que distingue las diferentes etapas;
- tramo 4, una vez fisurada la estructura, los procesos de corrosión se aceleran y la acumulación de óxidos continuada ocasiona el desprendimiento de parte del recubrimiento, ya debilitado por la presencia de fisuras. Una vez ocurre este hecho, denominado "*spalling*", la armadura queda totalmente expuesta a la atmósfera y la velocidad de corrosión vuelve a acelerarse. Esto se traduce en un nuevo cambio de pendiente. A partir del inicio de este periodo, la estructura reduce de manera acelerada su capacidad portante hasta rebasar el grado de daño aceptable para su aptitud al servicio.

Este planteamiento ha sido empleado por muchos autores, aunque con diferente terminología, como la "*Japan Society of Civil Engineers*"^{146,147}, que define los diferentes procesos en 4 estados, incubación, propagación, aceleración y deterioro.

Otros autores han centrado sus esfuerzos en el análisis del periodo de iniciación³⁵. Tanto en el mostrado anteriormente (Figura 1.19), como en el ejemplo primero expuesto por Tuutti (Figura 1.18), el periodo de iniciación se define como una recta horizontal, en la que, con el paso del tiempo, el daño por corrosión es nulo. En anteriores trabajos se ha demostrado que esta afirmación no es del todo real, sino que el daño es mínimo, pero no despreciable, por lo que esta línea presenta una ligera pendiente que denota la acumulación de un daño^{148,149}. Esta afirmación también quedará demostrada en los

diferentes casos prácticos que se desarrollan los siguientes capítulos de este trabajo.

Otra línea de investigación que ha suscitado el interés de muchos investigadores es la influencia de la aparición de fisuras durante el periodo de iniciación. Estas fisuras aparecen debido a las condiciones de servicio (sobrecargas o daños mecánicos) o por un curado deficiente. No están originadas por la corrosión. Estos desperfectos ocasionan un incremento en la velocidad de penetración de agentes agresivos, por lo que se produce un escalón de daño durante el periodo de iniciación. Como consecuencia de todo ello, el tiempo transcurrido hasta la despasivación de las armaduras se reduce y, por tanto, la vida útil de la estructura también (Figura 1.20). Este caso también fue enunciado por Tuutti en sus investigaciones¹⁴⁵, aunque en los últimos años son muchos los autores que han realizado investigaciones en esta línea y su influencia en hormigones de muy alta resistencia¹⁵⁰.

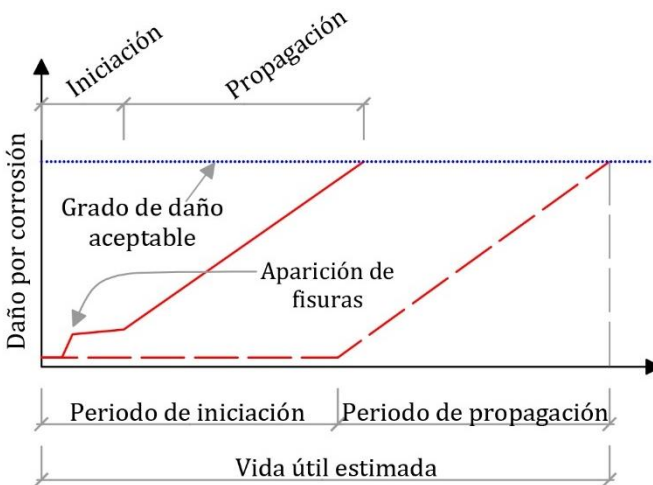


Figura 1. 20- Modelo de vida útil de una estructura en la que aparecen fisuras durante el periodo de iniciación. Adaptación³².

1.6. Formas de corrosión

En el inicio del capítulo se demostró que el fenómeno de la corrosión estaba formado por una doble reacción “*redox*” (reducción-oxidación), haciendo necesario que se produzcan las dos reacciones para que este proceso se desarrolle. En función de donde se localicen o la distancia que separe las dos regiones donde se producen las reacciones, zonas anódicas y catódicas, es posible establecer el mecanismo o forma de corrosión que se desarrolla^{35,151,152}. Existen dos configuraciones que definen la forma de la corrosión en el hormigón armado: macroceldas y microceldas.

1.6.1. Microceldas

La corrosión por micropilas o microceldas se produce a causa de las heterogeneidades en la composición del metal a nivel microscópico. Las armaduras están compuestas por un metal que presenta heterogeneidades, donde cada una de ellas tiene su propia energía libre de Gibbs. Como se describió mediante la Pila de Volta, esto genera diferencias de potencial y pequeñas corrientes de corrosión a nivel micro. Sin embargo, es muy complicado distinguirlas ya que se encuentran distribuidas aleatoriamente a lo largo de la superficie.

Las heterogeneidades, solo apreciables a nivel microscópico, se originan debido a la convivencia de colonias de perlita y ferrita junto con bordes de grano e inclusiones intermetálicas, tal y como se recoge a nivel esquemático en la Figura 1.21¹⁵².

Las corrientes de microcelda aparecen tanto en las regiones anódicas, bajo fenómenos de corrosión activa, como en las zonas todavía en estado pasivo. En este último caso, la intensidad de estos procesos se puede considerar despreciable¹⁵². En el caso de las zonas con una corrosión uniforme, como las armaduras afectadas por la carbonatación, estas corrientes se distribuyen de manera aleatoria a lo largo de su superficie (Figura 1.22a)^{153,154}. En las regiones afectadas por la presencia de cloruros, como las picaduras,

algunos autores han planteado que esta región se comporta como un ánodo puro. Sin embargo, numerosos estudios han refutado esto, demostrando que la picadura no es un ánodo ideal, ya que sí que aparecen fenómenos de microcelda de baja intensidad en el interior de la picadura [Figuras 1.22b y 1.23]¹⁵³⁻¹⁵⁵.

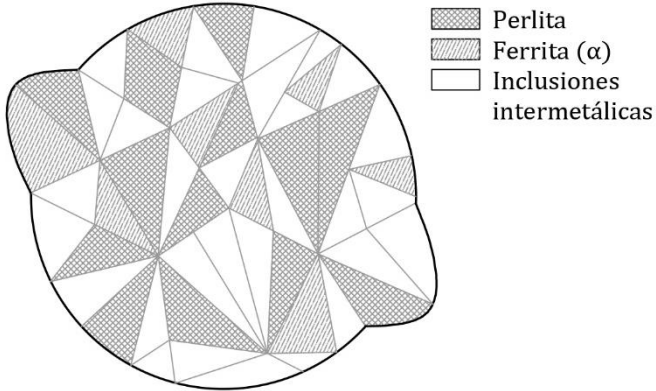


Figura 1. 21- Esquema de la composición microscópica de la sección de una armadura. Adaptación¹⁵².

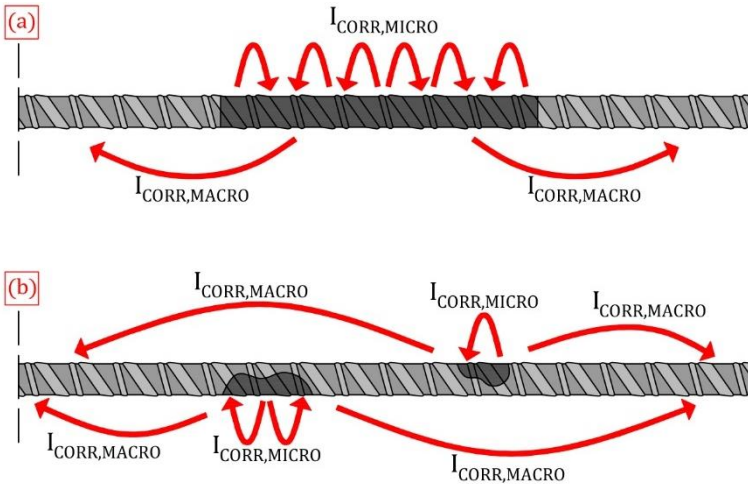


Figura 1. 22- Esquema de microceldas en situaciones de [a] corrosión por carbonatación y [b] por picaduras Elaboración propia.

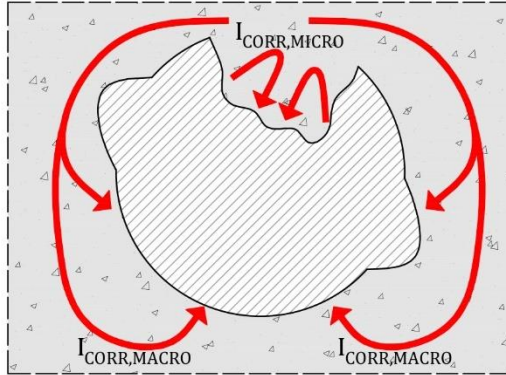


Figura 1. 23- Esquema de microcelda y macrocelda en el entorno de una picadura. Adaptación¹⁵⁴.

1.6.2. Macroceldas

En las macroceldas, tal y como se ha podido apreciar en las figuras del apartado anterior, los procesos anódicos y catódicos tienen lugar en distintas regiones de la armadura (Figura 1.24).

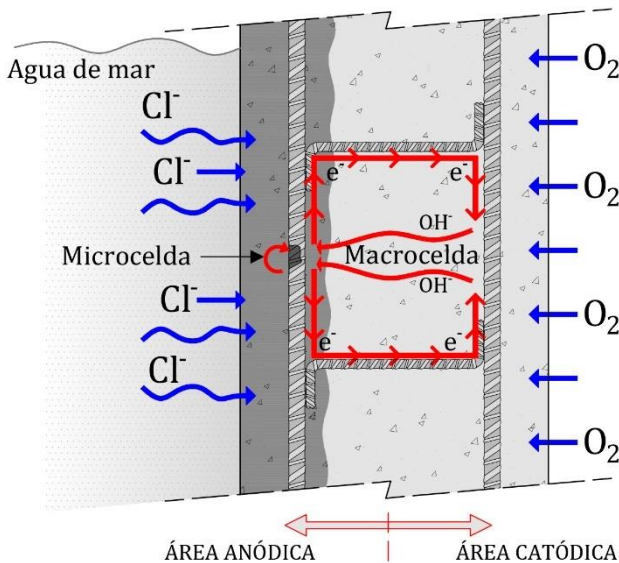


Figura 1. 24- Macrocela de corrosión. Elaboración propia.

Tanto en los procesos de corrosión como consecuencia de la carbonatación del hormigón, como por la formación de picaduras (Figura 1.24) se generan procesos de macrocelda entre las regiones anódicas y catódicas. Debido a que las macroceldas son uno de los temas principales de esta tesis doctoral, se analizarán y detallarán de una manera más amplia en el Capítulo 4.

1.7. Consecuencias de la corrosión

Las consecuencias de los procesos de corrosión en las estructuras de hormigón armado se pueden manifestar en una triple vertiente: sobre las propias armaduras, reduciendo su sección, su capacidad mecánica y su ductilidad, sobre el hormigón, provocando su fisuración y desprendimiento, y sobre la adherencia entre ambos materiales (Figura 1.25). En los siguientes apartados se detallan esquemáticamente los rasgos más característicos de cada una de estas consecuencias.

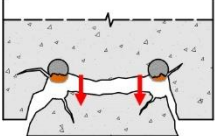
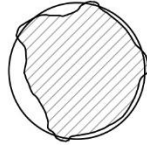
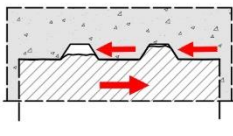
Consecuencias de la corrosión de los refuerzos en las estructuras de hormigón armado		
Efectos sobre el hormigón	Efectos sobre las armaduras	Influencia sobre la adherencia
-Fisuras -Pérdida del recubrimiento -Merma de la capacidad mecánica de los elementos de hormigón armado 	-Menor sección efectiva -Rotura frágil 	-Pérdida de adherencia -Menor capacidad mecánica de los elementos de hormigón armado 

Figura 1. 25- Consecuencias de la corrosión en las estructuras de hormigón armado. Adaptación⁴⁰.

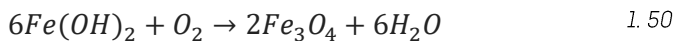
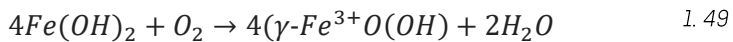
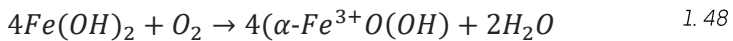
1.7.1.1. Efectos sobre el hormigón

La reacción de oxidación se produce para satisfacer la demanda de electrones que genera la reacción de reducción en la zona con un

comportamiento catódico. Esta oxidación genera que el hierro de las armaduras (Fe^0) se oxide a Fe^{+2} (óxido de hierro). Sin embargo, no es el único óxido que se puede formar, sino que como se adelantó al principio de este capítulo, también aparece el óxido Fe^{+3} si la corrosión persiste o incluso hidróxidos [$Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$] si se dan las condiciones de humedad y disponibilidad de oxígeno oportunas¹⁵⁶. El principal problema que genera la corrosión sobre el hormigón es que estos nuevos productos originados presentan un volumen mayor al del compuesto original^{18,32,35,40,157}.

Todos estos óxidos e hidróxidos que se forman durante el fenómeno de la corrosión precipitan y se van acumulando en los poros y espacios adyacentes a la región donde se produce la corrosión, en la interfaz entre acero y hormigón.

El conjunto de óxidos e hidróxidos que se genera se denomina "herrumbre", un gel de tono rojizo-amarronado. Los principales componentes de este producto son la goetita, lepidocrocita (Ecuaciones 1.48 y 1.49 respectivamente) y la magnetita (Ecuación 1.50)^{158,159}, que reaccionan con los hidróxidos [$Fe(OH)_2$] originados en las regiones anódicas y se acumulan en estas zonas.



El volumen final de estos productos es de entre dos y seis veces más grande que el correspondiente al metal base⁸ (Figura 1.26).

La acumulación de estos productos puede llegar a generar la migración de la herrumbre hasta la superficie del hormigón si la porosidad es alta (Figura 1.27). En el caso de no alcanzar la superficie, la herrumbre genera tensiones internas que propician la aparición de fisuras en el recubrimiento. Este proceso termina con la pérdida del propio recubrimiento, fenómeno conocido como "spalling"¹⁶⁰. Estos defectos generan un daño estético evidente, pero

también contribuyen a la pérdida de estanqueidad del material. Las fisuras suponen grandes vías de entrada de más agentes agresivos. A todo ello hay que sumar la evidente pérdida de capacidad mecánica de los elementos que presentan fisuras y pérdida parcial del recubrimiento⁸.

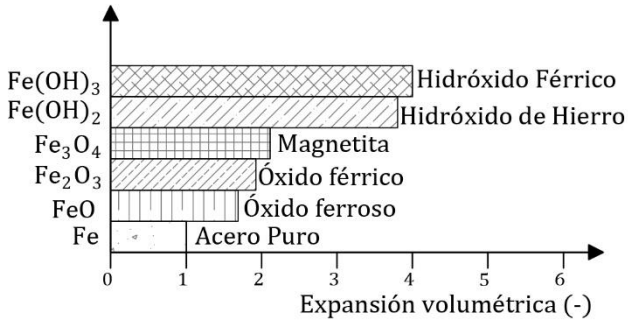


Figura 1. 26- Productos originados por la corrosión. Adaptación¹³⁸.

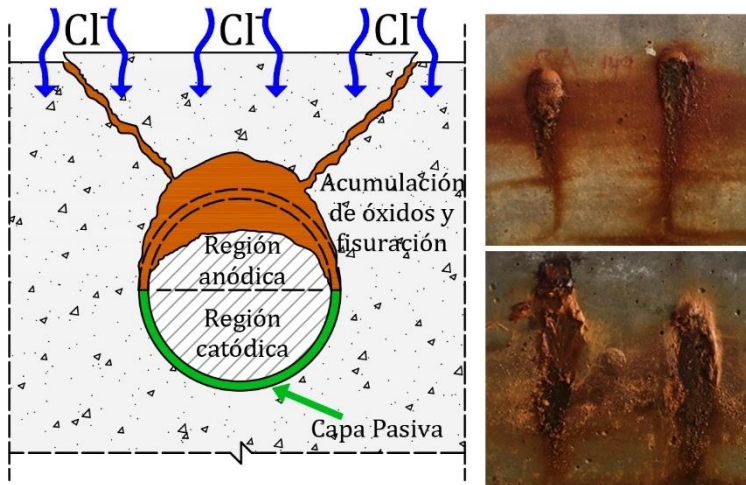


Figura 1. 27- Acumulación de productos de la corrosión y aparición de fisuras en los elementos de hormigón armado. Ejemplos de manchas de óxido a causa de la corrosión. Elaboración propia.

1.7.1.2. Efectos sobre las armaduras

El daño que se genera internamente en el hormigón armado como consecuencia de la corrosión no se traduce únicamente en manchas de óxido y fisuras. Internamente se produce un daño sobre el metal mucho más grave y peligroso, la merma de capacidad mecánica de las armaduras.

La oxidación transforma el metal base en óxidos e hidróxidos solubles, por lo que, la sección original del acero se reduce progresivamente y la capacidad mecánica inicial de la armadura disminuye. Este daño depende del tiempo que transcurre desde el inicio de la corrosión activa y se acrecienta progresivamente¹⁶¹.

Otro detalle que se debe tener en cuenta es el mecanismo de corrosión que afecta a una barra, ya que la pérdida de sección puede que sea uniforme (corrosión por carbonatación) o únicamente en parte de la sección (corrosión localizada por picaduras) (Figura 1.28)^{35,40}.

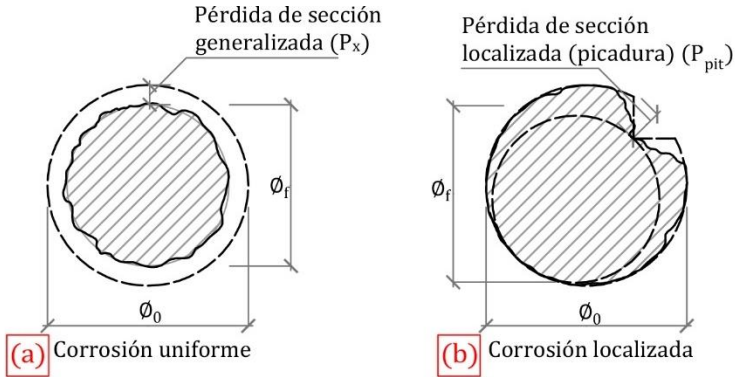


Figura 1. 28- Corrosión (a) generalizada y (b) localizada de una armadura. Adaptación¹⁵⁴.

En el primer caso (Figura 1.28a), y en barras sometidas a una corrosión uniforme, la pérdida de sección (P_x), a pesar de darse en todo el perímetro, permite mantener un área de trabajo importante. Sin embargo, en el segundo caso (Figura 1.28b), en una armadura

sometida a un ataque por picadura, la corrosión avanza hacia el interior de la pieza, por lo que la sección se reduce a una mayor velocidad (P_{pit}) y hay un efecto de entalladura¹⁶¹.

Algunos autores han demostrado la influencia de los dos tipos de corrosión y la mayor gravedad que implica la corrosión puntual frente a la generalizada. Además, estos estudios han demostrado también la influencia en la pérdida de sección de las armaduras con distintos diámetros¹⁶¹. Para un mismo daño, el porcentaje de sección que se pierde es mayor en diámetros pequeños que en diámetros más grandes, por lo que la gravedad del daño puede afectar más a los redondos de menor diámetro¹⁶¹.

Otra de las consecuencias de la corrosión sobre las barras de acero es la pérdida de ductilidad de la armadura. Este fenómeno se genera por la acidificación del medio debido a los procesos de corrosión, que produce un incremento del contenido de hidrógeno en ese entorno. Esto ocasiona que la tenacidad del material se vea reducida y su rotura se produzca con una mayor facilidad. Algunos autores han analizado el comportamiento del acero corroído y no corroído a tracción. Si se analizan las gráficas tensión-deformación de estos estudios, se puede apreciar como el tramo plástico desaparece y la rotura es mucho más frágil [Figura 1.29]^{32,162,163}.

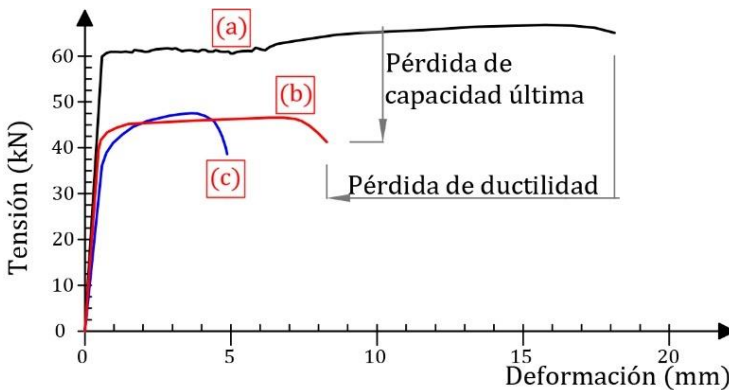


Figura 1.29- Comparativa entre los diagramas tensión deformación hasta la rotura de [a] acero sin corrosión y [b-c] acero corroído. Adaptación¹⁶⁴.

1.7.1.3. Efectos sobre la interfaz acero-hormigón

“La adherencia hormigón-acero es el fenómeno básico que hace posible el funcionamiento del hormigón armado como material estructural”¹⁶⁵.

La corrosión de las armaduras produce la aparición de fisuras en el recubrimiento, reduciéndose el confinamiento que ejerce el hormigón sobre el acero y, como consecuencia, la pérdida de adherencia entre ambos materiales³⁵. Además, la presencia de productos de la corrosión sobre las armaduras reduce la fricción en la interfaz. Otro aspecto que se ve gravemente afectado por la corrosión es el factor de corruga de las armaduras, fundamental en la adherencia acero-hormigón. Algunos estudios indican que una pérdida de sección del 3% de una armadura supone una pérdida de más del 25% de la corruga, afectando gravemente el acuíñamiento entre acero y hormigón¹⁶⁶.

Considerando todo ello, en el Fib. *Bulletín* nº10 [2000] se presentaron estudios realizados para cuantificar el daño de la corrosión en la adherencia acero-hormigón¹⁶⁷. En la Figura 1.30 se muestra una adaptación del esquema general observado sobre la variación de la tensión de adherencia a medida que aumenta el grado de corrosión de las armaduras.

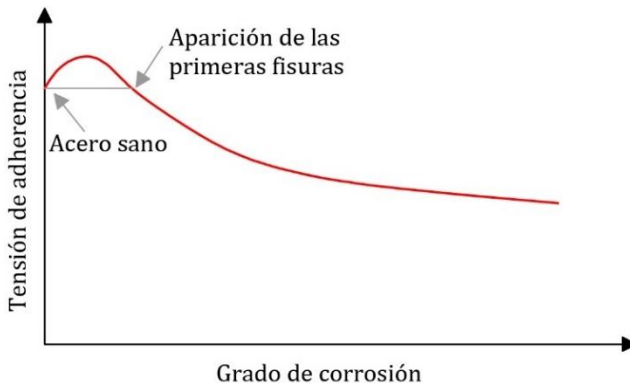


Figura 1. 30- Variación de la adherencia con el grado de corrosión. Adaptación¹⁶⁷.

Los primeros productos originados por la corrosión mejoran la adherencia acero-hormigón. Sin embargo, a medida que la corrosión aumenta comienza a reducirse la tensión de adherencia y suelen aparecer las primeras fisuras. La tensión inicial no se rebasa hasta que se producen fisuras longitudinales en la pieza, que sí llevan asociada una pérdida apreciable de la tensión. En este punto, la capa de productos de la corrosión se comienza a difundir y se produce el desacoplamiento entre las corrugas hasta el fallo^{168,169}.

Diferentes autores han demostrado también la influencia de la armadura transversal en este fenómeno. Estos estudios coinciden en que la pérdida de adherencia se vuelve más significativa en elementos donde no se disponen cercos, como por ejemplo, losas, ya que los estribos proporcionan un confinamiento pasivo^{161,170}.

Todas estas consecuencias han convertido a la corrosión en una de las principales causas de fallo prematuro de las estructuras de hormigón armado. Este dato obliga a poner especial atención, tanto en el diseño de las futuras infraestructuras construidas con este material, como en la inspección y control de las ya existentes.

En el siguiente apartado se presenta una recopilación de los métodos de inspección y análisis de la corrosión de las estructuras de hormigón armado y las herramientas existentes para la monitorización del fenómeno mediante sensores embebidos.

1.8. Inspección de la corrosión en las estructuras de hormigón armado

La inspección de la corrosión en las estructuras de hormigón armado se puede afrontar desde el estudio mediante: (1) técnicas cualitativas, que únicamente aportan información del riesgo existente de presencia de procesos de corrosión, o (2) técnicas cuantitativas, que evalúan directamente el estado de las armaduras y aportan un valor numérico de la intensidad a la que se produce este fenómeno. En los siguientes apartados se describen los métodos más utilizados para llevarlas a cabo.

1.8.1. Técnicas cualitativas

El uso de técnicas cualitativas puede aportar información sobre el estado de las armaduras, pero en ningún caso un valor real sobre la intensidad de corrosión del metal. Estas técnicas están basadas en la inspección y análisis del recubrimiento, y el estudio del potencial de corrosión de las armaduras. El conjunto de datos obtenidos mediante estas técnicas permite establecer el riesgo de que el armado se encuentre bajo fenómenos de corrosión.

1.8.1.1. Medida de la resistividad eléctrica

Una de las técnicas cualitativas ampliamente utilizada es la medida de la resistividad eléctrica del hormigón (ρ). Este parámetro define la capacidad de un material (en este caso el hormigón) para permitir el desplazamiento de carga eléctrica a través de su matriz. Por tanto, se trata de un indicador relacionado con la oposición que ejerce el hormigón a que se produzcan procesos de transferencia iónica que puedan desarrollarse en su interior, como, por ejemplo, la corrosión. Este parámetro depende en gran medida del volumen, tamaño y distribución de los poros y, además, del grado de humedad de la pieza. La resistividad eléctrica del hormigón se puede analizar con distintas técnicas, pero todas se basan en la medida de la resistencia eléctrica del material (R_e). Esta resistencia, por la Ley de Ohm, puede expresarse como el cociente entre un potencial aplicado (V) y la intensidad de corriente resultante (I) entre dos extremos de un material.

$$R_e = \frac{V}{I} \qquad 1.51$$

Si esta resistencia eléctrica se multiplica por la constante geométrica de la pieza sobre la que se realiza la medida, (superficie del conductor/ longitud del conductor, S_c/l), se obtiene la resistividad eléctrica del material (en ohmios por metro):

$$\rho = R_e \cdot \frac{S_c}{l} \quad 1.52$$

La importancia del estudio de este parámetro reside en que, tal y como se definió en el Apartado 1.3, para que se produzca el fenómeno de la corrosión se requiere la existencia de cierta movilidad iónica entre ánodo y cátodo para completar el proceso electroquímico. La inexistencia de transporte iónico frena el fenómeno de la corrosión⁴⁰. Muchos autores han demostrado que existe una relación inversamente proporcional entre la resistividad del hormigón y la velocidad de corrosión (en caso de estar las armaduras en estado despasivado)⁷¹. Sin embargo, una recopilación de los datos presentados en bibliografía (Tabla 1.3) demuestra que no existe un consenso claro acerca de los umbrales que definen el riesgo de corrosión a partir de este parámetro.

A pesar de la gran dispersión de resultados presentados en bibliografía (Tabla 1.3), la medida de la resistividad eléctrica sigue utilizándose para la detección de las zonas de una estructura que se encuentren potencialmente en riesgo de sufrir corrosión. Las suposiciones extraídas de este análisis únicamente tienen en cuenta las condiciones del recubrimiento y el entorno más próximo de la armadura. Por tanto, no es posible determinar si la armadura se encuentra o no en un estado activo de corrosión. Debido a todo ello, el estudio de la resistividad eléctrica debe realizarse en paralelo a otras técnicas que complementen esta información, como la medida del potencial eléctrico, definida en los siguientes apartados.

Para llevar a cabo la medida de la resistividad eléctrica del hormigón existen diferentes métodos adaptados a las circunstancias en las que se realiza dicho análisis.

Tabla 1. 3- Criterio para la determinación del riesgo de corrosión de las armaduras en función de la resistividad del hormigón. Elaboración propia.

Ref.	Año	Riesgo de corrosión en función de la resistividad eléctrica (Ωm)			Causa de la corrosión
		Alto	Moderado	Bajo	
84	2002	<100	100-300	>300	Cloruros
90	2004	<100	100-300	>300	Cloruros
172	2004	<200	200-1000	>1000	Cloruros
173	2019	<20	20-55	>55	Cloruros
174	1995	<50	100-730		General
175	1996	<50	50-200	>200	General
176	1996	<100	100-1000	>1000	General
177	2001	<100	100-500	>500	General
178	2001	<100	100-500	>500	General
179	2002	<50	50-200	>200	General
180	2004	<100	100-500	>500	General
5	2007	<100	100-200	>200	General
8	2008	<100	100-500	>500	General
181	2010	<100	100-200	>200	General
40	2013	<200	200-500	>500	General
182	2013	<100	100-200	>200	General
183	2017	<100	100-500	>500	General
184	2017	<50	5-500	>500	General
185	2017	<100	100-200	>200	General
186	2019	<100	100-500	>500	General
187	1988	<50-100		>50-100	CO ₂

- Método directo

El método directo de medida de la resistividad eléctrica está acotado a estudios sobre probetas y testigos de hormigón. Esta técnica de medida consiste en la aplicación de un campo eléctrico uniforme mediante dos electrodos en contacto con las bases de la muestra a ensayar y se encuentra definida en la norma española UNE-EN 83988-1¹⁸⁸.

Para realizar un estudio adecuado, las probetas deben estar en condiciones de saturación. Además, previamente a la medida, las probetas deben ser secadas superficialmente con un paño húmedo para evitar que el agua superficial actúe como cortocircuito para el paso de corriente entre los electrodos y distorsione los resultados de la medida. En la Figura 1.31 se muestra un ejemplo de medida de la resistividad sobre una probeta. La geometría de la probeta permite considerar la constante geométrica definida anteriormente para calcular la resistividad del hormigón. En estructuras de hormigón armado esta situación no se produce, por lo que se debe recurrir a la técnica de las 4 puntas o método de Wenner.

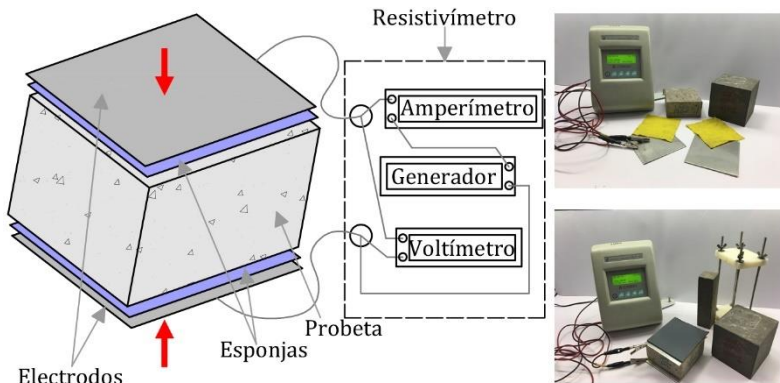


Figura 1. 31- Medida de la resistividad eléctrica sobre distintas probetas en condiciones de laboratorio. Elaboración propia.

- Método de Wenner

En el caso de medidas in situ, el sistema más utilizado es el método de Wenner o de las cuatro puntas¹⁸⁹⁻¹⁹¹. Para poder acometer este análisis se colocan 4 electrodos sobre la superficie del material, tal y como se muestra en la Figura 1.32. La superficie de estudio debe estar limpia; algunos autores incluso recomiendan emplear un líquido conductor en los electrodos para mejorar el contacto eléctrico entre estos y el hormigón⁴⁰.

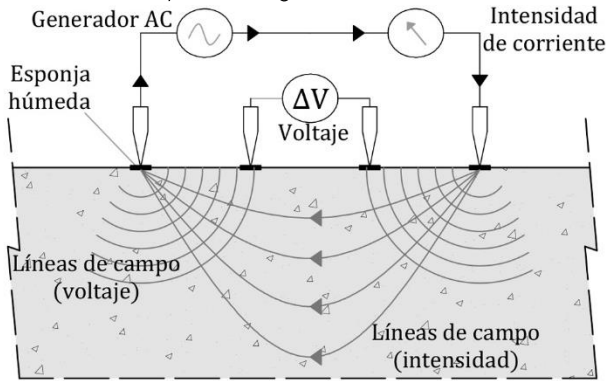


Figura 1. 32- Medida de la resistividad eléctrica mediante el método de las cuatro puntas o método de Wenner. Elaboración propia.

El sistema de medida hace circular entre los dos electrodos exteriores una corriente alterna, normalmente a una frecuencia entre 100 y 1000 Hz¹⁷⁸. El sistema de medida se encarga de recoger la caída de potencial existente entre los dos electrodos internos. El cociente entre la diferencia de potencial medida y el campo de corriente aplicado ($\Delta V/\Delta I$) permite conocer la resistencia eléctrica del material (R_e), tal como se definió en la Ecuación 1.52. Para conocer la resistividad eléctrica (ρ), se debe aplicar un factor de corrección en función de la separación de los electrodos:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot R_e \quad 1.53$$

donde a es la separación entre electrodos^{192,193}.

Esta técnica de medida se encuentra descrita en las recomendaciones RILEM TC 154-EMC¹⁷⁸. La normativa española que recoge este método de medida es la UNE-EN 83988-2:2014¹⁹⁴. Ambas normas también hacen hincapié en la limpieza de la superficie de medida y, además, indican que la superficie del hormigón debe ser humedecida previamente, pero sin alcanzar una completa saturación. Otra indicación de las recomendaciones y normas existentes es que la medida se debe realizar alejándose de las zonas con presencia de armaduras, para evitar posibles errores o resultados anómalos^{189,190}. En la Figura 1.33 se muestra un ejemplo de medida llevada a cabo separándose de la zona de armado y, además, realizando varias adquisiciones de datos en diferentes posiciones, para tener cierta reproducibilidad en los resultados⁴⁰.

Los equipos de medida basados en el método de Wenner o de las 4 puntas son los más extendidos a nivel comercial para la inspección de las estructuras de hormigón armado. Los más utilizados son los desarrollados por Geocisa y el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc)¹⁹⁵ y el sistema diseñado por la empresa Proceq® Resipod^{®196,197} (Figura 1.33).

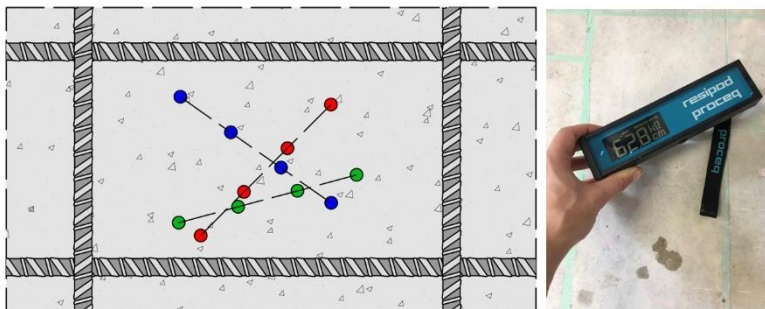


Figura 1. 33. Replanteo de las medidas con el sistema de las 4 puntas y medida sobre losa de hormigón armado. Elaboración propia.

- **Métodos alternativos**

Investigadores de la Universitat Politècnica de València han propuesto métodos alternativos para determinar la resistividad

eléctrica en elementos de hormigón armado para medidas in situ. Estas técnicas están basadas en el estudio de la resistividad en función de la separación de los electrodos empleados o del área del electrodo que se utiliza. A través de los datos obtenidos, los autores proponen establecer una relación lineal para hallar el valor real de la resistividad del hormigón^{198,199}.

1.8.1.2. Medida del potencial de corrosión

La medida del estado del recubrimiento definida en el apartado anterior puede proporcionar cierta información sobre el riesgo de corrosión de las armaduras por las condiciones de resistividad del material. Sin embargo, esta medida no aporta ninguna información sobre el estado real de las armaduras. La técnica cualitativa que puede aportar información sobre el estado de las armaduras es la media del potencial de corrosión (E_{CORR})⁴.

La medida del potencial de corrosión es la técnica más utilizada para evaluar el estado de las armaduras embebidas en el hormigón a nivel preliminar⁴⁰. Los primeros estudios realizados mediante esta técnica datan de 1954 y fueron los realizados por Stratfull²⁰⁰ en Norteamérica. En Europa fue Gronvold quien los comenzó a utilizar a partir de 1979²⁰¹. Sin embargo, no fue hasta 1980 cuando se aprobó por la ASTM²⁰² para las medidas de campo. Algunas de las normas actuales que definen este método de medida son la ASTM-C876²⁰³ estadounidense, las recomendaciones RILEM TC 154-EMC²⁰⁴ y la UNE 112083:2010²⁰⁵ en España.

La medida del potencial de corrosión se basa en identificar los gradientes de potencial en la superficie del recubrimiento inducidos por la existencia de zonas anódicas localizadas en las armaduras. En este caso, existe una corriente eléctrica que circula desde las áreas corroídas hasta las zonas pasivas, tal como se muestra en la Figura 1.34. La corriente sigue unas líneas y los equipotenciales son perpendiculares a estas líneas de corriente hasta alcanzar la superficie.

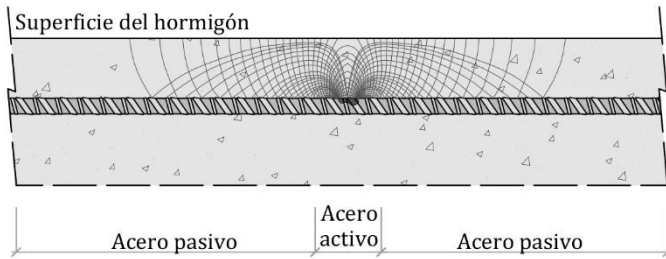


Figura 1. 34- Representación del gradiente de potencial causado por la presencia de un ánodo localizado. Adaptación³².

Se trata de una técnica semidestructiva debido a que, a diferencia de la medida de la resistividad, en este caso se requiere de una conexión eléctrica con el armado. Para poder acometer esta medida es necesario conectar eléctricamente la armadura al polo positivo de un voltímetro de alta impedancia ($> 10 \text{ M}\Omega$). Al polo negativo debe conectarse un electrodo de referencia (ver Apartado 1.2.1.4) que debe estar en contacto con la superficie del hormigón mediante una esponja húmeda³², tal y como se muestra en la Figura 1.35.

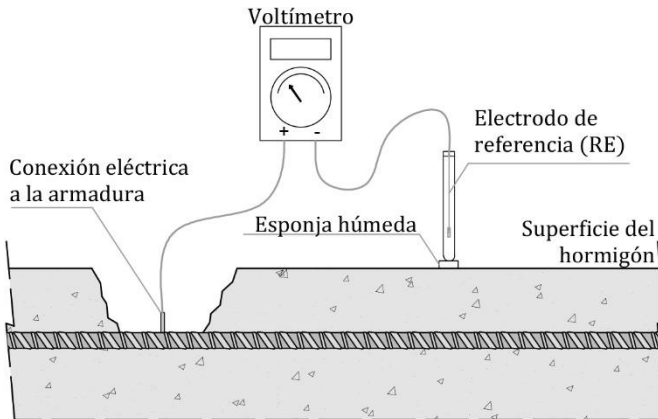


Figura 1. 35- Esquema de medida del potencial de corrosión. Elaboración propia.

El valor del potencial medido depende del tipo de electrodo de referencia utilizado (ver Tabla 1.1). El electrodo más empleado para este tipo de medidas es el electrodo de calomelanos saturado [SCE]⁴, aunque en ambientes con cloruros también es bastante común utilizar el electrodo de plata/cloruro de plata [Ag/AgCl]⁴⁰.

Aun así, y debido a que el electrodo de calomelanos es el más utilizado, tanto la norma ASTM²⁰³ americana, como la norma española UNE²⁰⁵ definen los umbrales de riesgo de corrosión referidos a este electrodo, tal y como se muestra en la Tabla 1.4, junto con el resto de electrodos de referencia utilizados.

Tabla 1. 4- Criterio para la determinación del riesgo de corrosión de las armaduras en función del valor de E_{CORR} (mV). Adaptación^{203,205}.

<i>Electrodo</i>	<i>Riesgo bajo</i>	<i>Riesgo medio</i>	<i>Riesgo alto</i>	<i>Corrosión severa</i>
<i>Cu/CuSO₄</i>	<i>>-200</i>	<i>-200 a -350</i>	<i><-350</i>	<i><-500</i>
<i>Ag/AgCl</i>	<i>>-106</i>	<i>-106 a -256</i>	<i><-256</i>	<i><-406</i>
<i>SHE*</i>	<i>>+116</i>	<i>+116 a -32</i>	<i><-34</i>	<i><-184</i>
<i>SCE**</i>	<i>>-126</i>	<i>-126 a -276</i>	<i><-276</i>	<i><-426</i>

*: Standard Hydrogen Electrode. **: Saturated Calomel Electrode.

Las normas citadas anteriormente también indican que la medida del potencial de corrosión no debe realizarse en un único punto, ya que no proporcionaría una visión general de la problemática ocasionada por la corrosión. Para llevar a cabo correctamente esta medida se deben tomar lecturas en varios puntos generando una retícula de medidas. El tamaño de la parrilla para la toma de datos debe ser elegido teniendo en consideración la posición de las barras y evitando en todo momento la pérdida de medidas sobre determinadas zonas. Algunas recomendaciones indican que una retícula de 250 mm de separación es apropiada mientras que algunos estudios afirman que distancias de 500 mm favorecen la economía del sistema al evitar tener una gran cantidad de datos⁴⁰.

La representación de los resultados debe realizarse dependiendo de la cantidad de potenciales medidos. Para piezas pequeñas o con pocas medidas se pueden utilizar tablas con valores numéricos, pero la manera más adecuada cuando las medidas ya son más numerosas es el mapeado de potencial, por ejemplo, en colores o mediante curvas (Figura 1.36).

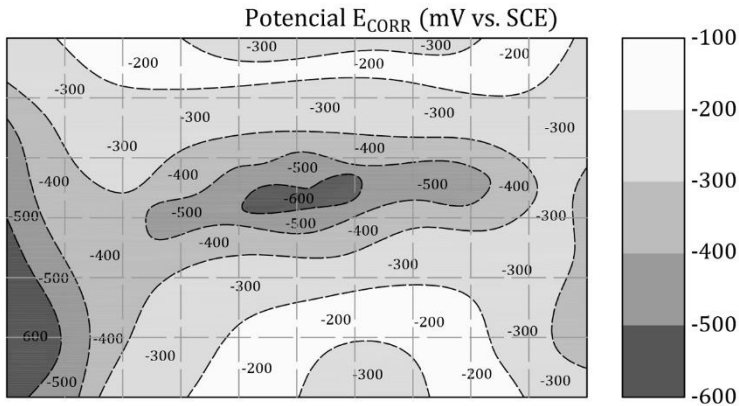


Figura 1.36- Mapeo del potencial sobre losa de hormigón armado. Elaboración propia.

A través de este tipo de esquemas es posible detectar las zonas que están en riesgo de estar sufriendo un proceso de corrosión gracias a la localización de los puntos con valores más negativos.

La medida sobre elementos pequeños es relativamente sencilla si se cuenta con un electrodo de referencia y un voltímetro que mida la diferencia de potencial entre este y la armadura. Sin embargo, para el análisis de grandes zonas, como cubiertas de puentes o aparcamientos, existen herramientas en el mercado que facilitan la toma de datos. Se trata de sistemas que incorporan ruedas y diferentes electrodos, para poder así, acelerar la recopilación de valores²⁰⁶. Algunos de los ejemplos comerciales más utilizados son:

-Proceq®, Canin Corrosion Analysis²⁰⁷, que emplea una referencia $Cu/CuSO_4$, aunque puede sustituirse por otras. Cuenta con un

sistema de ruedas integrado para desplazar el sistema por grandes superficies y una variante para medidas sobre paramentos verticales (Figura 1.37a y b);

-Profmeter Corrosion-Half Cell Potential Meter de PCTE^{®208}, que también incluye un electrodo de referencia $Cu/CuSO_4$, pero con posibilidades de sustituirse. En este caso, este modelo permite incluso la medida de la cara inferior de losas y paramentos horizontales. Ambos sistemas incluyen softwares que directamente representan los datos obtenidos;

-Climbing Robot IfB²⁰⁹ desarrollado por investigadores de la Universidad de Zúrich, cuya ventaja frente a los anteriores reside en su automatización. El equipo incluye una cámara de fotos para registrar imágenes de la superficie (útil para el análisis de fisuras) y puede incluir herramientas para la localización de las armaduras o la resistividad del recubrimiento. Todavía no se comercializa, pero los autores lo patentaron hace varios años²¹⁰ (Figura 1.37c).



Figura 1. 37- Ejemplos de sistemas para la medida del potencial de corrosión de grandes superficies: (a y b) sistema Canin Corrosion²⁰⁸ y (c) el equipo Climbing Robot desarrollado por IfB²⁰⁹.

Otros investigadores han tratado de buscar alternativas a la medida tradicional del potencial de corrosión para evitar la necesidad de generar una conexión eléctrica a la armadura y, por tanto, el carácter semidestructivo de la técnica. Este método alternativo está basado también en la existencia de una corriente que fluye entre la zona anódica y catódica, tal y como se indicaba anteriormente en la

Figura 1.34. Esta corriente puede detectarse a través de la medida de la caída de potencial en la superficie del hormigón.

Para poder analizar esta corriente, el gradiente de potencial existente se mide entre dos electrodos de referencia, uno de ellos fijo y otro que se desplaza para tomar la medida en varios puntos según el ancho de malla de la armadura que se analiza²¹¹ (Figura 1.38). Esta técnica permite detectar zonas anódicas y catódicas. Un potencial más negativo indica áreas anódicas y donde la corrosión es posible. Un incremento en la diferencia de potencial entre dos zonas indica un incremento en la probabilidad de corrosión²¹². El principal inconveniente de esta técnica es su imprecisión, lo que ha hecho que no se utilice normalmente en favor de la que sí que precisa conexión a la armadura. Esta conexión es sencilla de acometer y no tiene un carácter destructivo importante, lo que la convierte en la técnica más empleada en los análisis cualitativos de las armaduras embebidas en hormigón.

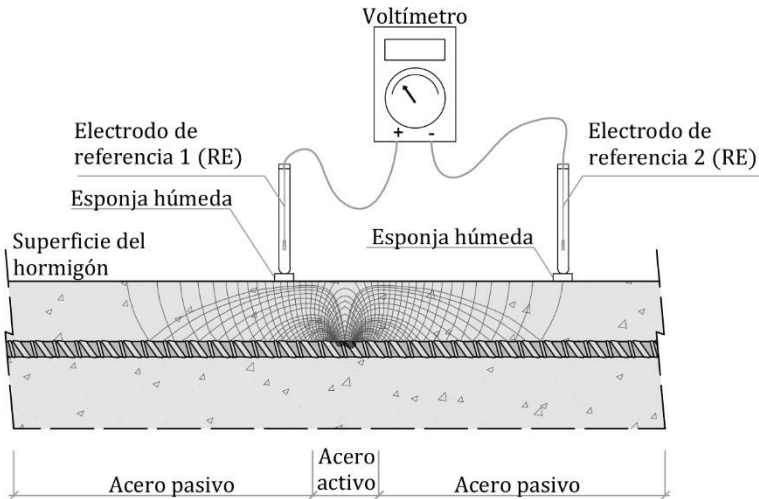


Figura 1.38- Medida del potencial de corrosión utilizando dos electrodos de referencia. Elaboración propia.

El mapeo de potencial, junto con la medida de la resistividad son herramientas muy útiles que pueden dar mucha información de la pieza que se analiza, de ahí que muchos autores recomienden la utilización de ambos métodos al ser complementarios. Las áreas con potenciales positivos y altas resistividades indican zonas secas y pasivas, mientras que potenciales negativos y resistividades bajas indican zonas más húmedas y con probabilidad alta de que las armaduras se encuentren en un estado de corrosión activo. Los puntos con bajas resistividades, pero potenciales todavía pasivos, pueden interpretarse como las zonas con alto riesgo de sufrir procesos de corrosión a corto plazo.

Sin embargo, ninguna de estas dos técnicas aporta un valor numérico de la intensidad de corrosión de las armaduras. Para ello, se debe recurrir a las técnicas cualitativas.

1.8.2. Técnicas cuantitativas

Las técnicas cuantitativas para la inspección de la corrosión en estructuras de hormigón armado permiten obtener un valor numérico de la intensidad de corrosión de las armaduras. Para poder alcanzar a obtener estos datos se deben emplear métodos de medida electroquímicos. Debido a esto, en la primera parte de este apartado se analizará en qué se basa esta metodología y, posteriormente, se presentarán las técnicas desarrolladas hasta el momento y cómo se han implementado en las herramientas existentes para la medida in situ y la monitorización mediante sensores embebidos.

1.8.2.1. Métodos electroquímicos

Para obtener el valor numérico de la velocidad de corrosión de las armaduras se deben emplear métodos electroquímicos, surgidos gracias al desarrollo de las técnicas de polarización. Los primeros ensayos con esta técnica los llevó a cabo Pourbaix en 1949 sobre barras sumergidas en una disolución saturada de hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$]²¹³. Posteriormente, en 1959, otros autores comenzaron

a realizar experimentos similares en muestras embebidas en mortero^{214,215}. Sin embargo, no fue hasta los años setenta y ochenta cuando se implementaron las técnicas que se utilizan hoy en día, como la resistencia a la polarización o la espectroscopia de impedancia¹⁷⁶.

Estas técnicas se diferencian de la medida del potencial de corrosión (E_{CORR}) en que estudian la respuesta electroquímica del sistema a una perturbación aplicada y que lo aleja de su estado de equilibrio. Para poder ejecutar esta tarea, una celda básica de medida debe incluir los siguientes elementos³⁵:

- electrodo de trabajo (WE, "*working electrode*"), elemento que se pretende analizar, en este caso, la armadura embebida y cuya área en contacto con el hormigón debe ser conocida;
- electrodo de referencia (RE, "*reference electrode*"), que presenta un potencial electroquímico conocido e invariable y que sirve para controlar el potencial del electrodo de trabajo (WE);
- electrodo auxiliar o contra electrodo (CE, "*counter-electrode*"), que debe ser un material conductor y debe mantener invariable su potencial electroquímico durante la medida. Para ello es muy común emplear electrodos metálicos resistentes a la corrosión, como acero inoxidable, y que, además, disponen de una superficie superior al electrodo de trabajo (WE);
- electrolito, que hace referencia al medio donde se encuentra la celda de medida. En este caso, corresponde a la disolución de poro del hormigón donde el WE se encuentra embebido. Para poder llevar a cabo las diferentes técnicas electroquímicas, debe existir una circulación de corriente eléctrica entre los electrodos, que vendrá condicionada por el grado de humedad y saturación de la matriz cementante;
- equipo de medida. Se trata del sistema encargado de aplicar de manera controlada la señal eléctrica que realiza la

perturbación del WE y, posteriormente, registrar la respuesta. Normalmente se emplea un potenciostato o galvanostato.

En la Figura 1.39 se muestra un ejemplo de la celda típica de medida sobre armaduras embebidas. Este esquema define una celda básica "ideal", en la que todos los elementos se encuentran embebidos en el hormigón, sin embargo, es muy normal que se deba realizar un montaje superficial (Figura 1.40). Esta situación se suele dar en el caso de análisis sobre estructuras existentes o en probetas de laboratorio. Para ello, debe existir un buen contacto eléctrico del electrodo de referencia y el electrodo auxiliar (RE y CE) con el hormigón en el que se apoyan (suele emplearse una esponja o paño húmedo). Además, deben situarse lo más próximos posible entre ellos, para que la resistencia eléctrica que opone el hormigón a la circulación eléctrica sea mínima. En caso de que esta resistencia [caída óhmica] sea demasiado elevada, la señal eléctrica recogida tras la perturbación del sistema puede conllevar a una incorrecta interpretación de los datos obtenidos y conducir a conclusiones erróneas²¹⁷.

Para poder analizar la intensidad de corrosión [I_{CORR}] en el electrodo de trabajo de las celdas anteriormente descritas se debe aplicar una perturbación que lo aleje de su estado de equilibrio y analizar su posterior respuesta. Esta perturbación se denomina polarización y puede generarse mediante la aplicación de corriente o intensidad [ΔI] o con un incremento de potencial [ΔE]. La respuesta a la polarización se registra mediante el parámetro del potencial para una polarización de intensidad, y de corriente para una polarización de potencial. La representación de la polarización aplicada frente a la respuesta se define como la curva de polarización [$\Delta E - \Delta I$]. Es posible también que la aplicación de la perturbación se aplique en forma de pulso, bien sea potenciostático o galvanostático. En este caso la respuesta se registra respecto al parámetro tiempo [t].

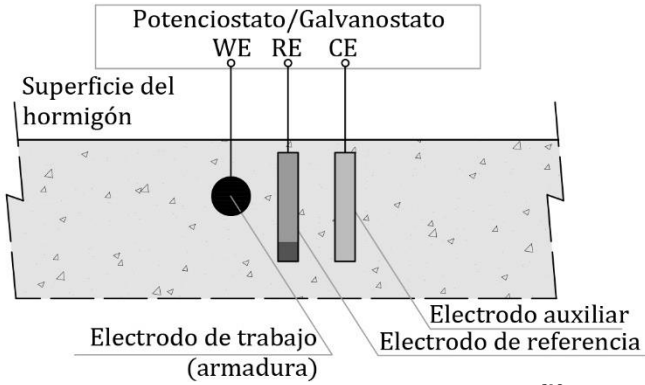


Figura 1. 39- Celda de medida a tres electrodos. Adaptación²¹⁶.

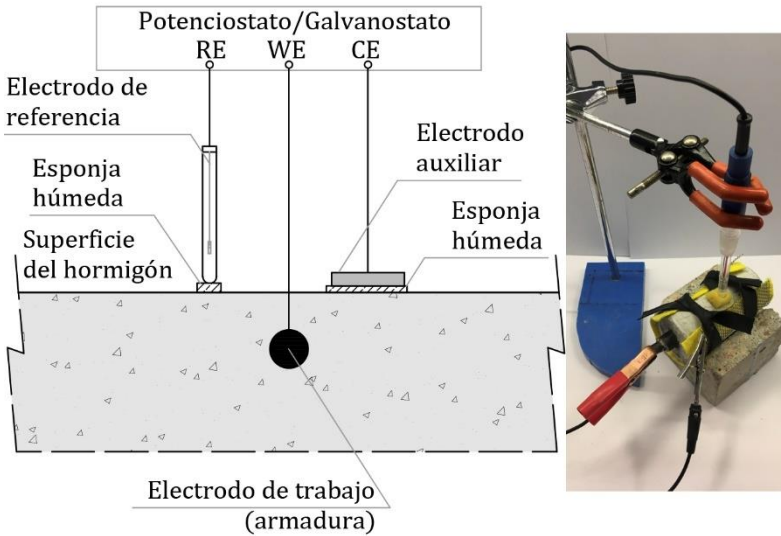


Figura 1. 40- Celda a tres electrodos con montaje superficial y ejemplo de montaje para la medida en laboratorio. Elaboración propia.

El análisis de estas curvas de respuesta permite obtener el parámetro de la intensidad de corrosión (I_{CORR}) referenciado al electrodo de trabajo (WE) en μA .

Una vez analizado el esquema básico del sistema de medida de la intensidad de corrosión, se deben comprender los fundamentos teóricos que gobiernan las perturbaciones que se aplican a un sistema para poder acometer dichas medidas.

1.8.2.2. Fundamentos teóricos

Como se vio en las definiciones del principio de este capítulo, el fenómeno de la corrosión sobre un electrodo metálico se componía de dos reacciones al mismo tiempo, la oxidación en el ánodo y la reducción en el cátodo. Por tanto, al tratarse de dos reacciones complementarias, se produce un flujo de electrones que genera una intensidad de corriente, la denominada I_{CORR} .

Sin embargo, la corrosión del metal no suele expresarse en μA , sino que este parámetro se normaliza por la superficie de trabajo del electrodo [S , área de la armadura en contacto con el hormigón] sobre el que se realiza la medida, para obtener i_{CORR} .

$$i_{CORR} \left(\frac{\mu A}{cm^2} \right) = \frac{I_{CORR} (\mu A)}{S (cm^2)} \quad 1.54$$

En el Apartado 1.3, y a través del estudio del electrodo en estado de equilibrio (segmento de armadura aislado), se vio que sobre este elemento se producen ambas reacciones (anódica y catódica) a lo largo de su superficie, pero que no es posible distinguir las a nivel macroscópico (Figura 1.5). Cuando este electrodo se encuentra en estado estacionario o de equilibrio, el potencial eléctrico del elemento se encuentra entre el potencial de las regiones anódicas (E_a) y de las regiones catódicas (E_c). Este parámetro es el que se conoce como potencial de corrosión (E_{CORR}), que quedó definido en el Apartado 1.2. Debido a ello, en este sistema, las corrientes de reducción [I_c] y de oxidación [I_a] son iguales, pero de signo contrario, por tanto, calculando una de las dos, es posible obtener [I_{CORR}].

$$I_{CORR} = I_a = -I_c \quad 1.55$$

Sin embargo, y para las condiciones de equilibrio, no es posible registrar una corriente neta (I_{NET}) que atraviesa el sistema debido a que siempre resulta nula.

$$I_{NET} = I_a - I_c = 0 \quad 1.56$$

Para poder medir una intensidad de corriente neta diferente de cero, el sistema debe ser desplazado de su estado de equilibrio. Para ello, se debe aplicar sobre el sistema un sobrepotencial, es decir, una diferencia de potencial ($\eta = \Delta E$) que desplace el potencial de corrosión (E_{CORR}) del equilibrio hasta un nuevo potencial ($E_{CORR} + \eta$). Este proceso se define como la aplicación de una polarización al sistema³⁵.

1.8.2.3. Polarización

Para comprender el concepto de **polarización**, se debe retomar el ejemplo del electrodo en estado de equilibrio que se encuentra sumergido en una disolución, ya definido en el Apartado 1.2, y que se muestra en la Figura 1.41.

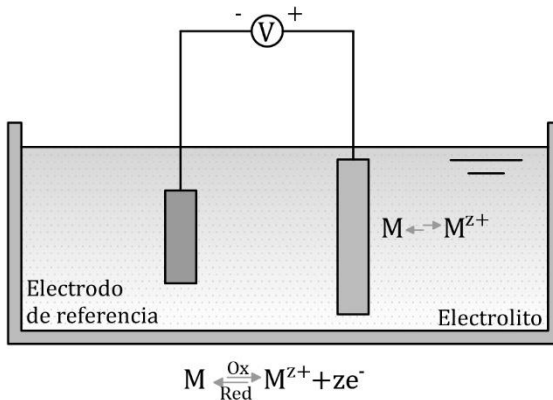


Figura 1. 41- Electrodo en estado de equilibrio. Adaptación ⁶³.

Alterar la posición de equilibrio del sistema es posible alterando una de las dos reacciones que se producen sobre la superficie del metal, la reacción de oxidación o de reducción:

- forzar la reacción anódica (de oxidación), exigiendo una mayor demanda de electrones y, por tanto, forzando al metal a cederlos. Esta situación se denomina polarización anódica;
- forzar la reacción catódica (de reducción), cediéndole a un metal electrones. Esta situación se denomina polarización catódica.

En el caso del electrodo en estado de equilibrio, la imposición de una polarización anódica produciría una situación como la descrita en la Figura 1.42. Esta situación fuerza al metal a ceder electrones y modifica su estado de equilibrio, generando una corriente positiva en la interfaz metal-disolución.

$$|I_a| > |I_c| \rightarrow I_{NET} = I_a + I_c > 0 \quad 1.57$$

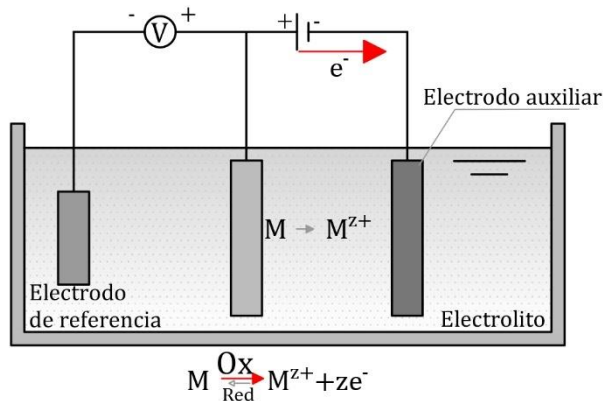


Figura 1.42- Representación de la polarización anódica sobre un electrodo. Adaptación⁶³.

En el caso opuesto, que la polarización es catódica, al metal se le suministran electrones, reflejándose en una intensidad de corriente negativa en la interfaz del metal con la disolución (Figura 1.43).

$$|I_a| < |I_c| \rightarrow I_{NET} = I_a + I_c < 0 \quad 1.58$$

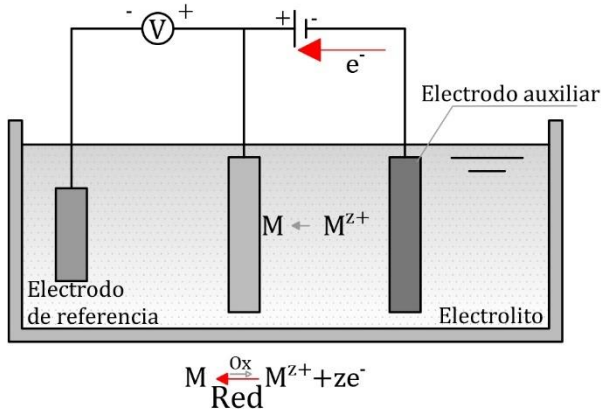


Figura 1. 43. Representación de la polarización catódica sobre un electrodo Adaptación ⁶³.

Estas polarizaciones (η) generan una modificación en el potencial de equilibrio descrito inicialmente. La polarización anódica implica un cambio hacia valores mayores y la polarización catódica hacia valores menores³².

- Polarización anódica: $\eta = E - E_{CORR} > 0$;
- Polarización catódica: $\eta = E - E_{CORR} < 0$.

Por tanto, sin imponer una polarización al sistema que altere su estado de equilibrio, no es posible obtener I_{CORR} . Para poder conseguirlo, el sobrepotencial que se debe aplicar ($\eta = \Delta E$) debe desplazar el E_{CORR} a un nuevo potencial ($E_{CORR} + \eta$) que genere una I_{NET} medible.

$$I_{NET} = I_a - I_c = f(E) \tag{1.59}$$

Para poder continuar con este desarrollo, se debe conocer la respuesta de un electrodo ante una polarización. Esta respuesta se modela mediante las ecuaciones de Butler-Volmer, definidas a principios de los años 20-30 por Wagner y Traud, gracias a los trabajos previos de Butler y Erdey-Volmer^{218,219}. Estas ecuaciones

relacionan la intensidad de corriente aparente [I] con el sobrepotencial [η] aplicado al electrodo. En el caso de que es este sobrepotencial sea 0, es decir, no se aplique sobrepotencial ($\eta = 0$), el resultado sería:

$$I_{NET} = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \rightarrow 0 \quad 1.60$$

En este caso, no existiría una corriente neta medible. En el caso de desplazar el electrodo de su estado de equilibrio (sobrepotencial aplicado diferente de 0 ($\eta \neq 0$)), la ecuación resultante sería:

$$I_{NET} = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \neq 0 \quad 1.61$$

y, en este caso, sí que sería posible obtener una corriente neta medible. Esta última ecuación corresponde a la suma algebraica de las semirreacciones anódicas [I_a] y catódicas [I_c], y que corresponden a:

$$I_a = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad 1.62$$

$$I_c = I_{CORR} \cdot \left(-e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad 1.63$$

donde el parámetro [$1 - \alpha$] corresponde al coeficiente de transferencia para la semirreacción catódica y [α] para la semirreacción anódica (los valores suelen estar comprendidos entre 0 y 1, pero normalmente se toma 0,5). El parámetro R equivale a la constante de los gases perfectos ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta en Kelvin. El valor de n se corresponde al número de electrones que participan en la reacción (2 para el caso del hierro) y F es la constante de Faraday ($96.485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La representación de dichas ecuaciones se emplea para obtener los diagramas de Butler-Volmer. Estos diagramas muestran tanto la respuesta anódica como catódica [I_a e I_c] frente al potencial de

corrosión. En el caso del ejemplo descrito en la Figura 1.44, la línea roja corresponde a la corriente anódica y la línea azul corresponde a la corriente catódica. En el supuesto de que el sistema se encuentre en equilibrio ($E = E_{CORR}$), como se enunció anteriormente, las corrientes anódicas y catódicas se compensan entre ellas y son iguales en valor absoluto, cumpliéndose [$I_0 = I_a = -I_c$].

En el diagrama de la Figura 1.44 también aparece la representación de la suma algebraica de ambas respuestas, definida en la Ecuación 1.61.

En el Capítulo 4 de este trabajo se profundizará más en estas representaciones para la descripción detallada de las corrientes de macrocelda. Sin embargo, hasta este punto, el Diagrama de Butler-Volmer permite demostrar de nuevo que, sin la imposición de una polarización sobre el sistema que altere su estado de equilibrio, no es posible obtener un valor de I_{CORR} para el metal analizado, en este caso, las armaduras embebidas en hormigón. El primer método desarrollado para llevar a cabo esta medida fue la Extrapolación de Tafel.

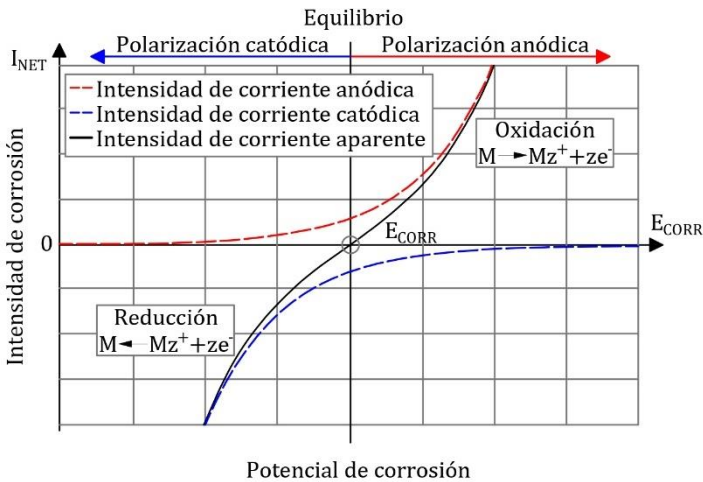


Figura 1. 44- Representación del electrodo en estado de equilibrio mediante el Diagrama de Butler-Volmer. Elaboración propia.

1.8.2.4. Método de Extrapolación de Tafel

El método de medida de la Extrapolación de Tafel se puede definir a partir de la representación del diagrama de Butler-Volmer presentado anteriormente. Sin embargo, la representación utilizada para definir esta técnica modifica el valor del eje de ordenadas, empleando el resultado del logaritmo de la intensidad de corriente en valor absoluto. En la Figura 1.45 se describe esta conversión.

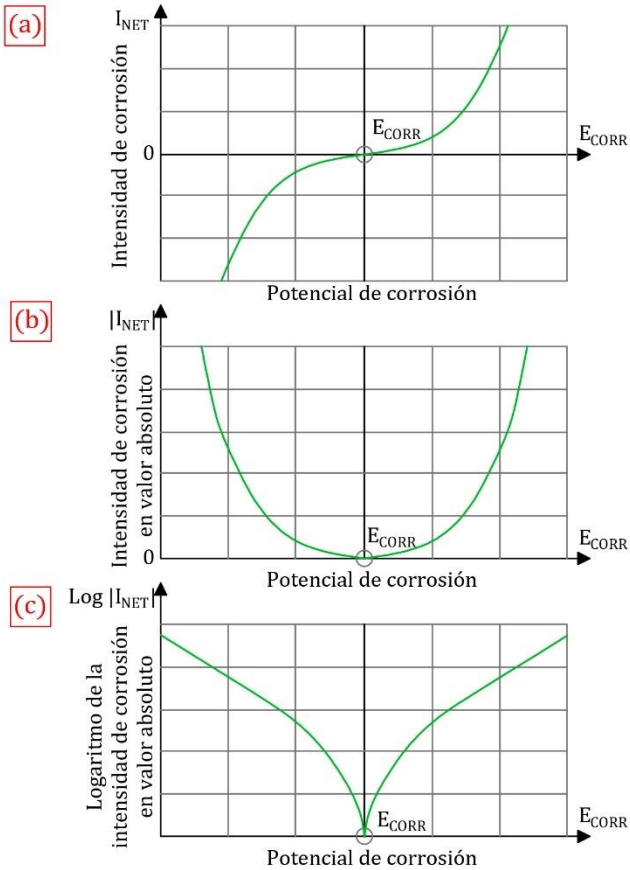


Figura 1. 45- Curvas de extrapolación de Tafel: (a) ecuaciones de Butler-Volmer, (b) considerando el valor absoluto de la intensidad de corrosión y (c) tomando logaritmos. Adaptación³².

El fundamento de la técnica de medida de la Extrapolación de Tafel está basado en la aplicación de un sobrepotencial (η) lo suficientemente elevado. Esta polarización (anódica o catódica) genera que la corriente de la semirreacción opuesta (catódica o anódica) sea insignificante, resultando en las Ecuaciones 1.64 y 1.65 (dependiendo de si se trata de una polarización anódica o catódica respectivamente).

$$I_{NET-A} = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad 1.64$$

$$I_{NET-C} = I_{CORR} \cdot \left(-e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad 1.65$$

Para poder seguir este razonamiento, a partir de las ecuaciones anteriores, se deben tomar logaritmos en cada una de las semirreacciones, tanto anódica como catódica. Para llevar a cabo este desarrollo, las intensidades de corriente se toman en valor absoluto. Aunque solo haría falta tener esto en cuenta en las intensidades catódicas, que son las que poseen valores negativos, para presentar un desarrollo más comprensible, se tomarán valores absolutos en ambas semirreacciones según:

$$\log |I_{NET-A}| = \log(I_{CORR}) + \left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_a}{2.303 \cdot R \cdot T} \right) \quad 1.66$$

$$\log |I_{NET-C}| = \log(I_{CORR}) + \left(\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_c}{2.303 \cdot R \cdot T} \right) \quad 1.67$$

y todo ello teniendo en cuenta que:

$$\log(e^{\frac{x}{y}}) = \frac{x}{2.303 \cdot y} \quad 1.68$$

Si en cada una de las semirreacciones, el sobrepotencial (η) se aísla, las ecuaciones resultantes serían:

$$\eta_a = \frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log(I_{CORR}) + \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log |I_{NET-A}| \quad 1.69$$

$$\eta_c = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \log(I_{CORR}) - \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \log |I_{NET-C}| \quad 1.70$$

La extrapolación de Tafel se caracteriza por la introducción de dos nuevas constantes, que corresponden a las pendientes de Tafel en voltios por década (V/dec) (b_a y b_c)^{220,221}. Estos coeficientes hacen referencia al segundo término de cada una de las ecuaciones anteriores según:

$$b_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad 1.71$$

$$b_c = -\frac{2.303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \quad 1.72$$

Si, además, se tiene en cuenta que el primer término de las semirreacciones anódicas y catódicas se sustituye por las constantes anódica y catódica de Tafel y que equivalen a:

$$a_a = \frac{-2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \log(I_{CORR}) \quad 1.73$$

$$a_c = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \log(I_{CORR}) \quad 1.74$$

se obtienen las ecuaciones deducidas en 1905 por Tafel, tanto para la rama anódica como la catódica y para una curva de polarización ($\log|I|$ vs. η) en un sistema metal-electrolito

$$\eta_a = a_a + b_a \log |I_{NET-A}| \quad 1.75$$

$$\eta_c = a_c + b_c \log |I_{NET-C}| \quad 1.76$$

La Figura 1.46 muestra la representación de estas ecuaciones como una curva de polarización experimental ($\log|I|$ vs. η). En esta gráfica, los valores de b_a y b_c se corresponden con las "Pendientes de Tafel" y son las pendientes de los tramos rectos que se aprecian

en cada una de las ramas, tanto anódica como catódica. Este tramo recto aparece a partir de un valor de sobrepotencial (η) suficientemente elevado y que, según diferentes autores, se sitúa a partir de $0,059 V^{35}$ desde el E_{CORR} .

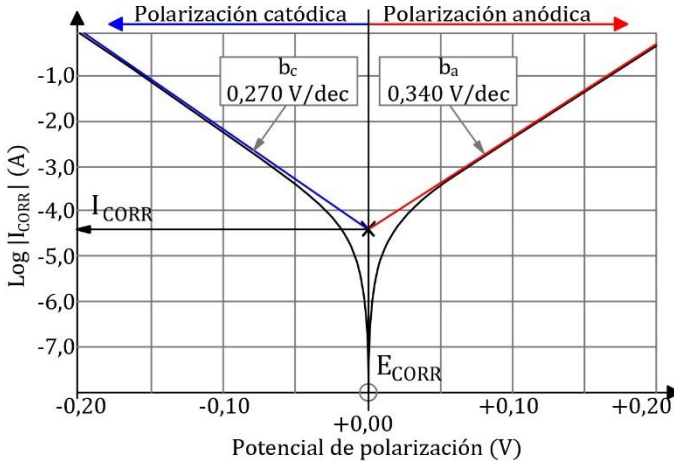


Figura 1. 46- Determinación de la intensidad de corrosión mediante el método de la Extrapolación de Tafel. Elaboración propia.

Mediante este diagrama es posible definir tanto el potencial de corrosión como la intensidad de corrosión de una armadura. Estos datos se obtienen gracias a la extrapolación de las pendientes b_a y b_c hasta $\eta = 0 \text{ V}$, es decir, al valor de E_{CORR} . El valor en el eje de ordenadas de la intersección de ambas rectas permite obtener la intensidad de corrosión (I_{CORR}) de la armadura sobre el que se aplica la polarización. Si el valor obtenido se normaliza por la superficie del electrodo analizado se obtendría el valor de la densidad de corrosión (i_{CORR}). Este procedimiento se conoce como el "Método de Extrapolación de Tafel", y está considerado como una de las leyes más importantes de la cinética electroquímica²²⁰⁻²²².

A nivel práctico, para obtener las curvas de polarización en cada uno de los tramos rectos de ambas semirreacciones se deben aplicar sobrepotenciales elevados. Esto supone un consumo de

tiempo considerable que, además, puede llegar a producir modificaciones irreversibles en la superficie metálica del electrodo.

Debido a esto, diferentes autores indican que no es conveniente emplear el método de la Extrapolación de Tafel repetidas veces sobre un mismo electrodo. Se debe esperar un tiempo entre ensayo y ensayo, de modo que el sistema vuelva a su estado de equilibrio, su E_{CORR} inicial. En el caso del acero embebido en hormigón, el tiempo de recuperación tras un barrido se considera de 3 días^{223,224}.

Pese a ser un método totalmente fiable y preciso, estas limitaciones que presenta han hecho que, tanto para el trabajo en laboratorio como para medidas in situ, se empleen otras técnicas menos agresivas sobre el metal analizado.

1.8.2.5. Método de Resistencia a la Polarización Lineal

Los inconvenientes del Método de Extrapolación de Tafel fueron subsanados con el método de la **Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)** propuesto por Stern y Geary²²⁵. Para ello, estos autores demostraron que, en la curva de polarización de un metal/electrolito, la intensidad neta (I_{NET}) en las inmediaciones del E_{CORR} tiene una relación lineal con el potencial aplicado ($E_{app} = E_{CORR} + \eta$). La descripción gráfica de esta relación retoma la representación presentada para las Ecuaciones de Butler-Volmer, es decir, el eje de ordenadas se representa de nuevo a partir del valor de la intensidad de corriente [Figura 1.47].

La razón de que se produzca este fenómeno se debe a que las semirreacciones anódica y catódica son aproximadamente del mismo orden en las inmediaciones del E_{CORR} . Para poder hacer un razonamiento que demuestre dicha relación, se debe partir de la ecuación de Butler-Volmer, ya presentada anteriormente y descrita de nuevo en la Ecuación 1.77.

$$I_{NET} = I_a - I_c = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right) \quad 1.77$$

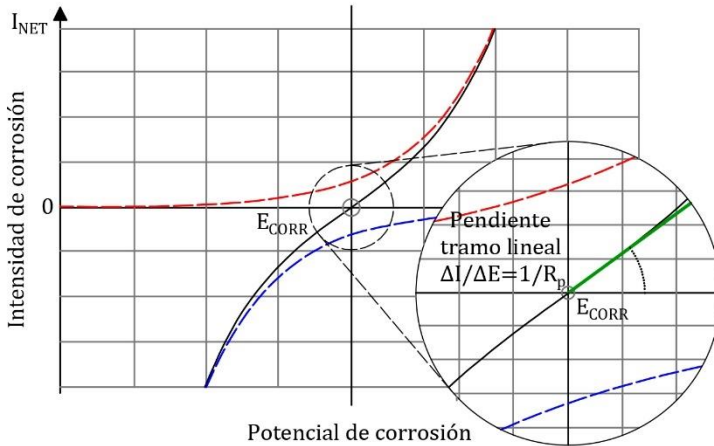


Figura 1. 47. -Obtención de la resistencia a la polarización a partir de la pendiente del tramo lineal de la curva de polarización en el entorno del potencial de corrosión. Elaboración propia.

Si se agrupan términos [Ecuación 1.77] introduciendo las constantes b'_a y b'_c , y se deriva la ecuación resultante respecto al potencial, se obtiene la recta tangente a cada punto de la curva de polarización según:

$$b'_a = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \tag{1.78}$$

$$b'_c = \frac{-R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \tag{1.79}$$

$$I_{NET} = I_a - I_c = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\eta}{b'_a}} - e^{\frac{\eta}{b'_c}} \right) \tag{1.80}$$

$$\frac{dI_{NET}}{dE_{CORR}} = \frac{I_{NET-A}}{b'_a} \cdot e^{\frac{\eta}{b'_a}} + \frac{I_{NET-C}}{b'_c} \cdot e^{\frac{\eta}{b'_c}} \tag{1.81}$$

La tangente en el punto en el que el sobrepotencial es 0 y, por tanto, el potencial equivale al potencial de corrosión (E_{CORR}), la ecuación resultante es:

$$\frac{dI_{NET}}{dE_{CORR}} = \frac{I_{NET-A}}{b'_a} \cdot e^{\frac{(\eta=0)}{b'_a}} + \frac{I_{NET-C}}{b'_c} \cdot e^{\frac{(\eta=0)}{b'_c}} \quad 1.82$$

$$\frac{dI_{NET}}{dE_{CORR}} = \frac{I_{CORR}}{b'_a} \cdot e^0 + \frac{I_{CORR}}{b'_c} \cdot e^0 \quad 1.83$$

y, operando:

$$\frac{dI_{NET}}{dE_{CORR}} = \frac{I_{CORR}}{b'_a} + \frac{I_{CORR}}{b'_c} \quad 1.84$$

$$\frac{dI_{NET}}{dE_{CORR}} = I_{CORR} \cdot \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{b'_c} \right) \quad 1.85$$

El término diferencial de la ecuación anterior corresponde a la resistencia a la polarización (R_p), tal y como se mostró en la Figura 1.47, y cuyo valor coincide con la pendiente en el tramo lineal de las proximidades del potencial de corrosión:

$$\frac{dI_{NET}}{dE_{CORR}} \cong \frac{1}{R_p} \quad 1.86$$

$$\frac{1}{R_p} = I_{CORR} \cdot \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{b'_c} \right) \quad 1.87$$

Si se opera la ecuación anterior y se aísla la intensidad de corrosión se obtiene:

$$I_{CORR} = \frac{1}{R_p \left(\frac{1}{b'_a} + \frac{1}{b'_c} \right)} \quad 1.88$$

$$I_{CORR} = \frac{b'_a \cdot b'_c}{b'_a + b'_c} \cdot \frac{1}{R_p} \quad 1.89$$

Si se retoman los razonamientos seguidos para la descripción de la Extrapolación de Tafel, estas deducciones introdujeron los coeficientes anódicos y catódicos (b_a y b_c) según:

$$b_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad 1.90$$

$$b_c = -\frac{2.303 \cdot R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F} \quad 1.91$$

y, por tanto:

$$b_a = 2.303 \cdot b'_a \quad 1.92$$

$$b_c = 2.303 \cdot b'_c \quad 1.93$$

Si se sustituyen las 2 ecuaciones anteriores en la Ecuación 1.89 el resultado es:

$$I_{CORR} = \frac{\frac{b_a}{2.303} \cdot \frac{|b_c|}{2.303}}{\frac{b_a}{2.303} + \frac{|b_c|}{2.303}} \cdot \frac{1}{R_p} \quad 1.94$$

y, operando:

$$I_{CORR} = \frac{2.303 \cdot (b_a \cdot |b_c|)}{2.303^2 \cdot (b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad 1.95$$

resultando:

$$I_{CORR} = \frac{(b_a \cdot |b_c|)}{2.303 \cdot (b_a + |b_c|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad 1.96$$

El primer término de la ecuación anterior corresponde a la constante B según:

$$B = \frac{(b_a \cdot |b_c|)}{2.303 \cdot (b_a + |b_c|)} \quad 1.97$$

por tanto, el valor de la intensidad de corrosión es:

$$I_{CORR} = \frac{B}{R_p} \quad 1.98$$

De esta forma, únicamente aplicando una pequeña polarización al sistema, es posible calcular la resistencia a la polarización (R_p) y obtener la intensidad de corrosión (I_{CORR}). Para el caso del acero embebido en hormigón, esta polarización puede consistir en un sobrepotencial de ± 10 mV, resultando en una alteración que no daña significativamente la armadura, aunque se repita varias veces.

Esta ecuación (Ecuación 1.98) fue publicada por Stern en 1957²²⁵ a partir de los trabajos previos de Bonhoeffer y Jena²²⁶, Simmons²²⁷ y Larson y Skold²²⁸, que ya habían observado la existencia de cierta relación lineal entre el valor de la resistencia a la polarización (R_p) y la intensidad de corrosión. Esta ecuación es la base teórica para la medida de la velocidad de la corrosión de un sistema uniforme.

La única incógnita que este procedimiento posee es el valor de la constante B . Muchos autores²²⁹⁻²³² han analizado este parámetro y afirman que su valor oscila entre 13 y 52 mV en la mayoría de los casos metal/electrolito. El valor exacto depende de la situación del metal, y si se encuentra en un estado pasivo o activo. Sin embargo, diferentes estudios han confirmado que, adoptando un valor medio de 26 mV, es posible conocer la intensidad de corrosión con un factor de error máximo en la predicción de 2²³³. En el caso de las medidas sobre armaduras embebidas en hormigón, donde prima más la practicidad y sencillez frente a la precisión, este grado de error resulta aceptable.

Las ventajas que este método presenta, como su facilidad para el cálculo de la intensidad de corrosión o la no necesidad de calcular la constante B , hacen que esta técnica se haya convertido en la más utilizada en los últimos 50 años. A diferencia del método de Tafel, este método se puede aplicar repetidas veces sobre un mismo

electrodo, ya que no altera el sistema y tanto el procedimiento de ensayo como de análisis son relativamente rápidos y sencillos.

A través de todo ese razonamiento, tanto el presentado para la Extrapolación de Tafel, como para el cálculo de la resistencia a la polarización, se ha podido comprobar que la alteración que se debe aplicar sobre un electrodo analizado puede acometerse de dos maneras claramente diferentes. Por un lado, alejándose del potencial de corrosión o de equilibrio hasta alcanzar las regiones lineales de las curvas de polarización y, de este modo, obtener la intensidad de corrosión extrapolando al valor de E_{CORR} . Por otro lado, acercándose al valor del potencial de equilibrio con pequeñas polarizaciones y estudiar la región lineal próxima a E_{CORR} . Pese a que ambos métodos de medida se han convertido en las técnicas de referencia (Extrapolación de Tafel) o la herramienta más utilizada por su rapidez (LPR), existen numerosas alternativas. En los siguientes apartados se realiza una breve descripción de algunos de estos métodos propuestos.

- **Método potenciodinámico**

Dentro de los métodos para el estudio de la corrosión en armaduras embebidas en hormigón, determinar la Resistencia a la Polarización (R_p) se ha convertido en la manera más rápida y sencilla de estimar la velocidad de corrosión. Esto se refleja en que diferentes normas han definido el procedimiento para poder llevar a cabo dicho método, como la UNE 112072:2011²³⁴ o la ASTM G59-97²³⁵.

Esta técnica consiste en la aplicación de un barrido de potencial de pequeño rango (entre ± 10 mV y ± 30 mV) entorno al potencial de corrosión en equilibrio (E_{CORR}), a una velocidad de barrido baja, normalmente 0,125 mV/s. A partir de la pendiente del tramo lineal que la curva de polarización $\Delta E - \Delta I$ presenta en el entorno de E_{CORR} , es posible obtener R_p . Sin embargo, pese a la simplicidad del método, esta técnica muestra diferentes factores limitantes que varios autores han expuesto a lo largo de los años.

El aspecto más limitante de este método lo indicaron Macdonald^{236,237} y Townley²³⁸ a finales del siglo pasado. Estos autores decidieron analizar mediante un circuito equivalente el comportamiento del sistema electroquímico de la manera más aproximada posible. Para ello, y por su simplicidad, emplearon el circuito propuesto por Randles en 1947²³⁹ [Figura 1.48].

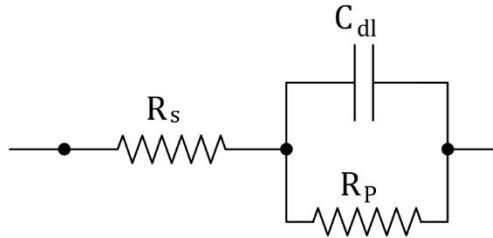


Figura 1. 48- Circuito equivalente propuesto por Randles para la modelización del comportamiento de la interfaz acero-hormigón. Adaptación²³⁹.

Este circuito está compuesto por dos resistencias y un condensador que representan la resistencia a la polarización [R_p], la resistencia eléctrica del sistema [R_s] y la capacidad interfacial del sistema metal/electrolito [C_{dl}].

A través de este circuito, para describir el método, Townley desarrolló la fórmula por la que obtenía una resistencia aparente [R_a] en función del potencial aplicado y la velocidad de barrido:

$$\frac{1}{R_a} = \frac{1}{R_s + R_p} + \left(\frac{R_p}{R_s \cdot (R_s + R_p)} \right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_v}} \quad 1.99$$

donde t es la constante en función del potencial aplicado y la velocidad de barrido, y τ_v hace referencia a la constante de tiempo²³⁹. En el caso de que se alcanzara un régimen estacionario, la ecuación anterior se podría simplificar a:

$$\frac{1}{R_a} = \frac{1}{R_s + R_p} \quad 1.100$$

Para poder alcanzar la condición de estacionario, la velocidad de barrido debe ser suficientemente baja. La magnitud de los valores de $[R_s]$ y $[R_p]$ también influye, ya que, en estacionario, la resistencia aparente que se obtiene corresponde a la suma de $[R_s]$ y $[R_p]$. Solo es posible considerar $[R_p]$ como equivalente a $[R_a]$ en el caso de que $[R_p]$ sea mucho mayor que $[R_s]$.

La limitación de los tiempos largos para alcanzar el régimen estacionario y la necesidad de compensar la caída óhmica $[R_s]$ han llevado a diferentes autores a buscar alternativas o mejoras en el método de la resistencia a la polarización lineal.

González^{240,241} propuso emplear un barrido potenciodinámico cíclico para obtener la curva de polarización o voltagrama, tal y como se define en la Figura 1.49. Aunque este método está aceptado y es una herramienta de gran utilidad hoy en día, sigue existiendo la posibilidad de conducir a resultados erróneos. El análisis de tipo gráfico que se realiza para obtener la resistencia óhmica presenta cierta dificultad para acotar, en la curva de polarización, el tramo con una tendencia lineal clara, tal y como han demostrado varios autores²⁴²⁻²⁴⁴. Debido a esto, el método requiere apoyarse en técnicas complementarias para compensar la caída óhmica, R_s .

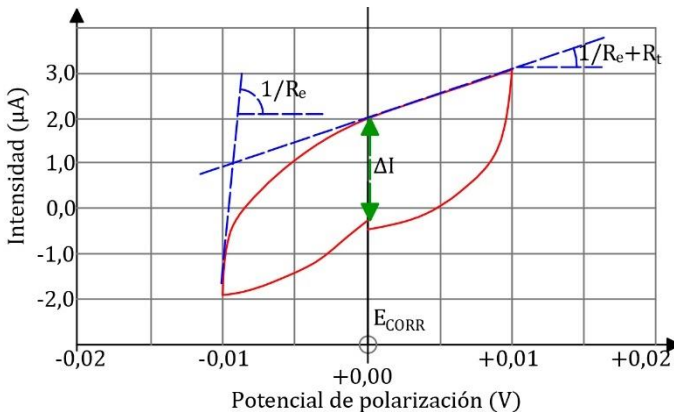


Figura 1. 49- Respuesta presentada por González et al. al aplicar un barrido potenciodinámico de ± 10 mV. Adaptación ²⁴⁰.

Otros autores han optado por buscar técnicas de medida alternativas al cálculo de la resistencia a la polarización lineal, pero partiendo de la base propuesta por las técnicas basadas en los barridos potenciodinámicos.

- **Voltametría cíclica**

Siguiendo la línea del barrido potenciodinámico, diferentes autores plantearon la técnica de medida basada en la voltametría cíclica. Se trata de un método de medida electroquímico introducido por Kemula en 1958²⁴⁵ para el estudio sobre electrodos de mercurio, pero que rápidamente se extendió con el propósito de investigar los procesos de oxidación anódicos en los fenómenos de corrosión²⁴⁶⁻²⁴⁸. En este caso, la técnica está basada en la aplicación sobre el electrodo de trabajo de una señal en forma de onda de potencial y que cambia linealmente con el tiempo, tal y como se muestra en la Figura 1.50²⁴⁹.

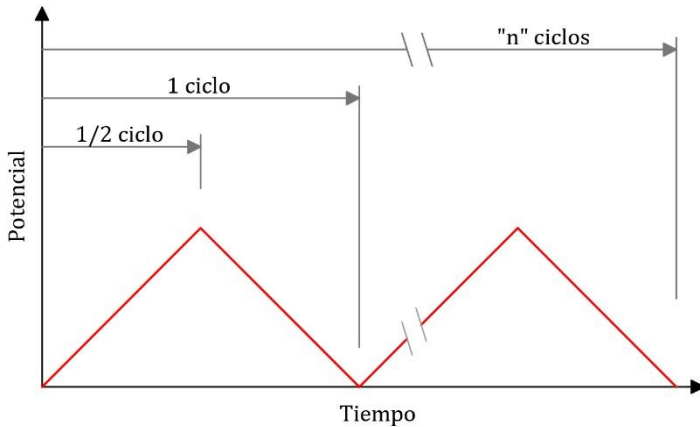


Figura 1.50- Secuencia de potencial aplicada para el estudio mediante voltametría cíclica. Elaboración propia.

La pendiente [V/s] es la velocidad del ensayo y un ciclo se completa cuando el potencial regresa al valor inicial o estado de equilibrio. Los resultados de este tipo de medidas se pueden representar mediante la relación entre potencial aplicado y la

intensidad de corriente del electrodo sobre el que se realiza la medida [Figura 1.51], lo que también permite estimar la reversibilidad del electrodo²⁴⁹.

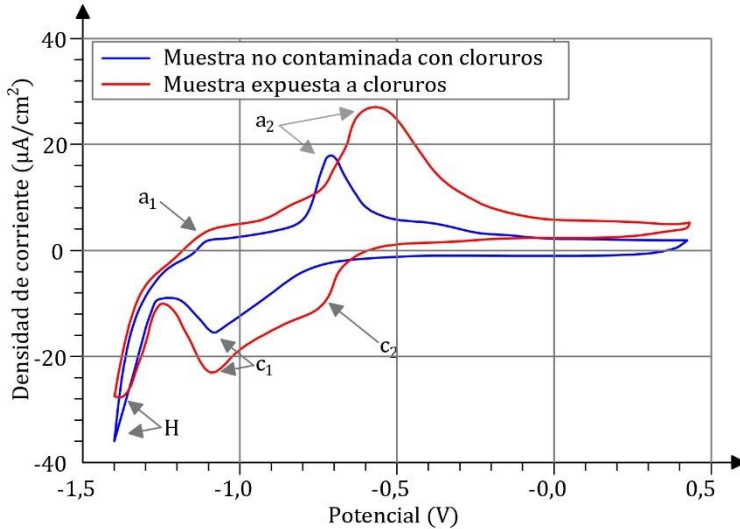


Figura 1. 51- Voltagrama de dos muestras analizadas mediante voltametría cíclica. Adaptación²⁴⁹.

La voltametría cíclica posibilita analizar las reacciones de reducción y oxidación y la formación de productos originados por la corrosión en la superficie del acero embebido en hormigón^{250,251}. Son muchos los estudios que han empleado esta técnica para analizar las armaduras del hormigón armado²⁵²⁻²⁵⁸. El ejemplo que se presenta en la Figura 1.51 (línea azul) corresponde al estudio de una muestra no afectada por la presencia de cloruros. Su voltagrama muestra dos picos anódicos y dos catódicos (a_1 y a_2 , c_1 y H respectivamente). El pico a_1 se puede atribuir a la formación de la capa de $Fe(OH)_2$ y FeO ; y el pico a_2 se atribuye a la formación de Fe^{2+} y Fe^{3+} . El pico c_1 define la reacción de reducción, correspondiente al pico a_2 , y el pico H se asocia a la evolución del hidrógeno²⁴⁹. El voltagrama de la muestra afectada por la presencia

de cloruros (Figura 1.51, línea roja) muestra mayores intensidades en los picos anódicos y un pico catódico nuevo (c_2) asociado a la mayor intensidad del pico anódico a_2 .

Como se puede ver, estos resultados no aportan un valor numérico sobre la intensidad de corrosión exacto, pero sí permite obtener un resultado sobre el que poder interpretar el estado en el que se encuentra la armadura analizada. Para ello, es necesario disponer de modelos sobre los que realizar dichas interpretaciones.

1.8.2.6. Análisis de la respuesta transitoria

A raíz de la imprecisión que se obtiene mediante los métodos potenciodinámicos, son muchos los autores que han propuesto técnicas alternativas que corrijan este error^{242,259,260}. Estos métodos alternativos hacen referencia a aquellos que se centran en el análisis de la respuesta del sistema cuando se le aplica un escalón de corriente (galvanostático) o de potencial (potenciostático).

- Potenciostático

La técnica para calcular la resistencia a la polarización lineal (R_p) mediante el pulso potenciostático consiste en la aplicación de una señal de potencial constante (normalmente ± 10 mV, pero en el caso de las armaduras embebidas en hormigón armado se suele utilizar ± 20 mV). Esta señal, en forma de cuadrados (Figura 1.52, línea azul), se aplica entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar y se controla mediante el electrodo de referencia. Esta perturbación genera una respuesta de intensidad en el sistema que se analiza posteriormente²⁴⁹ (Figura 1.52, línea roja). El periodo de tiempo que dura la aplicación del potencial se determina por el tiempo que necesita el sistema para que la corriente alcance un estado estacionario. De esta manera, la resistencia a la polarización se puede calcular según la Ecuación 1.101, y, por tanto, obtener la intensidad de corrosión mediante la ecuación de Geary (1.102).

$$R_p^* = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad 1.101$$

$$I_{CORR} = \frac{B}{R_p^*} \quad 1.102$$

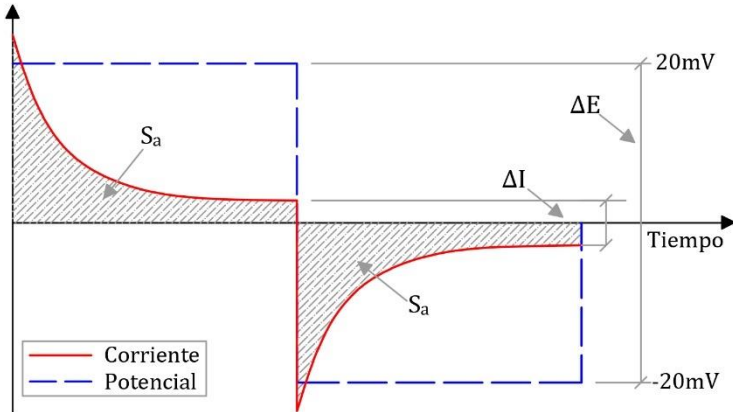


Figura 1. 52- Potencial aplicado (azul) y respuesta de la intensidad de corriente (rojo) durante la medida potencioestática. Elaboración propia.

Nótese que, tal y como se presentó en apartados anteriores, el valor de la resistencia a la polarización lineal no es el real (R_p^* , Ecuación 1.102), sino que es una suma de la resistencia a la polarización y la resistencia óhmica del medio, resultando en una resistencia aparente (R_a). Si este error no se corrige mediante el cálculo de R_s por métodos complementarios, los resultados obtenidos pueden ser diferentes del valor real de corrosión de una armadura.

Este error hizo que los mismos autores buscaran la posibilidad de calcular el valor de I_{CORR} sin recurrir a la ecuación de Stern y Geary (Ecuación 1.102) y el error que se asume con ello²⁶¹. Para llevarlo a cabo, se centraron en el análisis de la carga acumulada²⁴⁹. Cuando el acero es polarizado mediante la aplicación de la señal de potencial

presentada anteriormente, la carga que se consume desde el punto inicial ($t = 0$), hasta un punto final (t), se puede definir como:

$$q_{total} = \int_0^t I dt \quad 1.103$$

donde la carga total consumida (q_{total}) se expresa en Coulombs. Por lo tanto, el área bajo las líneas de corriente-tiempo [zonas sombreadas de la Figura 1.52], se pueden emplear para determinar la carga consumida durante el proceso de polarización. Se debe destacar que esta carga consumida supone la suma de la carga en el proceso de corrosión y la capacitancia de la doble capa (definida con más detalle en el Capítulo 3) y, por tanto, debería considerarse también en los cálculos. La carga empleada por la capacitancia de la doble capa puede calcularse mediante la ecuación:

$$q_{dl} = C_{dl} \cdot V \quad 1.104$$

donde la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se presenta en Faraday y V es el potencial aplicado en Voltios. El valor de la capacitancia se puede determinar también mediante métodos alternativos como Espectroscopía de Impedancia o pulsos galvanostáticos. Si la capacitancia de la doble capa se elimina del total de la carga analizada, es posible obtener la carga consumida real durante los procesos de corrosión mediante la ecuación:

$$q_{CORR} = q_{total} - q_{dl} \quad 1.105$$

Esta carga obtenida representa la carga resultante de ambos procesos, la polarización anódica y la polarización catódica y, además, teniendo en cuenta el efecto de la capacitancia de la doble capa. De esta manera es posible calcular la pérdida de masa de la armadura mediante la ley de Faraday según²⁶¹:

$$m = \frac{q_{CORR} \cdot M}{n \cdot F} \quad 1.106$$

donde m se refiere a la pérdida de masa en gramos, M es la masa atómica del metal (55,845 g/mol para el acero), n son el número de electrones que se intercambian en la reacción (en este caso 2) y F es la constante de Faraday (96.487 C/mol). Si se tiene en cuenta la densidad del hierro ($\rho_{Fe} = 7,87 \text{ g/cm}^3$) es posible calcular la densidad de corrosión (i_{CORR}) a partir de la profundidad de material corroído por unidad de tiempo, que equivale a la velocidad de corrosión (V_{CORR}), según:

$$i_{CORR}(\mu A/cm^2) = \frac{V_{CORR}(mm/año)}{0,0116} \quad 1.107$$

Pese a la mejora en la precisión de los resultados obtenidos mediante esta variante para la misma perturbación, su proceso, mucho más laborioso, ha favorecido que se utilice directamente la primera opción, la fórmula de Stern-Geary²²⁵. Como ya se dijo anteriormente, el error que se asume, para el caso del análisis de la corrosión en hormigón armado es aceptable.

- **Galvanostático**

Otra de las técnicas empleadas por muchos autores y similar a la definida anteriormente es el método de cálculo de la intensidad de corrosión mediante pulsos galvanostáticos. En esta ocasión, a diferencia de un escalón de potencial, la perturbación que se aplica sobre el sistema se realiza empleando un pulso galvanostático.

Se trata de una técnica de polarización rápida y no destructiva que, como ya se avanzaba, consiste en la aplicación de un pulso galvanostático de corriente anódica durante un corto periodo de tiempo entre el electrodo auxiliar, situado en la superficie de la pieza, y la armadura embebida que se analiza. La duración de este escalón de corriente depende del periodo de tiempo necesario para que el sistema se estabilice. Ante esta situación la armadura se polariza anódicamente y el cambio resultante en el potencial electroquímico se mide respecto a un electrodo de referencia y se representa en función del tiempo²⁴⁹ (Figura 1.53a).

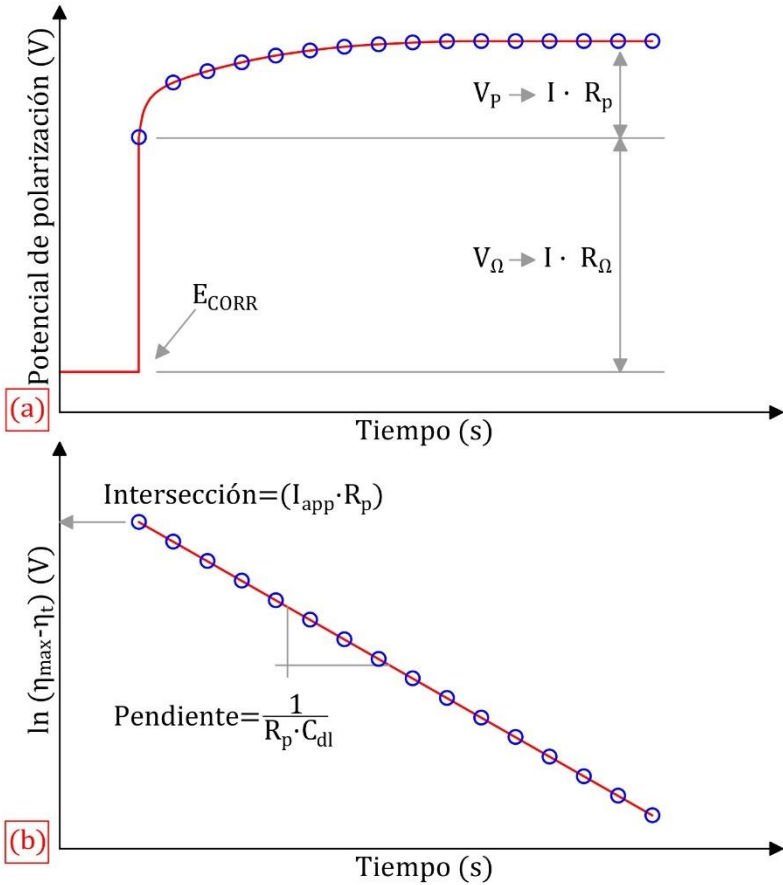


Figura 1. 53- Pulso galvanostático (a) y respuesta (b). Adaptación²⁶⁹.

El principal inconveniente que surgió inicialmente con esta técnica fue el tiempo que requería el sistema para alcanzar un periodo estacionario y poder calcular R_p de manera fiable^{240,242,262}. Los estudios de Jones y Greene²⁶³ sobre acero inoxidable en disolución, realizados en la década de los 60, se centraron en analizar de manera gráfica los pulsos galvanostáticos o utilizar pulsos de diferentes intensidades para solucionar los largos periodos de tiempo necesarios²⁶⁴⁻²⁶⁹.

Sin embargo, fueron los trabajos de Newton y Sykes²⁶⁹, o de Suzuki²⁷⁰ los que solucionaron los problemas de esta técnica, linealizando la respuesta del sistema al pulso (representación logarítmica de la respuesta potencial-tiempo, Figura 1.53b). De este modo se consiguió obtener el valor de la intensidad de corrosión mediante la utilización de un rango de corriente aplicado comprendido entre 10 y 100 μA , y una duración del escalón de corriente de entre 5 y 30 segundos^{204,271}. En la Figura 1.53 se describe este procedimiento gráficamente. Numéricamente, cuando la corriente (I_{app}) se aplica a la armadura, la polarización sobre la barra (η_t) para un tiempo t , se puede expresar según la siguiente fórmula:

$$\eta_t = I_{app} \cdot (R_p \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{R_p \cdot C_{dl}}}\right) + R_s) \quad 1.108$$

donde (R_p) es la resistencia a la polarización, (C_{dl}) la capacitancia de la doble capa y la resistencia óhmica en ohmios es (R_s). Si se toman logaritmos en la ecuación anterior, los valores de (R_p) y (C_{dl}) se pueden calcular según²⁶⁹:

$$\ln(\eta_{max} - \eta_t) = \ln(I_{app} \cdot R_p) - \frac{t}{R_p \cdot C_{dl}} \quad 1.109$$

donde (η_{max}) es el valor del potencial final de equilibrio.

De la Figura 1.53b, el potencial resultante para un tiempo ($t = 0$) corresponde al término [$I_{app} \cdot R_p$], y la pendiente de la recta es $1/(R_p \cdot C_{dl})$. El valor del potencial remanente corresponde al término [$I_{app} \cdot R_s$], que es equivalente a la caída óhmica generada por el recubrimiento de hormigón. Tras resolver estas ecuaciones y calcular R_p , la corrosión se puede obtener mediante la ecuación de Stern-Geary²²⁵ descrita anteriormente (Ecuación 1.98).

Este método ha sido extensamente utilizado para la medida de la intensidad de corrosión in situ²⁷²⁻²⁸⁰. De hecho, muchos sistemas comercializados actualmente, como el GalvaPulse® o el CorroMap®

emplean esta técnica de medida para la determinación de la intensidad de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón^{281,282}.

- Estudio de la curva de relajación frente a un pulso galvanostático

A raíz de los inconvenientes surgidos inicialmente en la aplicación del pulso galvanostático, otros autores, como Delahay²⁸³ o Kanno²⁸⁴, plantearon el estudio de la curva de relajación del potencial una vez finalizado el pulso, en vez de estudiar la respuesta durante la duración de la perturbación.

Esta técnica, de igual forma que el caso anterior, consiste en desplazar el potencial de equilibrio del electrodo medido hasta un sobrepotencial máximo ($\eta_{max} = E_{max} - E_{CORR}$). La respuesta que se registra comienza cuando finaliza el pulso, instante en el que el electrodo tiende a volver a su potencial original (E_{CORR}), reflejando la polarización del sistema ($\eta_0 = E_{max} - E_0$). De esta forma, se consume gradualmente toda la carga adquirida durante la reacción de corrosión previa. Este descenso o relajación es una función de tipo exponencial que, igual que en el caso anterior, también se puede linealizar representando los valores obtenidos mediante logaritmos en el eje de potenciales (Figura 1.54).

La ecuación que gobierna esta reacción es muy similar a la descrita anteriormente:

$$\ln(\eta_t) = \ln(\eta_0) - \frac{t}{R_p \cdot C_{dl}} \quad 1.110$$

En este caso, la pendiente también corresponde a la inversa del término [$R_p \cdot C_{dl}$] y al extrapolar a tiempo inicial ($t = 0$), se obtiene el sobrepotencial real (η_0). De esta forma, y mediante el estudio de la carga, es posible obtener la capacitancia del sistema y la resistencia a la polarización²⁸⁴:

$$C_{dl} = \frac{\Delta q}{\eta_0} \tag{1.111}$$

$$R_p = \frac{\Delta t}{2.303 \cdot C_{dl} \cdot \ln(\eta)} \tag{1.112}$$

Este método presenta la ventaja de ser rápido, sencillo y que no causa daño a la muestra analizada, además de que es insensible a los valores de caída óhmica existentes³⁵. Esto le ha conferido un gran potencial para su utilización en trabajos de campo^{259,286-288}.

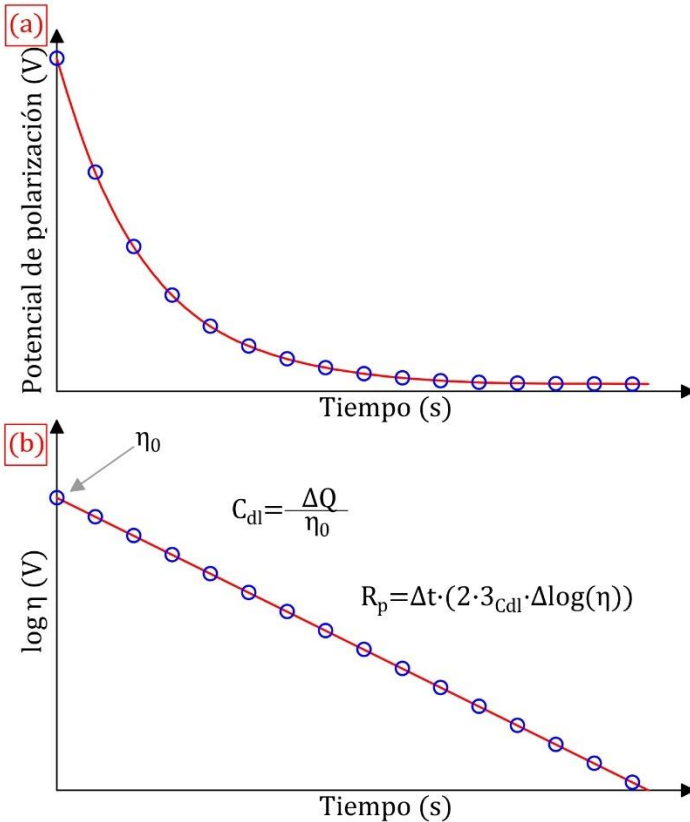


Figura 1. 54. -Curva de (a) relajación del potencial tras pulso galvanostático y (b) respuesta linealizada. Adaptación^{284,285}.

Sin embargo, autores como González²⁸⁷⁻²⁸⁹ han recalcado la complejidad del estudio sobre la curva de relajación, ya que el proceso de corrosión se compone de numerosos procesos parciales. Para ello, plantearon una alternativa basada en el estudio parcial sobre dos puntos de la curva de relajación con la finalidad de simplificar el proceso y, de este modo, reducir el error que se pudiera cometer. Bastidas et al.²⁸⁹ también propusieron una variante al estudio de la relajación tras un pulso galvanostático, pero en este caso, mediante un pulso potencioestático y, de esta forma, controlar el grado de polarización sobre la muestra con mayor precisión²⁸⁹.

Estos sistemas permiten calcular R_p de una manera rápida y sin obligar a llegar al estacionario. Sin embargo, no aportan información sobre los distintos componentes del circuito de Randles (C_{dl} , R_s), y poder así, obtener más información del proceso de corrosión. Este detalle se intentó resolver mediante los métodos de ajuste a curvas experimentales.

1.8.2.7. Método de ajuste a curvas experimentales

Otra alternativa que despertó el interés de muchos investigadores para encontrar métodos fiables y precisos para el cálculo de la intensidad de corrosión fue el ajuste a curvas experimentales. Esta técnica se basa en la comparativa entre las curvas experimentales obtenidas tras la aplicación de una perturbación a un sistema y modelos teóricos. De este modo, el objetivo se centra en predecir la respuesta del sistema en estado estacionario.

Los modelos teóricos son circuitos eléctricos compuestos por resistencias y condensadores, cuya respuesta al aplicar la perturbación en cuestión se asimile lo máximo posible a la del sistema estudiado. Habitualmente se realiza un ajuste iterativo por mínimos cuadrados para obtener los parámetros de las ecuaciones que modelizan la respuesta eléctrica de dichos circuitos equivalentes^{290,291}. A través del valor de estos parámetros (C_{dl} , R_s y

R_p) es posible calcular el valor de la intensidad de corrosión (I_{CORR}), tal y como se demuestra en los siguientes apartados.

- **Espectroscopia de Impedancia (EIS)**

La técnica de la Espectroscopia de Impedancia se ha convertido en una de las herramientas más empleadas en los últimos años^{249,292}. Su popularidad se debe a que el análisis de la respuesta del sistema proporciona información sobre la capacitancia de la doble capa, la interfaz del metal-hormigón, la estructura, las reacciones, la velocidad de corrosión y la resistencia eléctrica del electrolito²⁹³⁻²⁹⁵.

En el caso de la EIS, se estudia la respuesta del sistema a la aplicación de un estímulo de potencial sinusoidal de corriente alterna de baja amplitud ($E_{CORR} \pm 10-20$ mV) que se realiza a distintas frecuencias²⁶⁶.

Antes de continuar, se debe tener en cuenta la diferencia entre la corriente continua y el circuito de corriente alterna que se emplea en este método. Como ya se indicaba anteriormente, los modelos teóricos hacen referencia a un circuito eléctrico con elementos básicos como resistencias y condensadores. Por lo tanto, interpretando la respuesta del sistema a una corriente alterna se pueden entender los procesos de corrosión del sistema y dictaminar los propios valores de este fenómeno.

En la corriente continua, la Ley de Ohm rige la relación entre potencia, intensidad y resistencia:

$$V = I \cdot R \quad 1. 113$$

donde V es el potencial, I la intensidad y R la resistencia.

Sin embargo, en la corriente alterna, la condición definida por la Ley de Ohm se convierte en:

$$V = I \cdot Z \quad 1. 114$$

donde Z es la impedancia. Esta impedancia corresponde al flujo de corriente alterna y hace referencia a la suma de la resistencia y la reactancia.

Todos los elementos presentes en el circuito producen una impedancia. La resistencia creada por los condensadores e inductores depende de la frecuencia, mientras que la resistencia creada por las resistencias es independiente de las frecuencias aplicadas³⁵. Matemáticamente, se puede expresar según:

$$Z = R \cdot jX \quad 1.115$$

donde R es la resistencia real del circuito (resistencias) y X la parte imaginaria; j es la unidad de la parte imaginaria. Dentro de la parte imaginaria, es posible encontrar dos tipos de elementos, la reactancia de una bobina o inductor (X_L) o la reactancia generada por un condensador (X_C).

La representación del estímulo de potencial sinusoidal de baja amplitud que se aplica con la EIS se puede representar tal y como se define en a Figura 1.55.

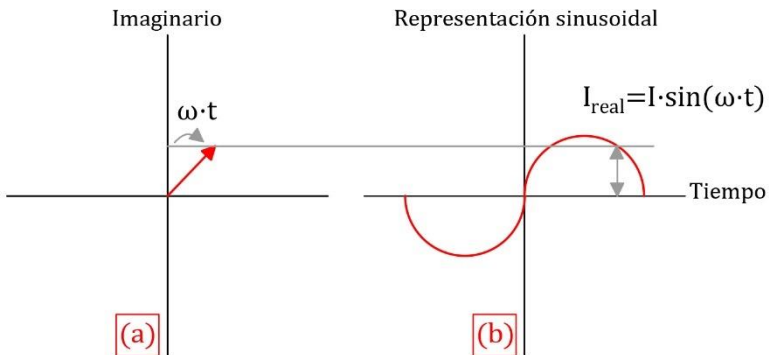


Figura 1.55- Relación entre la corriente alterna sinusoidal y la representación del vector rotatorio. Adaptación²⁴⁹.

En la Figura 1.55a, el eje de abscisas muestra la corriente observada, por lo que es la componente real del vector, mientras que

la componente de ordenadas es la contribución que no se observa, denominada componente imaginaria.

La descripción matemática de ambos componentes es:

$$\text{Componente real} = I_x = |I| \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad 1.116$$

$$\text{Componente imaginaria} = I_y = |I| \cdot \text{sen}(\omega \cdot t) \quad 1.117$$

donde t es el tiempo, ω es la frecuencia en radianes por segundo ($2\pi f$) y f es la frecuencia en Hercios.

Para separar ambos componentes, real (I_x) e imaginaria (I_y), la magnitud de la parte imaginaria debe multiplicarse por:

$$j = \sqrt{-1} \quad 1.118$$

Posteriormente, los valores real e imaginario deben ser analizados de manera separada. Las ecuaciones que definen la corriente alterna de la impedancia corresponden a:

$$E_{total} = E_{real} + E_{imaginaria} = E' + j \cdot E'' \quad 1.119$$

$$I_{total} = I_{real} + I_{imaginaria} = I' + j \cdot I'' \quad 1.120$$

$$Z_{total} = Z' + Z'' = \frac{E' + j \cdot E''}{i' + j \cdot i''} \quad 1.121$$

La amplitud en valor absoluto de la impedancia $|Z|$ y la fase del ángulo se definen por:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad 1.122$$

$$\tan\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad 1.123$$

El objetivo de esta técnica que se sirve de la corriente alterna es medir la impedancia de Z , Z' y Z'' y luego, modelizar la respuesta del sistema mediante un circuito simple²⁹⁶.

La representación de la respuesta de un sistema ante un estímulo de corriente alterna se realiza normalmente mediante el gráfico Nyquist (Figura 1.56). Este gráfico es similar al descrito en la Figura 1.55b. Cada uno de los puntos de la gráfica corresponde a la impedancia de cada una de las frecuencias a las que se ha sometido el sistema electroquímico. En esta representación, la impedancia puede considerarse como el vector de longitud $|Z|$ y el ángulo entre este vector y el eje de abscisas es el ángulo $\theta^{297,298}$. Para las frecuencias más altas, en la intersección izquierda del semicírculo con el eje de abscisas, la impedancia del circuito corresponde únicamente a la resistencia óhmica (R_s).

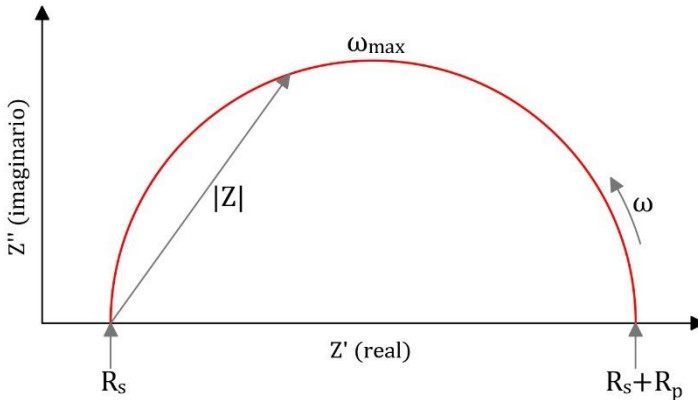


Figura 1. 56-Gráfico Nyquist de un estudio EIS. Adaptación²⁴⁹.

Este hecho ha fomentado que, además de utilizar la EIS para el estudio de distintos sistemas, se haya empleado en numerosas ocasiones como técnica complementaria de otras, como la LPR, para el cálculo de R_s y, de esta forma, corregir el valor de R_a y obtener una R_p mucho más precisa.

El segundo método de presentación de la respuesta del sistema a la corriente alterna a diferentes frecuencias es mediante el gráfico Bode (Figura 1.57). En este caso, se representan a tres ejes las curvas frecuencia-impedancia en valor absoluto, y frecuencia con fase (θ)²⁹⁸. La ventaja de este método frente al anterior (Nyquist),

reside en su mayor facilidad para distinguir las frecuencias, representadas en abscisas. La primera de las curvas (a) se utiliza para el cálculo del valor de R_p y R_s . Para frecuencias más altas y bajas la $|Z|$ es independiente de la frecuencia. Debido a esto, en las frecuencias más altas la resistencia óhmica (R_s) es quien gobierna la impedancia y, para las más bajas, son tanto la resistencia óhmica como la resistencia a la polarización ($R_s + R_p$) quienes controlan la impedancia.

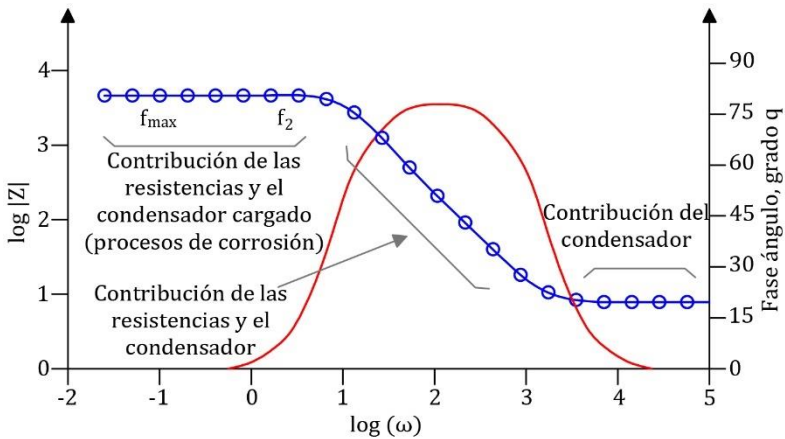


Figura 1. 57- Representación Bode de un estudio de EIS. Adaptación²⁴⁹.

Este método de representación es el más utilizado cuando los valores representados en Nyquist no muestran un ajuste preciso a la figura de un semicírculo, ya que facilita una representación mucho más comprensible²⁹⁷.

La aparición de circuitos alternativos al presentado por Randles²³⁹ se debe al interés por obtener más información del sistema sobre el que se aplica el estímulo de corriente alterna y mejorar el ajuste de los datos experimentales²⁹⁹⁻³⁰¹. Para poder comprender esto, la respuesta a la perturbación se debe comparar con la de un circuito teórico que represente el sistema analizado. En este caso, y al tratarse de un sistema de corriente alterna, la impedancia que se genera en estos circuitos difiere de la respuesta habitual

representada mediante el circuito de Randles y sus variantes, y se debe representar el sistema mediante de un elemento de fase constante (CPE de sus siglas en inglés “*Constant Phase Element*”) y la impedancia de Warburg (Z_D), un caso concreto de CPE. A partir de este matiz han surgido numerosas variantes del circuito de Randles²³⁹ para estudiar la respuesta de un sistema. En la Figura 1.58 se presenta el caso más habitual. Este circuito incluye una impedancia de Warburg en serie con la R_p para simular los procesos de difusión. Además, se utiliza un CPE para representar el comportamiento no ideal del capacitor de la doble capa³⁰². Este fenómeno se atribuye a la carga y descarga de la interfase acero-hormigón, que no es totalmente homogénea debido a que tanto la superficie de las armaduras como del propio hormigón presentan niveles de heterogeneidad considerables.

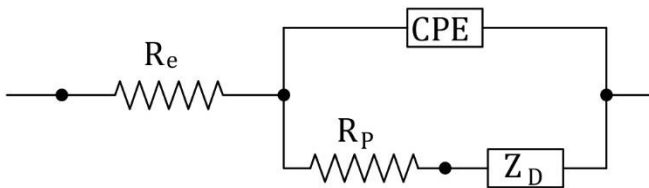


Figura 1.58- Circuito de Randles modificado para el estudio de sistemas de corrosión sometidos a perturbaciones mediante corriente alterna (EIS). Adaptación²⁹¹.

También se pueden encontrar variantes donde se emplean más sistemas de resistencia-condensador en paralelo (RC)^{303,304} (Figura 1.59). La finalidad de este planteamiento es representar los distintos factores que pueden afectar a la cinética de la corrosión de los sistemas de acero-hormigón, como la velocidad variable de corrosión, productos de la corrosión o la geometría del electrodo entre otros. Además, pueden mejorar la respuesta de los sistemas que incorporan las impedancias de Warburg^{303,304}. Este tipo de circuitos mejoran considerablemente la calidad del ajuste, pero resulta cada vez más complicado interpretar el significado físico-

químico de todos los componentes eléctricos^{305,306}. Esto termina dificultando también la obtención de C_{dl} , R_s y R_p .

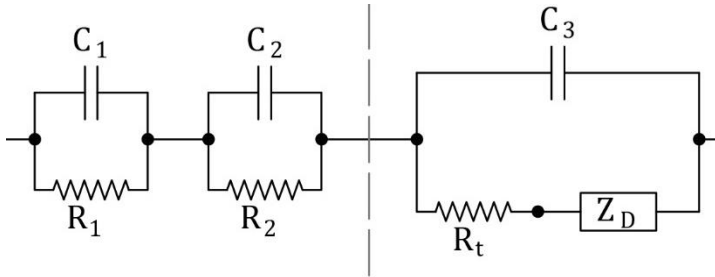


Figura 1. 59- Circuito eléctrico con varios sistemas resistencia-condensador para un mejor ajuste en ensayos EIS. Adaptación³⁰³.

En cualquier caso, para poder obtener de la forma más fiable R_p debe registrarse la respuesta del sistema a bajas frecuencias, lo que implica largos tiempos de medida (aproximadamente, una hora) para poder obtener un espectro de impedancias completo (de 10^{-5} Hz a 10^6 Hz)^{266,306}. Como el método de Tafel, esta manera de analizar un sistema puede producir alteraciones irreversibles en la muestra que se analiza. Bien es cierto que estas técnicas han mejorado desde los años 80. Sin embargo, los instrumentos necesarios para llevar a cabo estas medidas resultan todavía sofisticados, limitando bastante la aplicación del método de EIS en campo y relegándolo a medidas en laboratorio.

De todas formas, si únicamente se desea conocer el valor de R_p de manera fiable, el sistema debe someterse a muy bajas frecuencias (de 10^{-3} Hz a 10^6 Hz), lo que también implica largos tiempos de medida^{266,306}. Por tanto, este ensayo puede alterar el sistema del mismo modo, lo que también ha condicionado y limitado su uso.

- **Análisis armónico**

El análisis armónico más que una técnica propia puede definirse como una extensión de la Espectroscopía de Impedancia (EIS). Se trata de un método relativamente nuevo y de ejecución bastante más sencilla y rápida comparada con su predecesora²¹¹. Igual que la

EIS, esta técnica se ejecuta mediante la aplicación de una perturbación en corriente alterna al sistema, pero a una sola frecuencia y, posteriormente, se analiza la respuesta de intensidad de corriente alterna (I_1). Este proceso se repite dos veces más con frecuencias más altas para obtener I_2 e I_3 .

Esta técnica se basa en que la superficie corroída actuará como rectificador, por lo que las respuestas de la segunda y tercera perturbación no serán lineales respecto a la primera³⁰⁷. La corrosión, por tanto, se puede calcular mediante la fórmula³⁰⁸:

$$I_{CORR} = \frac{I_1^2}{\sqrt{48} \cdot \sqrt{2I_1 \cdot I_3 - I_2^2}} \quad 1. 124$$

De esta forma, de manera rápida y sencilla, es posible calcular la intensidad de corrosión a partir del desarrollo descrito en la EIS. Esta técnica, además, presenta la ventaja de que permite el cálculo de las pendientes de Tafel directamente a partir de:

$$\frac{1}{\beta_a} \text{ o } \frac{1}{\beta_c} = \frac{1}{2} \cdot V_0 \cdot \left(\frac{I_1}{I_{CORR}} + \frac{4I_2}{I_1} \right) \quad 1. 125$$

Una de las desventajas que presenta este método, junto con la EIS, igual que con la técnica de la Resistencia a la Polarización Lineal, es que se asume que la corrosión es uniforme. En caso de existir una corrosión muy localizada, el estudio mediante estos métodos podría inducir a error²¹¹.

- **Análisis del ruido electroquímico**

El análisis del ruido electroquímico es otra de las técnicas emergentes desarrollada en los últimos años y que permite obtener información sobre el mecanismo y valor de la intensidad de corrosión³⁰⁹. Este método de ensayo se centra en la medida y análisis de las fluctuaciones de corriente y potencial frente a una perturbación de tipo "ruido electroquímico"³¹⁰.

Para ello, se debe situar una fuente de ruido electroquímico dentro de la zona donde es probable que exista corrosión. Posteriormente, y para un rango de frecuencias amplio (10 μ Hz a 1 Hz), se monitoriza la respuesta del sistema en función del tiempo y, de esta forma, se obtienen los datos de ruido como registro de la fluctuación del potencial y de la corriente²¹¹. Esta señal obtenida se transforma en forma de amplitud y frecuencia basándose en la transformada rápida de Fourier o en el método de máxima entropía de análisis espectral. El intervalo de medición suele ser de entre 2 y 10 segundos, en función de la gama de frecuencias²¹¹.

Las fluctuaciones espontáneas y aleatorias del flujo de corriente se registran mediante un amperímetro de resistencia casi nula (ZRA) entre dos electrodos (σ_I), y las fluctuaciones de potencial (σ_E) se pueden analizar empleando un electrodo de referencia. La resistencia a la polarización lineal se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad 1.126$$

A partir del valor de R_p obtenido es posible calcular la intensidad de corrosión mediante la ecuación de Stern y Geary, ya definida en apartados anteriores²²⁵. Además, considerando el coeficiente de variación de la corriente (I) es posible identificar el tipo de corrosión que se produce sobre la armadura:

$$\frac{\sigma_I}{I} \quad 1.127$$

La obtención de valores en el rango de 10^{-3} indican la existencia de una corrosión generalizada. Sin embargo, para valores más altos, del orden de 1, se puede asumir que la corrosión es localizada³¹¹.

Esta técnica presenta la complejidad de su aplicación y la dificultad de obtener lecturas claras debido a la baja conductividad que presenta el hormigón frente a otros medios. Aun así, son muchos los investigadores que han tratado de mejorar y aplicar dicha técnica,

aunque con más éxito en estudios en disolución que en electrodos en hormigón armado²⁶⁸⁻²⁸⁴.

- **Ajuste de curvas de respuesta transitoria**

A pesar de que las medidas basadas en la LPR son las más empleadas en medidas de laboratorio por su sencillez, para medidas de campo, los métodos basados en el análisis de la respuesta transitoria son una de las opciones más empleadas³⁵.

Este tipo de técnicas, igual que la EIS, se basan en el ajuste a modelos teóricos basados en circuitos, tanto para pulsos galvanostáticos^{329,330} como potencioestáticos^{264,331}. A diferencia de los casos presentados en el Apartado 1.8.2.6, en este caso no se analiza la respuesta como tal, sino que se ajusta a un circuito equivalente para su posterior análisis. Los primeros ejemplos fueron presentados en 1986 con ajustes basados en el circuito de Randles^{332,333}. Sin embargo, los diferentes trabajos llevados a cabo sucesivamente coinciden en la imprecisión de emplear este circuito. De hecho, muchos autores han buscado trabajar con circuitos más complejos³⁵.

Newton propuso un circuito que se alejaba del modelo de Randles, y en el que empleaban resistencias y condensadores en paralelo²⁶⁹. Sin embargo, el modelo que más éxito cosechó fue el propuesto por Feliu, basado este sí, en el modelo de Randles²⁶². (Figura 1.60). Este autor añade una rama más al circuito con una resistencia y un condensador en serie. Sin embargo, a pesar de mejorar la respuesta respecto a su predecesor, este circuito no lograba despejar muchas dudas sobre los procesos que se producían internamente en los sistemas analizados.

En las siguientes investigaciones, Feliu analizó el uso de circuitos similares a los empleados para el cálculo en EIS¹²⁴. Sin embargo, la complejidad matemática de emplear impedancias de Warburg, le llevó a simplificar el circuito, sustituyendo el capacitor por un CPE^{291,303} (Figura 1.61).

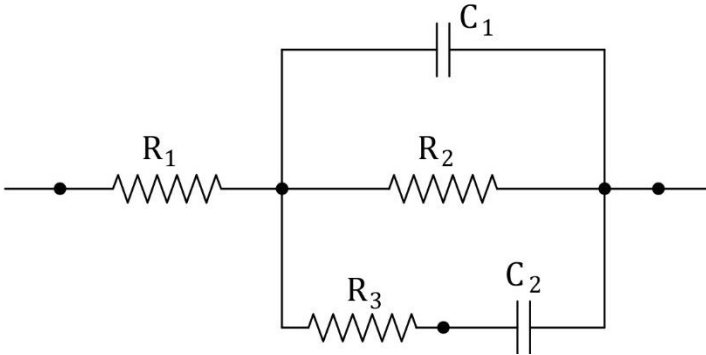


Figura 1. 60- Circuito propuesto por Feliu para mejorar los resultados obtenidos con el circuito original de Randles. Adaptación ²⁶².

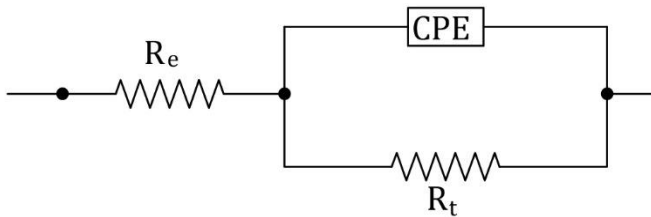


Figura 1. 61- Circuito de Randles en el que se sustituye el condensador por un CPE. Adaptación ²⁹¹.

La respuesta de este capacitor en concreto [CPE] ha sido estudiada por diferentes autores³³⁴⁻³³⁸, pero su desarrollo matemático sigue siendo una tarea bastante compleja.

La ventaja que presentan estos métodos de ajuste a curvas de respuesta transitoria es que de una manera rápida permiten conocer más información que otras técnicas presentadas anteriormente. En este caso, junto con la resistencia a la polarización (R_p) es posible conocer más datos sobre la interfaz acero-hormigón o la cinética del proceso.

Sin embargo, el principal inconveniente de estos métodos es la selección de un modelo de circuito lo suficientemente preciso sin ser

demasiado complejo. Bajo la premisa de circuitos derivados del modelo original propuesto por Randles²³⁹ podrían surgir numerosas variantes (como las propuestas de Feliu et al.^{291,303}). En cambio, la dificultad que conlleva la utilización de circuitos cada vez más complejos ha limitado la extensión de los métodos basados en el ajuste de curvas de respuesta transitoria.

Por tanto, y viendo la diversidad de métodos propuestos, el análisis de la respuesta transitoria demuestra ser una técnica bastante útil y eficaz, además de facilitar obtener parámetros como C_{dl} , R_s o R_p . Sin embargo, la principal desventaja que se comete con estas técnicas es el error que se asume al tomar un modelo de circuito equivalente u otro. Los más precisos suelen ser los circuitos cuya interpretación es más difícil, lo que limita en gran medida la aplicación de estas técnicas³⁵.

En los últimos años, técnicos del grupo de investigación del laboratorio de electroquímica de la ETSIE, SMART (de sus siglas en inglés "*Structural Monitoring and Remote Testing*"), de la Universitat Politècnica de València (UPV), han desarrollado un circuito basado en otra variante del circuito de Randles²³⁹ original. Este método no incrementa de manera importante la complejidad del procesado y mejora la respuesta de los circuitos anteriores³³⁹⁻³⁴¹(Figura 1.62).

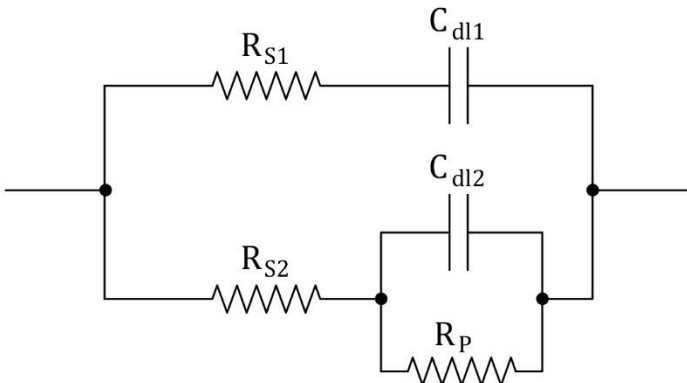


Figura 1. 62- Propuesta de circuito para el estudio de la corrosión en armaduras embebidas en hormigón. Adaptación³⁵.

Este sistema, denominado PSV (de las siglas en inglés "*Pulse Step Voltammetry*"), voltimetría mediante escalones de potencial), permite construir de manera rápida y sencilla las pendientes de Tafel y, a partir de ahí, calcular la intensidad de corrosión. Esto se consigue mediante el ajuste de curvas intensidad-tiempo obtenidas como respuesta del sistema a la aplicación de una serie de pulsos potencioestáticos.

Esta técnica de medida se analizará con más detalle en el Capítulo 3 de este trabajo, ya que es una de las líneas de investigación de esta tesis. Junto con este estudio se propondrán mejoras que permitan incrementar la precisión y fiabilidad del método original. Aun así, y con los resultados obtenidos hasta el momento, esta técnica ha demostrado ser muy adecuada tanto para medidas en laboratorio como in situ³³⁹⁻³⁴³.

1.8.2.8. Otros métodos

A pesar de que las técnicas basadas en la LRP y en el ajuste a curvas experimentales se han convertido en los métodos de medida más empleados, a lo largo de los años han surgido numerosos métodos alternativos. Estos tratan de facilitar el análisis de la corrosión a través de diferentes aproximaciones. En este apartado se describirán brevemente algunos de los casos más relevantes.

- **Primeras técnicas**

Las primeras técnicas desarrolladas en los años 50-60 estaban basadas en obtener la intensidad de corrosión a partir de una perturbación del sistema con dos pulsos potencioestáticos cortos y de signo contrario³⁴⁴. El ajuste se realizaba a partir de las ecuaciones deducidas por Wagner y Traud presentadas anteriormente (ver Ecuación 1.60). Esta técnica se mejoró a través de estudios posteriores. Barnatt³⁴⁵ fue uno de los precursores de estos avances, incrementando progresivamente el número de pulsos necesarios para obtener la intensidad de corrosión. Las técnicas denominadas "*ratio method*", "*two-point ratio method*" y "*three-point ratio method*"

mejoraron la técnica inicial de Engel y permitieron calcular, además, las pendientes de Tafel³⁴⁵⁻³⁴⁷. Jankowski consiguió simplificar estos métodos con la versión “*four-point method*”³⁴⁸.

Otras técnicas se decantaron por utilizar barridos potencioestáticos como los descritos anteriormente en vez de pulsos potencioestáticos como Periasamy³⁴⁹ o Bandy³⁵⁰. La desventaja de estos métodos era su complejidad para resolver la mayoría de los cálculos. Aunque hoy en día muchas de las ecuaciones se podrían resolver con programas informáticos, estos métodos no han cosechado gran éxito debido a que las ecuaciones solo son aplicables bajo condiciones muy concretas, lo que limita en gran medida su uso^{351,352}.

- **Técnicas gráficas**

Otra aproximación seguida por diferentes autores fue buscar una mayor simplicidad, como el método propuesto por Oldhman en la década de los 70³⁵³⁻³⁵⁵. Al contrario que el método LPR, esta técnica defiende que no existe una relación lineal en las inmediaciones del E_{CORR} en el proceso de polarización. Para ello, mediante comprobaciones gráficas y tablas creadas por el propio autor, es posible calcular I_{CORR} . Este método presentaba el inconveniente, como todo método gráfico, de su imprecisión, reseñada en investigaciones posteriores³⁵.

Kanno, más tarde, trató de resolver algunos de los inconvenientes propuestos en trabajos anteriores mediante la aplicación de dos pulsos coulombostáticos de signo opuesto y calcular R_p mediante una serie de sencillas ecuaciones^{284,285}. A pesar de todo ello, esta técnica sigue con la limitación de ser un método gráfico. Además, el propio autor analizó el error que se asumía con su método de medida: una sobrestimación del 25% respecto a la Extrapolación de Tafel³⁵.

- **Técnicas de ajuste**

Otros métodos que también asumen la no linealidad de la curva de polarización en el entorno del potencial de corrosión son los descritos por Massfeld^{353,354}, Gerchakov³⁵⁶, Walter²⁴⁴ o Rocchini³⁵⁷. El

primero de ellos se basa en la obtención de las pendientes de Tafel y, posteriormente, a partir de unas curvas teóricas calculadas por el propio autor previamente, obtener R_p para los diferentes valores de b_a y b_c calculados. Los cálculos necesarios en este ejemplo y los posteriores se debían desarrollar mediante programas informáticos sofisticados. Además, Rocchini, en sus investigaciones posteriores, incrementó la complejidad de los cálculos empleando ecuaciones de cuarto orden para obtener I_{CORR} , b_a y b_c ³⁵⁷.

Todos estos métodos permiten acelerar el proceso de cálculo, ya que estos se pueden automatizar. Sin embargo, estos programas de análisis pueden conducir a errores e incoherencias en los cálculos que requieren de supervisión. Esto suele ocurrir cuando las medidas presentan cierto ruido, pequeños errores o morfologías que alteren la lectura correcta³⁵.

- **Técnicas de aproximación a la región de Tafel**

Una técnica similar a la denominada anteriormente como PSV (Apartado 1.8.2.7), fue la presentada por Lakshminarayanan en 1986³³². Este método trató de construir las regiones lineales de Tafel mediante una perturbación transitoria de corriente y analizar la respuesta en el tiempo del sobrepotencial obtenido del sistema.

Sin embargo, la simplicidad del sistema, aunque se ha tratado de mejorar con el paso del tiempo³³³, presenta un riesgo similar a la extrapolación de Tafel. La perturbación necesaria para llevar a cabo esta medida requiere de una intensidad alta y que puede resultar excesiva, generando daños sobre las armaduras irreversibles. Todo ello, sumado a la complejidad de analizar las curvas de respuesta y la falta de sistemas lo suficientemente precisos para controlar el nivel de polarización ha llevado a esta técnica a no ser extensamente utilizada³⁵.

- **Otras técnicas recientes**

Uno de los métodos surgidos en los últimos años es el propuesto por Sathiyarayanan, basado en la aplicación de un pulso

galvanostático³⁵⁸. A diferencia del método galvanostático “tradicional”, en este caso se analiza la curva de respuesta del potencial frente al tiempo en el instante posterior al fin del pulso de intensidad, que corresponde a la caída óhmica (Figura 1.63).

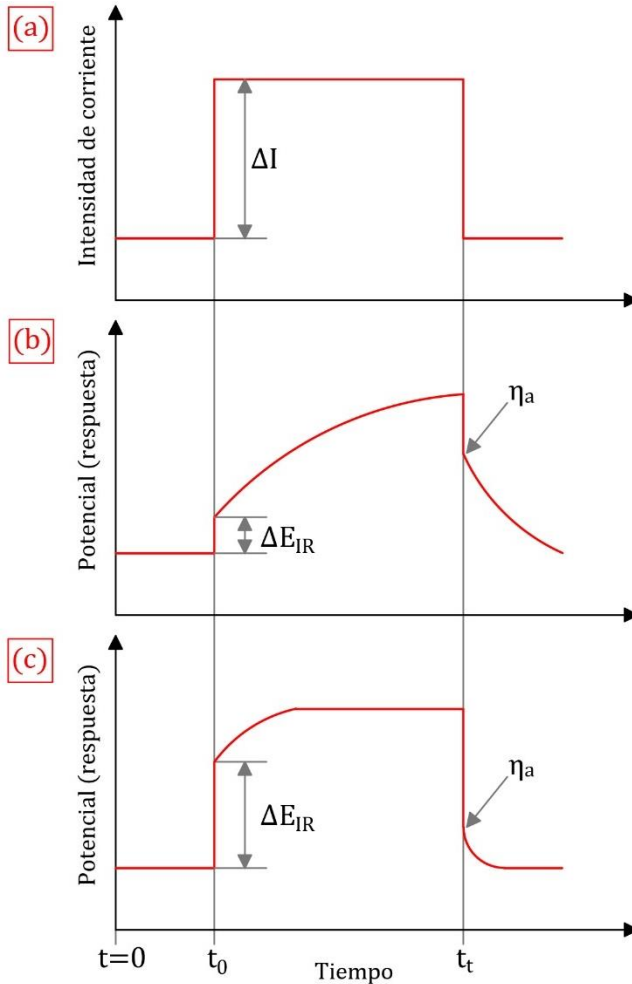


Figura 1. 63- Pulso galvanostático, [a] representación del patrón propuesto por Sathiyarayanan y respuesta de una muestra en [b] estado pasivo y en [c] estado activo. Adaptación³⁵⁸.

Este valor es asumido por el autor como el valor del sobrepotencial anódico (η_a) y, así, poder calcular la intensidad de corrosión según la fórmula:

$$I_{CORR} = \frac{I_{app}}{e \frac{2.303 \cdot \eta_a}{b_a}} \quad 1.128$$

Sin embargo, en la ecuación anterior, el valor de (b_a) no se conoce, se le debe asignar un valor teórico, lo que conduce a limitar su aplicación de manera importante³⁵.

A pesar de que día a día surgen nuevas técnicas que aseguran una precisión alta, el principal problema radica en que la mayoría de los métodos presentados anteriormente poseen una gran dificultad para ser implementados en medidas in situ o en sistemas de monitorización embebidos. En los siguientes apartados se centrará este repaso bibliográfico en las técnicas y herramientas de medidas cuantitativas que permiten llevar a cabo medidas in situ o una monitorización del fenómeno de la corrosión de manera autónoma.

1.8.3. Sistemas de medida in situ

En el apartado anterior se ha realizado un repaso por las técnicas de medida de la intensidad de corrosión más utilizadas. Sin embargo, la complejidad de los equipos que son necesarios para ser implementadas ha reducido el uso de la mayoría a trabajos en laboratorio. El trabajo de campo y las medidas in situ presentan unas características muy concretas que limitan muchas de las técnicas descritas anteriormente. Por ello, en este apartado se describen algunos de estos inconvenientes y limitaciones junto con las técnicas más utilizadas actualmente en el ámbito del análisis in situ porque han sido capaces de integrarse con herramientas de medida portátiles.

1.8.3.1. Determinar el área de trabajo

Uno de los mayores inconvenientes de las medidas in situ es la accesibilidad. La técnica que se decida emplear para la medida de una barra en una estructura existente requiere de conexión a la armadura y, normalmente, situar el aparato de medida cerca de la superficie donde se desea llevar a cabo el análisis. Por tanto, la medida sobre elementos enterrados o sumergidos es inviable. Por otro lado, muchas de las estructuras de hormigón armado presentan recubrimientos o revestimientos que se deben retirar, con el daño físico y estético que ello genera.

Sin embargo, el inconveniente más importante que se debe tener en cuenta en las medidas in situ es conocer cuál es el electrodo de trabajo. En los esquemas descritos sobre la estructura de la celda de medida electroquímica (Apartado 1.8.2.2), se enunciaba que debía existir un electrodo de trabajo cuya superficie física fuera conocida, para poder evaluar de manera correcta la intensidad de corrosión. Sin embargo, las estructuras de hormigón armado no presentan elementos aislados sobre los que se pueda medir, sino que las armaduras están conectadas eléctricamente entre ellas. Por tanto, la particularidad más significativa de la medida de campo es determinar el área sobre la que se mide la intensidad de corrosión. Antes de poder continuar, se debe mostrar la celda básica de medida sobre una estructura existente (Figura 1.64).

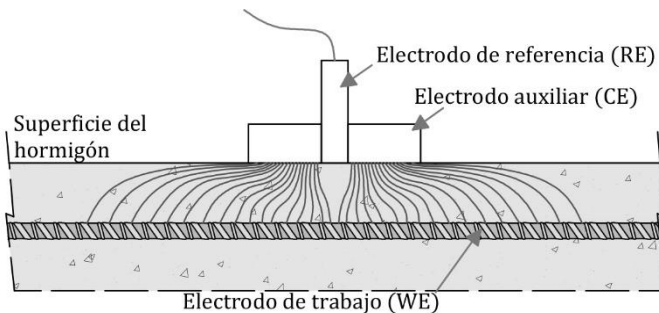


Figura 1. 64- Medida sobre elemento existente con desvanecimiento de la señal. Adaptación ³⁵⁹.

En este caso la señal que es enviada entre el electrodo auxiliar y la armadura presenta una distribución que no es uniforme, tendiendo a desvanecerse según se aleja de la zona de medida. En el caso de la técnica más extendida, la LPR, el análisis en el entorno del potencial de corrosión para calcular R_p ($\Delta E/\Delta I$) no puede ser estudiado para una superficie concreta de la armadura ya que se desconoce³⁶⁰. Debido a esto, diferentes autores han planteado el considerar una longitud crítica (L_{crit}) para definir el área de medida^{359,361} (Figura 1.65).

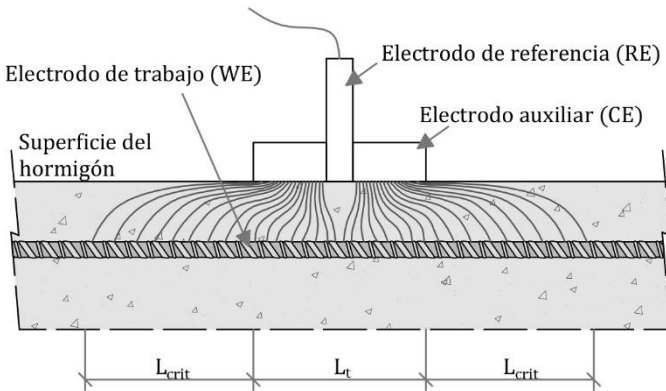


Figura 1. 65- Área de la armadura polarizada, asumiendo una longitud crítica que abarque el 90% de la señal aplicada. Adaptación³⁵⁹.

La longitud crítica se asume como la distancia mínima alcanzada por el 90% de la señal aplicada. Esta distancia está calculada en función de la raíz de la ratio R_p/R_e , y permite precisar el valor de R_p con mayor precisión. En el caso de no considerar esta longitud crítica, el valor de R_p obtenido se considera $R_{p,app}$, y se asume un factor de error significativo^{359,361}.

Sin embargo, uno de los avances de las técnicas de medida in situ es el uso de sistemas de confinamiento de la señal mediante el denominado anillo de guarda [*guard ring*]^{359,361}. Este sistema se basa en concentrar la señal en un área determinada apoyándose en dos electrodos de referencia incorporados en el equipo de medida.

La señal aplicada inicialmente es registrada por dichos electrodos que, en función de su lectura, controlan un segundo anillo de guarda empleado para confinar la señal. En la Figura 1.66 se muestra el esquema de medida in situ empleado por esta técnica^{359,361}.

Esta herramienta supuso un gran avance en la medida de la intensidad de corrosión en estructuras reales que todavía hoy se sigue utilizando, como se muestra en el siguiente apartado.

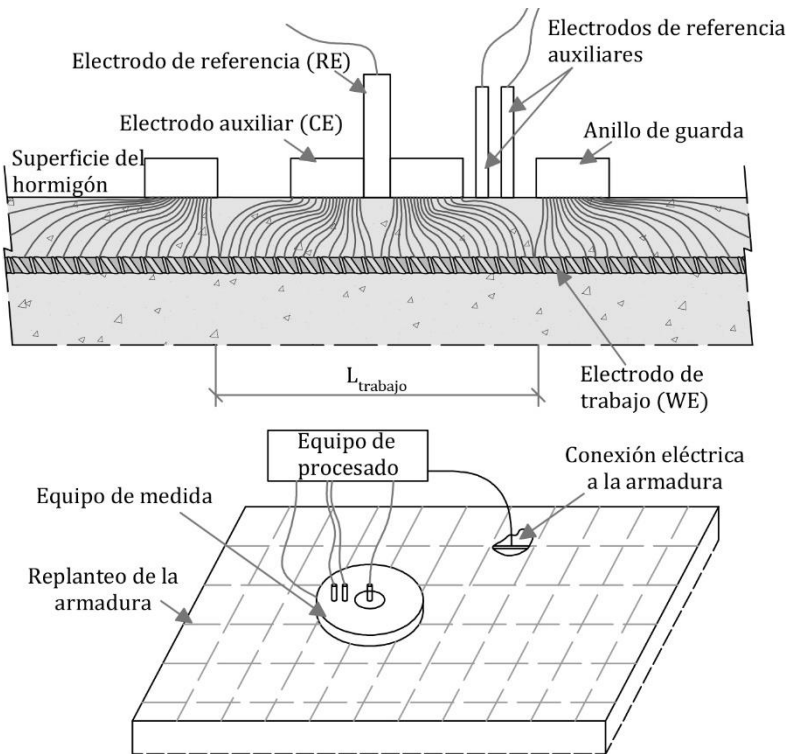


Figura 1. 66- Esquema de funcionamiento del anillo de guarda y configuración de medida. Adaptación³⁵⁹.

1.8.3.2. Método del anillo de guarda

Los equipos que incorporan el anillo de guarda incluyen un potenciostato/galvanostato de pequeñas dimensiones, y que es capaz de aplicar la perturbación al sistema (normalmente pulso galvanostático). Esta herramienta permite también registrar la señal de respuesta con la suficiente precisión como para llevar a cabo la medida sin incidencias. En la Figura 1.67 se muestra esquemáticamente este sistema.

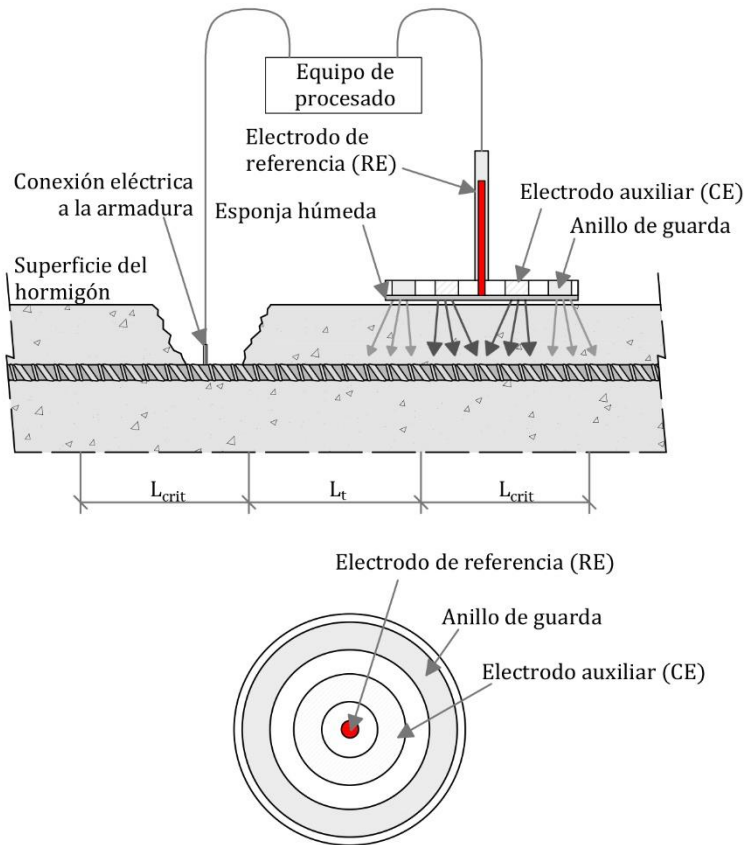


Figura 1. 67- Configuración de medida del equipo de medida con anillo de guarda. Adaptación¹⁷⁶.

Como se ha descrito anteriormente, los dos electrodos auxiliares permiten regular la intensidad del campo de confinamiento. Entre las ventajas de esta herramienta destaca su precisión. Sin embargo, previamente a la medición, debe analizarse correctamente la posición de las armaduras ya que, en zonas de solapes, los resultados pueden conducir a error. Además, se debe tener en cuenta el posible error cometido por el confinamiento según la resistencia eléctrica o geometría de la pieza a analizar.

Estos equipos se desarrollaron hace más de veinte años por investigadores españoles gracias al apoyo de diferentes proyectos de investigación, y que sirvieron para su calibración (Project C-101 SHRP (EEUU))^{362,363}.

Actualmente, son varias las empresas que comercializan dispositivos como el descrito anteriormente, aunque con diferentes características:

-GalvaPulse® de la empresa danesa Germann Instruments, emplea un electrodo de referencia de **Ag/AgCl**, mientras que el anillo de guarda y los electrodos auxiliares son de zinc³⁶⁴. Sin embargo, y debido a que fue uno de los primeros diseños, este sistema no incorpora electrodos de referencia auxiliares para controlar el confinamiento de la señal³⁶⁴. Este equipo también lo comercializa la empresa PCTE (Papworths Construction Testing Equipment)^{365,366};

-el sistema Gecor 08® de Geocisa, Mecánica Científica S.A. y NDT James Instruments fue el primero en incorporar los dos electrodos auxiliares en el anillo de guarda para optimizar el confinamiento de la señal, lo que incrementa la fiabilidad de esta herramienta³⁶⁷;

-la empresa CorrTest® Instruments también desarrolló un sistema con un electrodo de referencia y dos electrodos auxiliares para regular el confinamiento (**Ag/AgCl**). El sistema, CST700® incluye un micro-PC para el procesado automático de la señal a diferencia del resto de sistemas, que incorporan un sistema de

almacenamiento de los datos³⁶⁷. En la Figura 1.68 se recogen imágenes de algunos de estos equipos.

A pesar de las diferencias entre ellos, una característica común que comparten es el uso de un pulso galvanostático para el cálculo de R_p y obtener así la densidad de corrosión (i_{CORR}) de una barra.

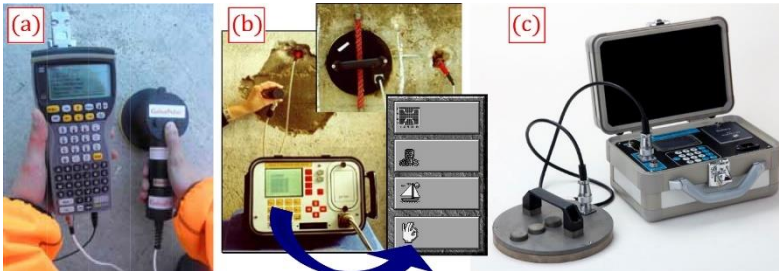


Figura 1. 68- Herramientas para la medida in situ que emplean el anillo de guarda: GalvaPulse®, (b) Gecor 08® y (c) CST700. Elaboración propia.

1.8.3.3. Métodos sin confinamiento

- Pulso galvanostático

A finales de los años 90 surgieron diferentes estudios basados en el análisis de la intensidad de corrosión en estructuras existentes sin emplear anillo de guarda o señal de confinamiento. La mayoría de estas técnicas se basaban en la aplicación de un pulso galvanostático. Esquemáticamente guardan bastante similitud con el sistema descrito anteriormente con anillo de guarda. Sin embargo, en este caso, el anillo no existe. En contraposición, se emplea un pulso de varios μA para generar la perturbación en el sistema a través del electrodo auxiliar³⁵⁹. El equipo recoge la respuesta del sistema que se presenta con el potencial respecto al tiempo (Figura 1.69).

Posteriormente, para el cálculo de R_p , se emplea un modelo de respuesta como el descrito en el circuito básico de Randles²³⁹ (Figura 1.69, detalle).

El valor real de R_p se calcula mediante la fórmula:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = R_p \cdot \left(1 - e^{\frac{-t}{R_p C_{dl}}} \right) + R_s \quad 1.129$$

A pesar de las ventajas que pueda presentar este sistema, mucho más sencillo que la herramienta con confinamiento, el aparato de medida [potenciostato/galvanostato] debe tener mayor sensibilidad, sobre todo en sistemas pasivos, donde la señal de respuesta suele ser de muy baja intensidad. La empresa FORCE Technology® ha integrado este método de medida en la herramienta CorroMap®. Este sistema incorpora además, un procesador que permite obtener mapeos del potencial de corrosión (E_{CORR}) y de la densidad de corrosión (i_{CORR}) rápidamente y de un modo muy sencillo^{368,369} [Figura 1.70].

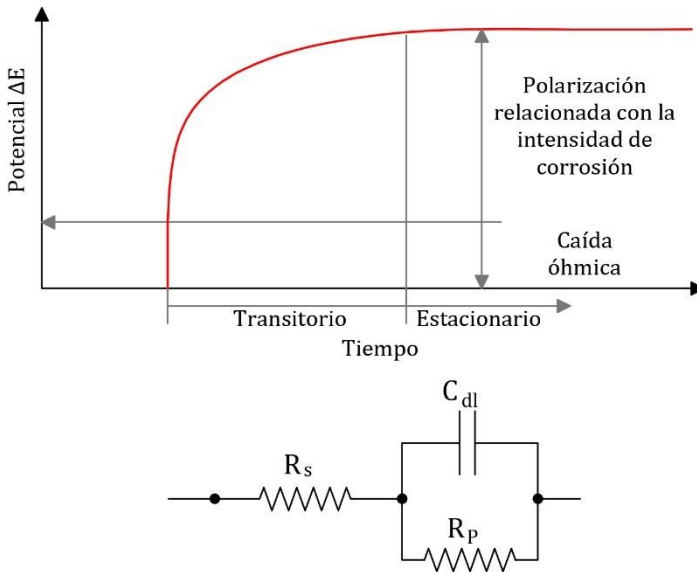


Figura 1. 69- Respuesta del potencial frente a un pulso galvanostático y detalle del circuito empleado. Adaptación³⁵⁹.



Figura 1. 70- Medida con la herramienta CorroMap. Adaptación ^{368,369}.

- **Utilización de electrodos auxiliares de gran superficie**

Otra de las técnicas basadas en el método sin confinamiento es aquella que se sirve de una gran área de electrodo auxiliar para la medida de R_p . Estas técnicas se sirven de grandes superficies metálicas para polarizar únicamente las armaduras próximas y que corresponden a una superficie mucho más grande que la que se abarcaría considerando los cálculos de la longitud crítica, ya descritos anteriormente³⁷⁰.

A pesar de la simplicidad del método, esta técnica presenta el inconveniente de menospreciar zonas de corrosión localizada como consecuencia de abarcar una gran superficie de armado en la medida. Este hecho limita la utilidad de esta herramienta únicamente para zonas donde se prevea la existencia de una corrosión uniforme³⁵⁹.

- **Sistemas sin conexión a la armadura**

La empresa norteamericana Giatec® ha patentado un sistema de medida de la corrosión in situ que no requiere de conexión a la armadura, sino únicamente la colocación de 4 electrodos en la superficie del hormigón³⁷¹. Entre los electrodos exteriores se aplica una señal de corriente alterna y los electrodos interiores se encargan de la medida del potencial que se genera. En la Figura 1.71 se muestra el esquema de funcionamiento de este equipo y un ejemplo de los resultados obtenidos para el barrido realizado a diferentes frecuencias de corriente^{372,373}.

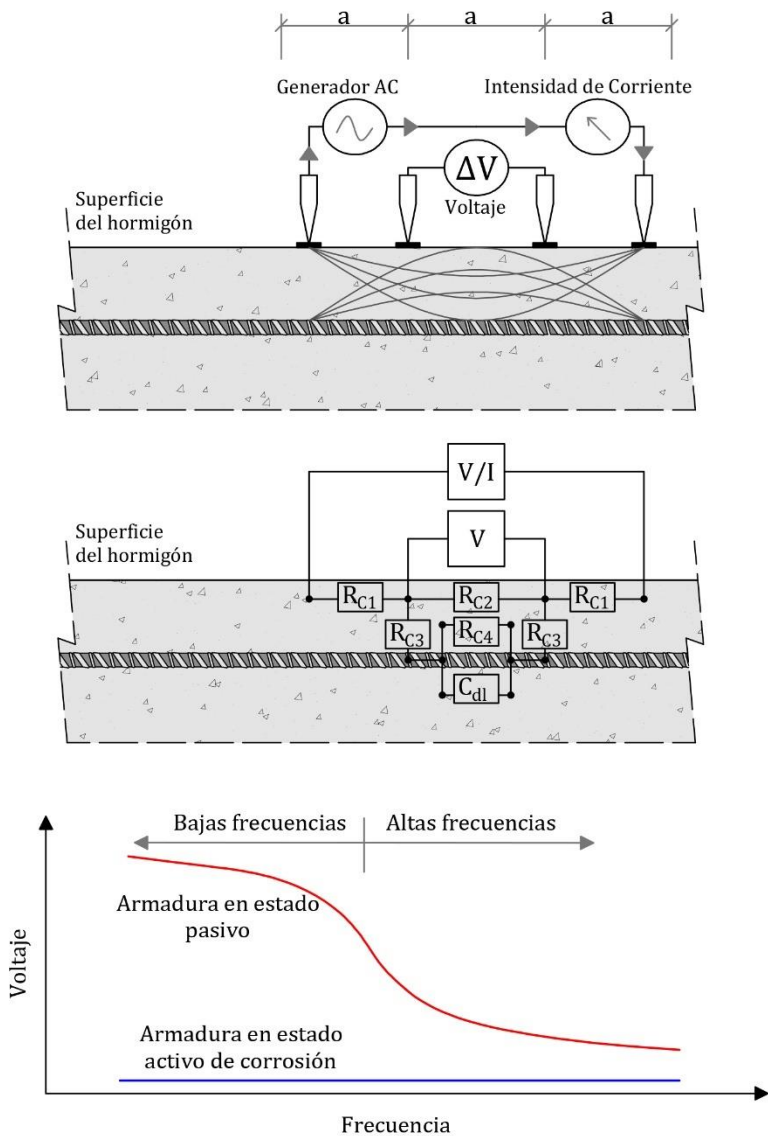


Figura 1. 71- Esquema de medida con sistema Giatec® y ejemplo de respuestas. Adaptación^{372,373}

La respuesta que genera una armadura corroída en las frecuencias más bajas es diferente a una no corroída (Figura 1.71). A partir de estos datos y el circuito descrito en la Figura 1.71, el sistema es capaz de calcular la resistencia a la polarización en la zona del armado analizada y obtener un valor de la intensidad de I_{CORR} con una gran precisión. Para ello, a partir de la ecuación de Stern y Geary²³⁹:

$$R_p = A \cdot R_{c4} \quad 1.130$$

La ventaja de esta herramienta frente a las citadas anteriormente, a parte de la no necesidad de conexión al armado, es que permite analizar en la misma medida otros parámetros como la resistividad del hormigón. Este parámetro se calcula con la ecuación:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot a \cdot R \quad 1.131$$

donde a es un parámetro que depende de la geometría de la celda y R es la resistencia equivalente calculada a partir de R_{c2} , R_{c3} y R_{c4} . Al considerar las tres resistencias, el sistema minimiza el error que se produciría en la medida por la presencia del armado³⁷¹⁻³⁷³. De esta forma, con una única medida se podrían obtener diferentes parámetros, tanto del armado como del hormigón, y todo ello, sin necesidad de conectarse a la armadura.

1.8.4. Sistemas de monitorización embebidos

Como se ha visto anteriormente, los ejemplos de medidas in situ son escasos y, aunque algunos presentan una gran fiabilidad, la inaccesibilidad a muchas zonas los convierte en equipos con una posibilidad de implementación limitada. Este detalle cobra especial importancia si se considera que las zonas inaccesibles, como piezas sumergidas o en zona de mareas, suelen ser los puntos más propensos a encontrarse con problemas de corrosión. Por ello, en los últimos años, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de sensores capaces de monitorizar internamente diferentes parámetros en el hormigón.

La ventaja de estos sensores es que permiten monitorizar la corrosión de las armaduras en una zona sin necesidad de intervenciones ni de personal cualificado para realizar las mediciones in situ. Estos avances repercuten en una reducción de costes y la detección prematura del daño, lo que favorecerá la planificación de reparaciones antes de que la corrosión cause problemas graves. Además, su implementación se puede llevar a cabo en zonas que, posteriormente, cuando la estructura esté finalizada, sean inaccesibles. En los siguientes apartados se recogen algunos de los ejemplos más utilizados. Además, en esta revisión bibliográfica se presentarán diferentes tipos de sensores embebidos en hormigón que también son utilizados para el análisis de otros parámetros relacionados con los procesos de corrosión de las armaduras.

1.8.4.1. Sensores de corrosión

Uno de los primeros sensores de corrosión que se utilizaron para la monitorización de armaduras en obra nueva fue el desarrollado por Isabel Martínez y Carmen Andrade en 1994³⁷⁴. Como se muestra en la Figura 1.72, el sistema sensor está compuesto por un elemento de acero inoxidable que se utiliza como electrodo auxiliar y un elemento aislado como electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se ensayaron electrodos con diferentes características (*Ti*-Titanio; *MnO₂*-Manganeso; *Ag*-Plata; o *Pb*-Plomo).

Sobre la celda generada de tres electrodos se aplica la técnica de medida descrita previamente en el Apartado 1.8.2.6 y desarrollada por las mismas autoras, el pulso galvanostático. Esto se podía llevar a cabo gracias al cableado desde el sensor a una zona accesible de la estructura. Este sistema incorpora también un termopar para la medida de la temperatura y, además, permite llevar a cabo la medida del potencial de corrosión del electrodo de trabajo gracias al electrodo de referencia.

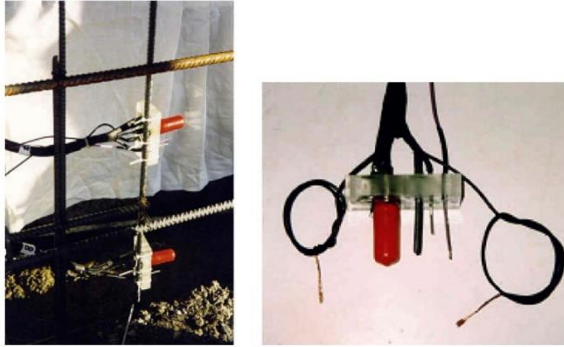


Figura 1. 72- Sensor embebido para la medida electroquímica de la corrosión y la temperatura³⁷⁴.

El gran potencial de este sistema llevó posteriormente a diferentes autores al desarrollo de celdas similares para la monitorización de la corrosión. Un ejemplo es el desarrollado por Pereira et al.^{375,376}, cuya configuración es similar, aunque con un diseño más robusto (Figura 1.73). En este caso, el electrodo de referencia (REF) se conformó con un alambre de titanio, el electrodo de trabajo (WE) fue fabricado con un segmento de acero al carbono, de las mismas propiedades que una armadura, y, como electrodo auxiliar (CE), se incluyó una pieza de acero inoxidable. El diseño fue concebido para configurar una celda a 3 electrodos sobre la que aplicar un pulso potencioestático para el estudio de la resistencia a la polarización del electrodo de trabajo.

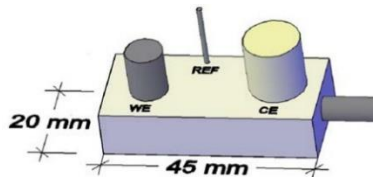


Figura 1. 73- Composición del sensor definido por Pereira et al.^{375,376}

Otros autores como Poursae³⁷⁷ optaron por emplear electrodos de referencia de grafito. Sin embargo, el grafito a largo plazo no es lo

suficientemente estable para trabajar como electrodo de referencia. Otras líneas de investigación trataron de reproducir el sistema sensor original como Broomfield et al.³⁷⁸, pero optando por un diseño de mayor tamaño que los ejemplos mostrados anteriormente. Estos autores integraron en una misma celda un electrodo de referencia y varios elementos de acero inoxidable para funcionar como electrodos auxiliares (Figura 1.74). El electrodo de trabajo lo conformaron con acero dulce. Los propios autores indicaron que la medida sobre este electrodo de trabajo debería ser lo suficientemente representativa de las armaduras más próximas.

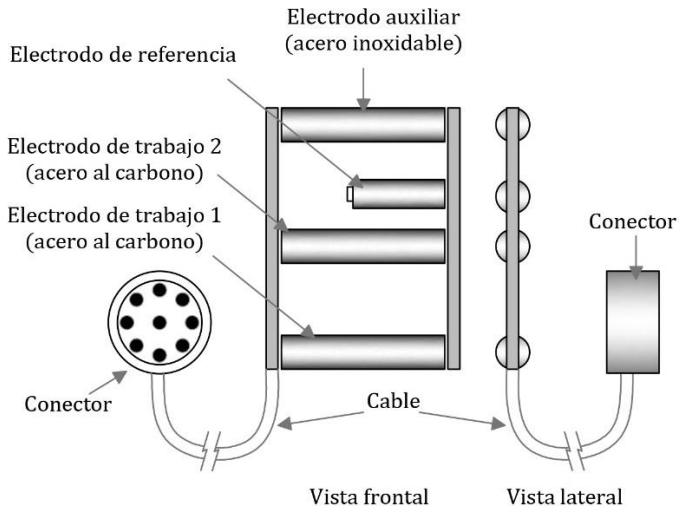


Figura 1. 74- Sistema embebido para la monitorización de la corrosión. Adaptación³⁷⁸.

El diseño propuesto por estos autores estaba configurado para encajar en el entramado de las armaduras e incluyó un enchufe adaptado para facilitar la toma de datos posteriormente. Sin embargo, la característica más importante que distinguió este sensor de sus predecesores fue la posibilidad de que el electrodo de trabajo se conectara eléctricamente al entramado del armado mientras no se realizara ningún tipo de medida. Esta configuración permitiría al sensor participar de los procesos de macrocelda que se

produjeran en las armaduras más próximas. Este hecho se discutirá con más profundidad en el Capítulo 4.

A pesar de las ventajas que implicó la utilización de estos sensores, uno de los inconvenientes más significativos fue su limitación a estructuras de nueva construcción. Los propios autores del último diseño mostrado (Broomfield et al.) plantearon una alternativa al sistema original, pero adaptado a obra existente³⁷⁸ (Figura 1.75). Para ello, se emplea un electrodo de trabajo generado a partir de la armadura de la estructura y un electrodo de referencia y electrodo auxiliar embebidos sobre una pequeña intervención rellenada con un mortero de reparación³⁷⁸. Este fue uno de los primeros modelos para la implementación de sensores embebidos en estructuras existentes de hormigón armado.

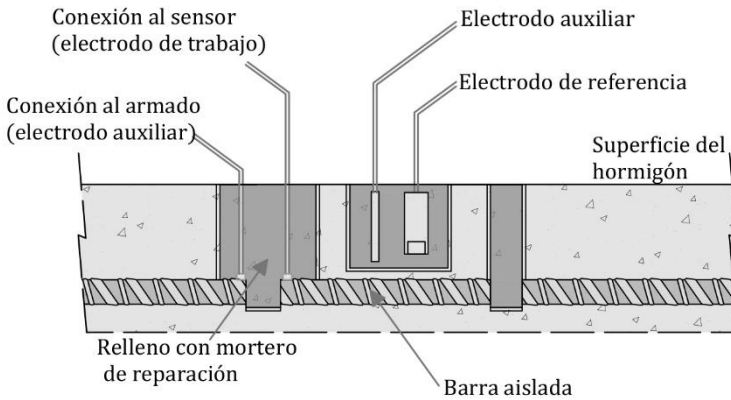


Figura 1. 75- Sensor propuesto para la monitorización de estructuras existentes. Adaptación ³⁷⁸.

Su carácter invasivo llevó a otros autores a plantear mejoras, como las propuestas por Martínez y Andrade³⁷⁴. Estas autoras se sirvieron de su diseño inicial del sensor embebido para adaptar un sensor instalado sobre la superficie³⁷⁹. Sus estudios previos sirvieron para asegurar que el electrodo de referencia MnO_2 era el más fiable. En este caso sustituyeron la celda embebida (Figura 1.72) por una celda conectada a la superficie del hormigón mediante un mortero de alta

conductividad [Figura 1.76]. A pesar de la gran utilidad de este prototipo, la medida se realizaba sobre un electrodo embebido en hormigón nuevo, por lo que los resultados de monitorización no son del todo representativos del estado real de las armaduras. Este inconveniente fue resuelto por otros dispositivos comerciales, como el más utilizado actualmente, el CorroEye® de Germann Instruments³⁸⁰ [Figura 1.77].



Figura 1. 76- Sensor propuesto para la monitorización de estructuras existentes. Adaptación³⁷⁴.

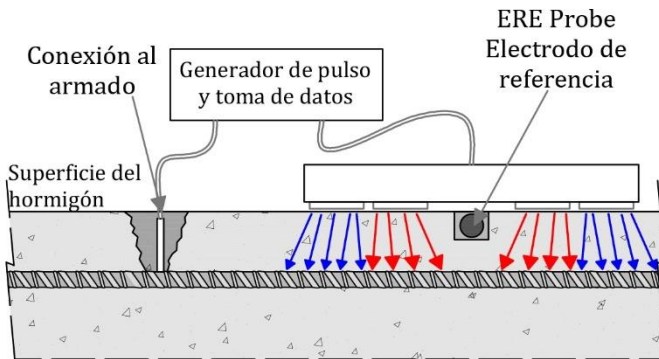


Figura 1. 77- Configuración del equipo comercial Corro Eye®. Elaboración propia.

Este prototipo reproduce la medida del sistema GalvaPulse® de medida in situ, pero mediante un sistema para ser alojado y quedar embebido o apoyado en superficie. Este sistema incluye una

referencia embebida de Mn/MnO_2 y un sistema de anillo de guarda. El electrodo de trabajo es la propia armadura existente en la estructura, sobre la que se debe haber realizado una conexión eléctrica. Este equipo también fue planteado para ser embebido en estructuras de obra nueva.

Todos los ejemplos descritos anteriormente se sirven de una celda de medida a tres electrodos. El principal inconveniente de estos sistemas es la necesidad de incorporar un electrodo de referencia lo suficientemente robusto para ser embebido y que sea estable a largo plazo. Como alternativa a este problema, los investigadores de la Universitat Politècnica de València (SMART) propusieron un sistema de monitorización embebido que integraba un sensor en una celda a 2 electrodos³³⁹⁻³⁴¹. Este sistema se compone de un único elemento, un sensor aislado fabricado con el mismo tipo de acero que las armaduras, para que su comportamiento sea representativo de las armaduras situadas en un entorno próximo. En los Capítulos 3, 4 y 5 se profundizará más en este sistema sensor, ya que es uno de los objetos de estudio de este trabajo y, a partir del que se plantearán una serie de mejoras de para incrementar la precisión y fiabilidad del método original.

1.8.4.2. Electrodo de referencia

Excepto el último ejemplo presentado en el apartado anterior, la mayoría de los sensores desarrollados fueron diseñados para participar de una celda a 3 electrodos. Este hecho obliga a disponer de electrodos de referencia que permitan asegurar medidas fiables³⁷⁴ y que, además, sean lo suficientemente robustos como para ser embebidos.

Para poder lidiar con este problema, muchas líneas de investigación han presentado sus propuestas, que se dividen en dos, las pseudoreferencias y los propiamente dichos electrodos de referencia en estado sólido³⁸¹⁻³⁸⁶.

Las pseudoreferencias (también denominados “*cuasi electrodos de referencia*”) son elementos cuyo potencial no se mantiene estable bajo determinadas condiciones. Esta situación no permite que sean óptimos para el seguimiento del E_{CORR} de las armaduras, pero sí que pueden ser utilizados para llevar a cabo medidas electroquímicas en una celda a tres electrodos³⁸⁴. Para fabricarlos se suelen emplear cables de platino (*Pt*) o molibdeno (*Mo*). Otro ejemplo son las pseudoreferencias fabricadas con un electrolito con dióxido de manganeso (*EMD*). Su inestabilidad a largo plazo impide su óptimo uso para la monitorización del potencial, pero son de utilidad para la monitorización del pH o de la humedad. Un ejemplo es el presentado por Xu et al.³⁸⁷.

Los electrodos de referencia, también denominados referencias en estado sólido muestran una respuesta con mayor estabilidad a medio/largo plazo. Los ejemplos de electrodos de referencia de este tipo que mayor fiabilidad presentan son los tipos metal/óxido-metal (MMO)³⁸⁴. Entre los compuestos más utilizados para su fabricación se encuentran los electrodos de *Mn/MnO₂* y *Mn/MnO₃*³⁸⁸, *NiFe₂O₄*^{381,385,389}, o *Ti/TiO₂*^{382,386}. Estos productos componen la base de un sustrato montado en un encapsulado (normalmente fabricado con PVC). Junto con ellos se incluye una pasta alcalina, como mezclas de *KOH*, *NaOH* o *Ca(OH)₂* para que actúen como medio conductor y, además, cuentan con un tapón conformado con pasta de cemento que actúa como tabique poroso³⁸⁴.

En la Figura 1.78 se muestra uno de estos ejemplos, en este caso, presentado por Muralidharan et al.³⁸⁸. El diseño propuesto para este electrodo se compone de tres compartimentos, un primer tabique poroso conformado con pasta de cemento (*OPC*), una segunda capa compuesta por una lechada alcalina conductora y, por último, óxido de manganeso (*Mn/MnO₂*) en la capa superior. Estos autores han demostrado la fiabilidad del electrodo a corto plazo, tanto en disolución como cuando es embebido en hormigón³⁸⁸. Su estabilidad a largo plazo todavía no ha sido probada.

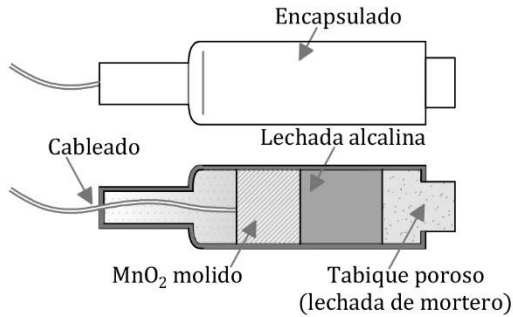


Figura 1. 78- Electrodo de referencia diseñado por Muralidharan et al. Adaptación³⁸⁸.

Otros compuestos utilizados para la fabricación de electrodos de referencia y que hayan mostrado una estabilidad adecuada son el iridio (*Ir*) y el tántalo (*Ta*), empleados por Duffo et al.³⁹⁰ A pesar de los prometedores resultados mostrados a corto/medio plazo, su alto coste sumado a su escasa disponibilidad no favorecieron su extensión a nivel comercial³⁸⁴.

Los electrodos que han alcanzado un mayor grado de comercialización por su fiabilidad y robustez son los electrodos MMO de *Mn/MnO₂*. Tanto FORCE Technology^{®391} como PCTE^{®392,393} o Germann Instruments^{®394} lo comercializan como ERE20[®] o ERE-Probe[®]. El sistema almacena en un bastidor robusto (en este caso se sustituye el PVC de los primeros ejemplos por acero inoxidable aislado con plástico) el electrodo de óxido de manganeso en contacto con una disolución alcalina (hidróxido de sodio). Esta solución está en contacto con la disolución de poro del hormigón a través de un tapón conformado por una matriz porosa de cemento, tal y como se muestra en la Figura 1.79.

Una alternativa que no se ha citado anteriormente son los electrodos de plata/cloruro de plata (*Ag/AgCl*). Estos electrodos se presentaron en el Apartado 1.2.1.4 como electrodos para medidas en laboratorio y no in situ por su fragilidad (normalmente se fabrican con un bastidor de vidrio). Sin embargo, su estabilidad ha llevado a

varios autores a probar la posibilidad de ser embebidos^{395,396}. Tal y como se muestra en la Figura 1.80, Jin et al.³⁹⁵ diseñaron un electrodo en el que el bastidor se conformó con una tubería de PVC. De este modo, el electrodo queda constituido por una varilla de plata (con una pureza superior al 99,9%) de 8,5 cm. Esta pieza queda embebida en una disolución **0,1M KCl** con un tratamiento a 80°C para su paso a estado gel³⁹⁵. El tabique poroso de la celda fabricada se materializa con una capa de cemento.

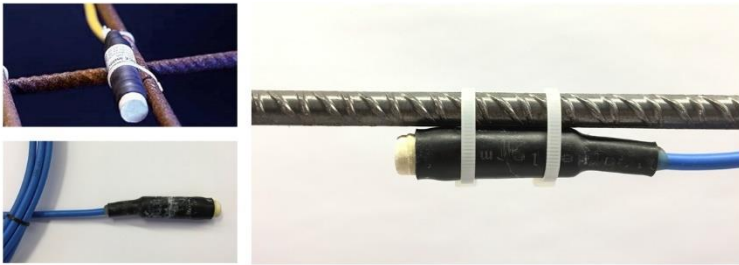


Figura 1. 79- Electrodo de referencia comercial ERE20®. Elaboración propia.

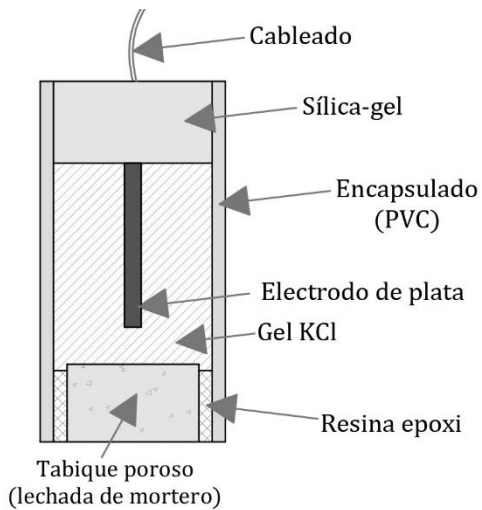


Figura 1. 80- Electrodo de referencia Ag/AgCl para ser embebido. Adaptación³⁹⁵.

La estabilidad de estos electrodos tampoco ha sido probada a largo plazo. Además, otra de las propiedades que se le debe exigir a estos elementos es que deben ser estables también frente a los procesos de histéresis que se generen por su participación en celdas electroquímicas, sobre todo si se trata de pulsos galvanostáticos. Su inclusión en la celda de medida condiciona este hecho. Por otro lado, una de las ventajas que presentan estos últimos electrodos de referencia ($Ag/AgCl$) es su sensibilidad al contenido de cloruros. Este hecho les permite funcionar como un detector de estos agentes agresivos. Sin embargo, existen numerosas alternativas cuyo objetivo principal sí que es esta detección, tanto de cloruros como de la carbonatación.

1.8.4.3. Presencia de agentes agresivos

Algunos investigadores han centrado sus esfuerzos en el desarrollo de sensores capaces de detectar la presencia de agentes agresivos desencadenantes de la corrosión. Igual que los electrodos de referencia citados anteriormente, estos sensores también se engloban en el grupo de medidas cualitativas de la corrosión, ya que en ningún momento aportarán un valor cuantificable de la corrosión del metal, sino más bien, un índice de riesgo de la existencia de corrosión.

- **Sensores galvánicos**

Los sensores galvánicos son sistemas basados en el ejemplo de la Pila de Volta que incorporan dos metales de diferente nobleza para generar una macrocelda entre ánodo y cátodo. Comparado con los sensores de corrosión (que utilizan técnicas electroquímicas y requieren de equipos sofisticados), la medida sobre estos sensores es relativamente sencilla. Mediante un amperímetro de resistencia nula (ZRA) se puede medir la intensidad de corriente entre ánodo y cátodo (I_{GAL})³⁹⁷. La evolución de este valor con el tiempo puede servir para la monitorización del frente de avance de la carbonatación y los cloruros situando ánodos a diferentes profundidades, tal y como se muestra en la Figura 1.81²¹⁶. Para la

fabricación de estos ánodos se suele utilizar acero al carbono, simulando las mismas condiciones del armado. Como cátodo normalmente se emplean elementos fabricados con un metal noble, como acero inoxidable o titanio activado. Sobre este último se realiza la reducción del oxígeno, reacción que se nutre de los electrones liberados por los elementos que actúan anódicamente en la macrocelda. Mientras los ánodos no se vean afectados por la presencia de cloruros o el frente de avance de la carbonatación las corrientes serán prácticamente nulas. Sin embargo, la presencia de uno de los agentes desencadenantes de la corrosión generará un aumento de la intensidad de corriente entre ánodo y cátodo. Si se han colocado ánodos a diferentes profundidades (Figura 1.81), estos mostrarán aumentos de corriente de manera secuencial. Esta evolución permitirá apreciar el avance de los agentes agresivos y estimar el periodo de tiempo para el inicio de la corrosión²¹⁶.

La sencillez de estos sensores y las posibilidades que ofrecen ha llevado a muchos autores a desarrollar distintos modelos, dando lugar a una gran variedad de ejemplos. El que mejor reproduce las condiciones descritas en la Figura 1.81, y uno de los primeros en ser presentados, fue el de Raupach et al.^{398,399}. Su modelo de sensor galvánico en escalera "*anode-ladder-system*" está compuesto por 6 ánodos fabricados con acero al carbono y alojados a distintas profundidades gracias a un bastidor de acero inoxidable que se utiliza como cátodo (Figura 1.82). Su extensa utilización desde que fue diseñado (1990) ha facilitado que hoy existan más de 800 estructuras en todo el mundo que incorporan estos sensores^{398,399}.

Otros ejemplos de sensores galvánicos mucho más sencillos que el presentado anteriormente son los diseñados por Pereira et al.^{375,376} o Park et al.⁴⁰⁰. El primero de estos ejemplos es una simplificación del sensor de corrosión presentado por los mismos autores (Figura 1.73). En este caso, la celda se reduce a dos electrodos de acero al carbono y de acero inoxidable para conformar la celda galvánica (Figura 1.83). Debido a esto, y tratándose de un único ánodo, su colocación óptima es con un recubrimiento ligeramente inferior al

de las armaduras. Su estudio permitirá anticipar la despasivación de las armaduras. Uno de los detalles más interesantes presentado por los autores fue la evolución de las corrientes galvánicas con el tiempo. Los resultados obtenidos mostraron un pico de corriente cuando los cloruros alcanzaron el sensor. Sin embargo, la respuesta de la corriente con el paso del tiempo mostró un descenso progresivo hasta alcanzar de nuevo valores nulos [Figura 1.83]. Los mismos autores justificaron este comportamiento como consecuencia de la formación de óxidos sobre el electrodo de trabajo.

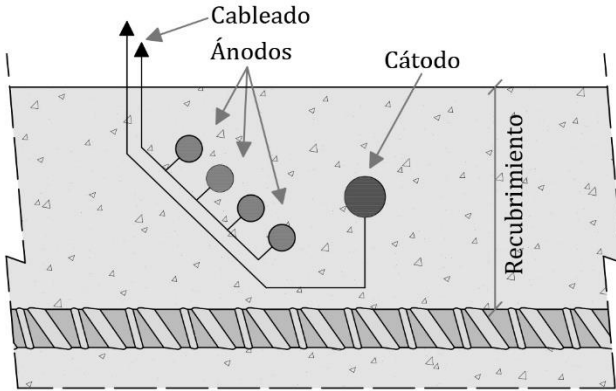


Figura 1. 81- Esquema de sensor galvánico. Adaptación²¹⁶.

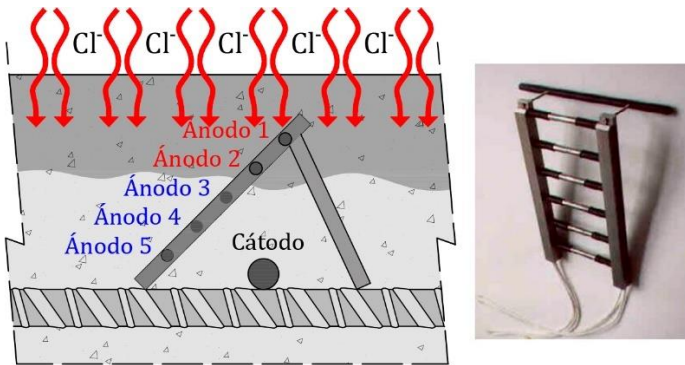


Figura 1. 82- Sensor galvánico en escalera "anode.ladder-system". Adaptación^{398,399}.

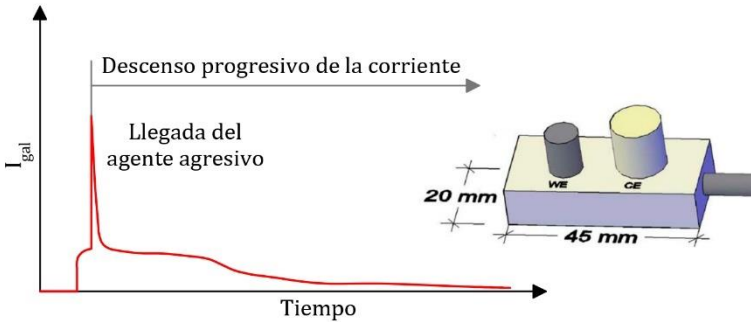


Figura 1.83- Sensor galvánico diseñado por Pereira et al. Adaptación ^{375,376}.

El sensor diseñado por Park et al.⁴⁰⁰⁻⁴⁰² es similar al presentado anteriormente. Sin embargo, su configuración modificaba el electrodo auxiliar (conformado con acero inoxidable en los ejemplos anteriores) por un electrodo de cobre (Figura 1.84). Los propios autores detectaron que esta nueva configuración de celda permitía observar unos cambios de corriente galvánica más bruscos y, de este modo, facilitar la detección del frente de avance de cloruros o carbonatación.

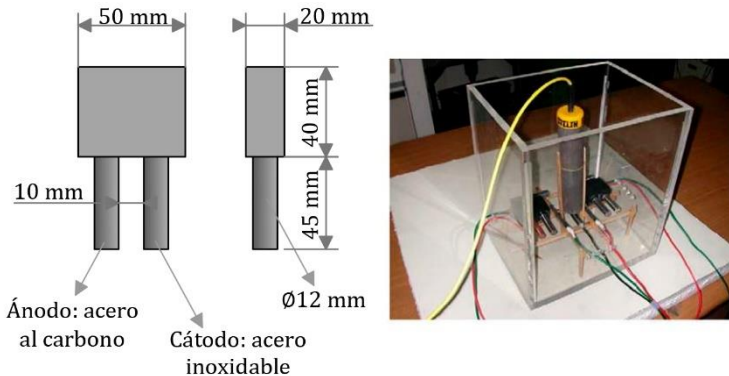


Figura 1.84- Sensor galvánico diseñado por Park et al. Adaptación ⁴⁰⁰.

La simplicidad de estos sensores y su utilidad para el estudio del periodo de iniciación en las estructuras de hormigón armado ha generado que también existan distintas posibilidades a nivel

comercial. El más conocido para obra nueva es el CorroWatch® propuesto por FORCE Technology^{®369,403,404}. Un anillo de acero inoxidable que actúa como cátodo sirve de base para localizar 4 ánodos (de acero al carbono) a diferentes profundidades. Además, incorpora un termopar para la medida de la temperatura (Figura 1.85a). Otra opción de gran interés es el sistema CorroRisk⁴⁰⁵, ideado por PCTE y diseñado específicamente para localizarse en estructuras existentes. Este sistema se compone de una red de entre 4 y 8 electrodos de acero al carbono y un “combi” electrodo (incorpora un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar de titanio) (Figura 1.85b). Esta configuración permite monitorizar la evolución del potencial de corrosión de los ánodos (con apoyo del electrodo de referencia) o la corriente galvánica de cada sensor (con el electrodo auxiliar de titanio) mediante un “data-logger”. La principal incógnita de este sistema es su reproducibilidad, ya que la interfaz de los ánodos y el hormigón existente pueden ser vías para facilitar el acceso de agentes agresivos y conducir a errores de lectura.



Figura 1. 85- Sensores galvánicos comerciales: (a) Corrowatch® de Force Technology^{®369,403,404} y (b) CorroRisk de PCTE⁴⁰⁵. Elaboración propia.

Los técnicos del grupo de investigación SMART de la UPV llevan varios años tratando de encontrar soluciones alternativas a los ejemplos presentados anteriormente. En la Figura 1.86 se muestran algunos ejemplos de estos diseños y que todavía se encuentran en fase de desarrollo. Sin embargo, los primeros sensores presentados por estos investigadores no se sirvieron del estudio de corrientes

galvánicas, sino de sensores potenciométricos que se describen a continuación.

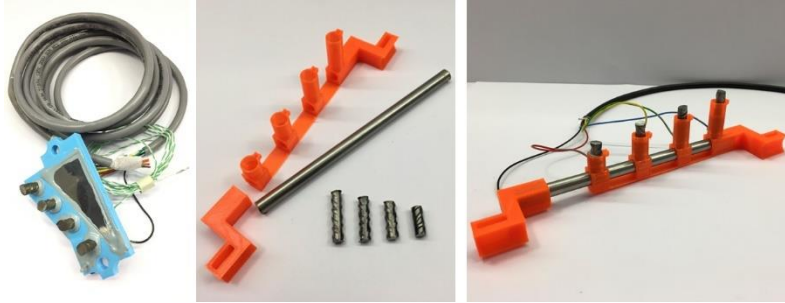


Figura 1. 86- Diseños de sensores galvánicos elaborados por el grupo de investigación SMART. Elaboración propia.

- **Sensores potenciométricos**

Los sensores potenciométricos tienen la misma finalidad que los sistemas galvánicos. Se trata de sensores pasivos para detectar la presencia o el avance de los cloruros y el frente de carbonatación. A diferencia de los anteriores, en este caso, la medida que se analiza no es la intensidad de corriente, sino el potencial de los elementos embebidos frente a un electrodo de referencia. El seguimiento en continuo del potencial permite detectar cambios en el entorno químico de la pieza.

El ejemplo desarrollado por los investigadores de la UPV está basado en la deposición del elemento a monitorizar sobre un sustrato (no conductor) a partir de las técnicas de capa fina (thin-film) y capa gruesa (thick-film). El Doctor Gandía-Romero presentó dos modelos, por un lado, un sistema con sensores $Ag/AgCl$ para la detección de la presencia de cloruros. Por otro lado, y para la detección de variaciones de pH empleó sensores Ag/Ag_2O , Ti/TiO_2 y Ru/RuO_2 ^{7,406,407}. Su tamaño y la posibilidad de embeber sensores a distintas profundidades también los hace óptimos para el estudio del periodo de iniciación en las estructuras de hormigón armado [Figura 1.87].

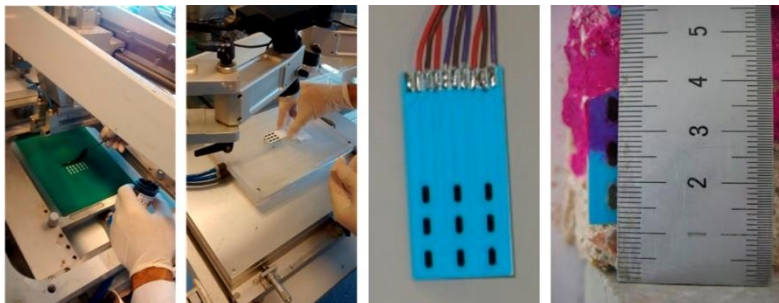


Figura 1.87- Ejemplos del sensor presentado por Gandía-Romero. Adaptación¹⁷.

- **Detección de agentes agresivos mediante la medida de la intensidad de corrosión**

Una alternativa a los sensores de agentes agresivos presentados anteriormente es la propuesta de Xu et al.⁴⁰⁸. Estos autores reproducen las celdas a 3 electrodos de los sensores de corrosión descritos en el Apartado 1.8.4.1, pero en este caso, a muy pequeña escala, para poder ser alojados a distintos niveles en el recubrimiento de las armaduras. En este caso, los autores emplean 4 celdas de corrosión compuestas por un electrodo de trabajo conformado con acero Q235 de 8 mm de diámetro, y un electrodo de referencia de titanio de 6 mm de diámetro. Como electrodos auxiliares se incluyen redondos de 10 mm de diámetro de acero inoxidable. Todas las celdas van montadas sobre un bastidor para ser alojado en la zona del recubrimiento de las armaduras (Figura 1.88).

La medida de la corrosión sobre cada celda del sensor se realiza mediante la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). Este hecho aumenta la complejidad del equipo necesario para realizar la monitorización en comparación con los sensores galvánicos o potenciométricos, lo que ha dificultado su aplicación para trabajos de monitorización.

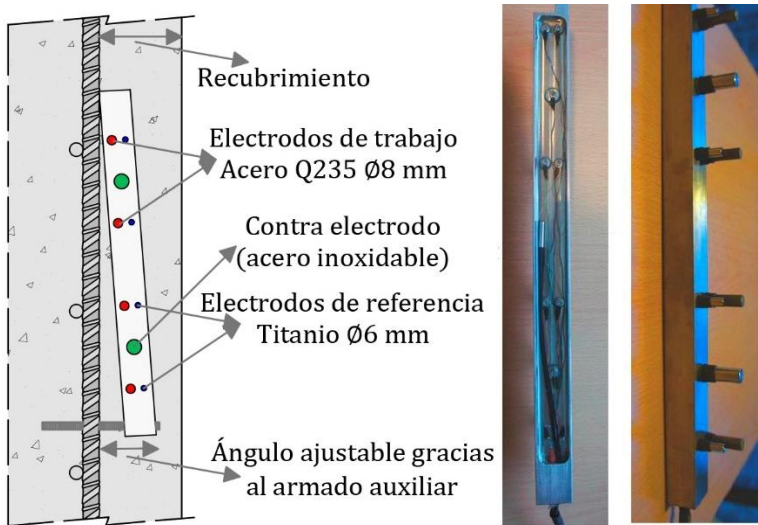


Figura 1. 88- Sensor desarrollado por Xu et al. Adaptación⁴⁰⁸.

1.8.4.4. Sensores integrados

Algunos investigadores han centrado sus esfuerzos en la integración de distintos sensores en un mismo elemento. El ejemplo más extendido es el diseñado por Duffó y Farina en 2009. Estos autores engloban dentro de una misma matriz polimérica sensores para la detección de la temperatura, la disponibilidad de oxígeno, la presencia de cloruros, el potencial de corrosión y la velocidad de corrosión⁴⁰⁹⁻⁴¹¹ (Figura 1.89). Para la medida de la intensidad de corrosión se utiliza una configuración a tres electrodos: el electrodo de acero al carbono como electrodo de trabajo, los dos elementos de acero inoxidable como electrodos auxiliares y, como electrodo de referencia, los autores emplearon un electrodo Ti/TiO_2 . Sobre esta celda de medida la evaluación de la intensidad de corrosión se realiza a partir del estudio de la resistencia a la polarización. Para la medida de la resistividad del hormigón se utilizan los dos electrodos auxiliares de acero inoxidable sobre los que se aplica un barrido voltamétrico. Esta misma técnica se aplica sobre el electrodo $Ag/AgCl$ para la detección de cloruros.

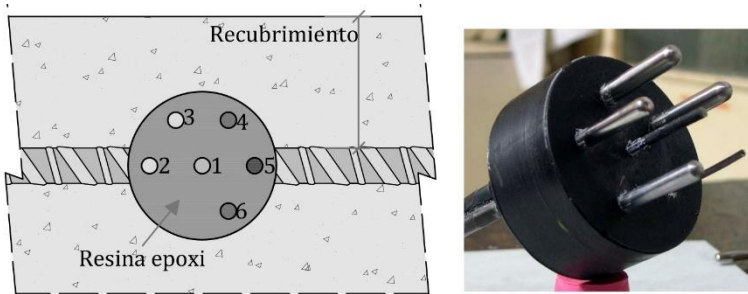


Figura 1. 89- Multisensor diseñado por Duffó y Farina [1-electrodo de referencia, 2-electrodo para la detección de cloruros, 3- termopar, 4 y 6- electrodos auxiliares de acero inoxidable y 5- electrodo de trabajo de acero al carbono]. Adaptación⁴⁰⁹⁻⁴¹¹.

Una alternativa a este sensor fue la presentada por Yu y Caseres⁴¹² en 2011. En este caso, los autores optaron por un tamaño que reducía ligeramente las dimensiones del modelo propuesto por Duffó y Farina⁴⁰⁹⁻⁴¹¹. Para su conformación, propusieron embeber dentro de una misma matriz polimérica ($\varnothing 3,8$ cm x 1,9 cm) los sensores para la detección de cloruros y de pH. Además, incorporaron un sistema similar al método de las 4 puntas para la medida de la resistividad (de acero inoxidable) y un electrodo de referencia. La principal diferencia de este sistema con su predecesor es la celda de medida para la corrosión⁴¹². En este caso, los autores definieron un conjunto de multi electrodos (MAS de sus siglas en inglés "multi-electrode array system") con nueve piezas de 0,1 cm de diámetro (Figura 1.90)⁴¹².

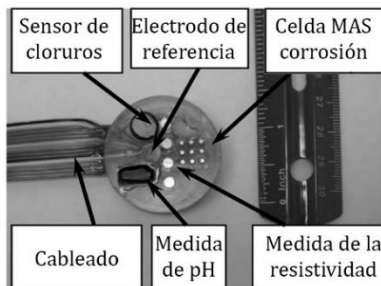


Figura 1. 90- Multisensor diseñado por Yu y Caseres. Adaptación⁴¹².

Los propios autores ya señalaron que esta celda para la medida de la corrosión es todavía un campo de investigación emergente y su fiabilidad no ha sido probada para poder afirmar su validez. Sin embargo, algo en lo que coinciden tanto el modelo propuesto por Duffó y Farina⁴⁰⁹⁻⁴¹¹ como el diseñado por Yu y Caseres⁴¹² son sus reducidas dimensiones. La posibilidad de quedar alojados en una zona con poros o en contacto con un árido pueden impedir que sean útiles para la monitorización de una estructura. Andrade⁴¹³ trató de dar una solución a este problema con un diseño de mayores dimensiones (Figura 1.91).



Figura 1.91- Multisensor diseñado por Andrade. Adaptación⁴¹³.

En este caso, el modelo diseñado reproduce una celda de medida de la corrosión a tres electrodos: tres electrodos de acero al carbono (mayor reproducibilidad con 3 muestras), un electrodo de referencia comercial y dos electrodos auxiliares de acero inoxidable. Estas dos piezas de acero inoxidable son también utilizadas para la medida de la resistividad⁴¹³. El sistema también incluye un sensor de temperatura.

A nivel comercial también existen diferentes ejemplos de modelos multisensor ideados para ser embebidos en hormigón. Uno de estos ejemplos es el sistema ECI (de sus siglas en inglés "*Embedded corrosion Instrument*") de Virginia Technologies. Su configuración permite albergar en un bastidor de gran robustez un electrodo de acero al carbono, un electrodo de referencia Mn/MnO_2 y un electrodo auxiliar de acero inoxidable. Estos tres elementos

conforman una celda de medida a 3 electrodos para obtener el E_{CORR} y el i_{CORR} por el método de LPR. El sistema incorpora un sensor $Ag/AgCl$ para la detección de cloruros y cuatro electrodos de acero inoxidable para la medida de la resistividad (ρ) (Figura 1.92). La propia compañía ha diseñado un módulo (NetCon-10®) para gestionar la información cuando se instalan varios ECI en una estructura⁴¹⁴.

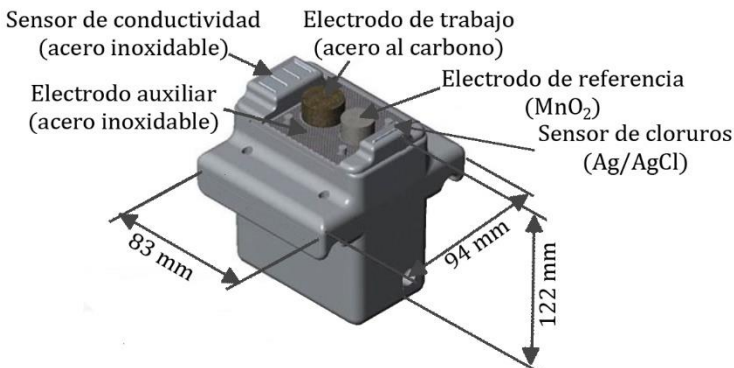


Figura 1. 92- Modelo de multisensor ECI. Adaptación⁴¹⁴.

Otro ejemplo que se puede encontrar a nivel comercial es el propuesto por Intertek®. Se trata de un multisensor que incluye un electrodo de acero al carbono como electrodo de trabajo y un electrodo de acero inoxidable UNS S31600 como electrodo auxiliar, generando una celda de medida de la intensidad de corrosión a dos electrodos. Además, el sistema incorpora un electrodo de $Ag/AgCl/KCl$ para la detección de los cloruros y un termopar para la monitorización de la temperatura. En versiones posteriores, la empresa diseñó la sonda M9 que albergaba la misma configuración de la M3 aunque con celdas de medida repartidas a diferentes alturas. Otras variantes propuestas por Intertek® fueron las sondas C2 y C4, de mayor tamaño, y con la incorporación de la monitorización de la resistividad⁴¹⁵.

Aunque también es posible encontrar sensores que emplean sistemas con tecnología magnética⁴¹⁶, actualmente, la evolución de los mutisensores ha cambiado a favor de nuevas tecnologías, como la fibra óptica. Entre los ejemplos que se pueden encontrar y que se sirven de esta técnica existen numerosas variantes, como los sensores de rejilla^{417,418}, los interferómetros ópticos^{419,420}, los distribuidos⁴²¹⁻⁴²³ o los reflectómetros^{424,425}. Sin embargo, el principal inconveniente que plantean estas alternativas a los sensores originales de corrosión es que todavía sigue siendo un reto interpretar de manera adecuada los datos obtenidos con el estado real (nivel de corrosión) de las armaduras.

En la Figura 1.93 se recoge una síntesis de las posibilidades existentes que se han presentado en esta revisión bibliográfica para la medida y monitorización de la corrosión y otros parámetros relacionados con este fenómeno.

Como se ha podido apreciar, la monitorización de la corrosión en las estructuras de hormigón armado es un campo amplio y con la previsión de seguir creciendo en los próximos años. La digitalización y automatización de toda la información que estos sistemas pueden ofrecer, y los avances en el ámbito de la comunicación y presentación de estos datos son los ejes que guían la evolución de esta tecnología. Estos avances, junto con la creación de aplicaciones interactivas para dispositivos móviles permitirán en un futuro controlar desde un teléfono el estado de una o varias estructuras en diferentes puntos del planeta, y todo ello, en tiempo real⁴²⁶.

Sin embargo, Amir Poursaee, en su libro "Corrosion of Steel in Concrete Structures"²⁴⁹ recalca cual sigue siendo el reto para las investigaciones centradas en analizar el fenómeno de la corrosión en las estructuras de hormigón armado: "ser capaces de alimentar estos sistemas autónomos con datos precisos y fiables"²⁴⁹.

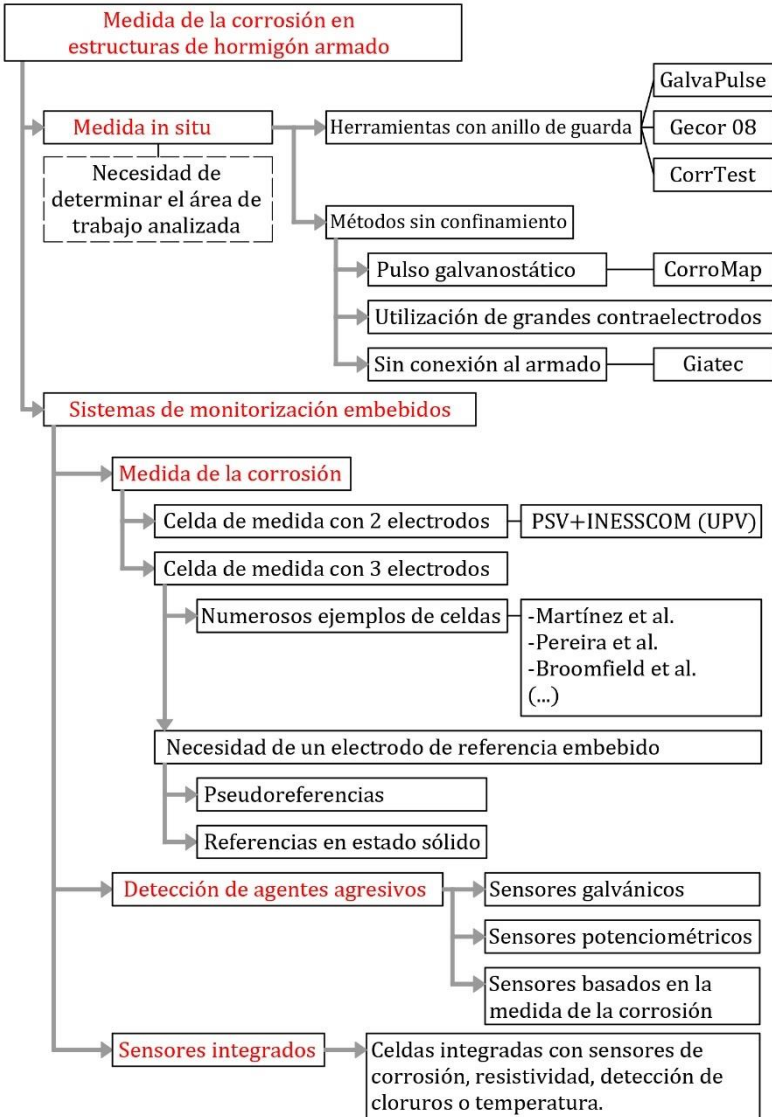


Figura 1. 93- Cuadro resumen del estado del arte sobre el análisis de la corrosión en estructuras de hormigón armado. Elaboración propia.

**CARACTERIZACIÓN DEL
HORMIGÓN Y
MONITORIZACIÓN DE LA
CORROSIÓN**

2. CARACTERIZACIÓN DEL HORMIGÓN Y MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN

La evolución del hormigón armado desde su origen hasta la actualidad ha seguido un largo proceso, tal y como se presentó en la introducción de este trabajo. La reciente investigación sobre este material y sus componentes ha permitido que hoy en día existan numerosas posibilidades a la hora de fabricarlo gracias al desarrollo de dosificaciones que incluyen los últimos avances en aditivos y adiciones.

Debido a este motivo, el estudio de la corrosión en las estructuras de hormigón armado no puede limitarse a un único tipo de material, ya que la casuística en obra es muy extensa. A lo largo de los diferentes trabajos experimentales que en esta Tesis Doctoral se recogen, se han utilizado 5 tipos de hormigón diferentes que tratan de cubrir un amplio abanico de posibilidades.

En este capítulo se presenta el estudio de la resistencia a la corrosión de los 5 hormigones utilizados en este trabajo. Para ello, en la primera parte de esta sección se recogen las dosificaciones y principales características de cada uno de los materiales fabricados y se enumeran los ensayos realizados para estudiar distintos parámetros relacionados con el comportamiento del hormigón frente a la corrosión. En la segunda parte se muestran los resultados obtenidos y se analiza la corrosión de armaduras embebidas en muestras de cada hormigón. La última parte de este capítulo recoge una discusión de los resultados obtenidos y la relación de cada parámetro con los procesos de corrosión que se desarrollan en las estructuras de hormigón armado.

2.1. Materiales y métodos

2.1.1. Dosificaciones

Con la finalidad de poder realizar un estudio que abarque diferentes tipos de hormigón armado utilizados actualmente se prepararon cinco dosificaciones distintas para obtener: dos hormigones convencionales [C30 y C40]; un hormigón de alta resistencia [C50]; un hormigón de muy alta resistencia [C90]; y un hormigón de ultra alta resistencia reforzado con fibras metálicas [C150]. Las dosificaciones utilizadas para la fabricación de cada tipo de hormigón se recogen en la Tabla 2.1 en peso (kg) por metro cúbico de hormigón.

Tabla 2. 1- Dosificaciones [kg/m³ de hormigón]. Elaboración propia.

	<i>C30</i>	<i>C40</i>	<i>C50</i>	<i>C90</i>	<i>C150</i>
<i>CEM II 32,5 B-L</i>	<i>307</i>				
<i>CEM I 42,5 R/SR</i>		<i>292</i>	<i>450</i>	<i>500</i>	<i>800</i>
<i>Agua</i>	<i>184</i>	<i>190</i>	<i>225</i>	<i>178</i>	<i>160</i>
<i>Superplastificante</i>	<i>1,85</i>	<i>2,80</i>	<i>1,37</i>	<i>3,50</i>	<i>30</i>
<i>Humo de sílice</i>				<i>55</i>	<i>175</i>
<i>Harina de sílice</i>					<i>225</i>
<i>Arena (0/0,5)</i>					<i>302</i>
<i>Arena (0,6/1,2)</i>					<i>565</i>
<i>Arena (0/4)</i>	<i>1438</i>	<i>1256</i>	<i>880</i>	<i>914</i>	
<i>Grava (4/7)</i>			<i>880</i>	<i>779</i>	
<i>Grava (4/12)</i>	<i>491</i>	<i>707</i>			
<i>Fibras metálicas</i>					<i>175</i>
<i>Relación a/mc*</i>	<i>0,60</i>	<i>0,65</i>	<i>0,5</i>	<i>0,32</i>	<i>0,2</i>

*Relación agua/material cementante

El hormigón C30 fue fabricado empleando un cemento CEM II 32,5 B-L, y el resto de los hormigones se fabricaron con un cemento CEM I 42,5 R/SR. Además, los hormigones C90 y C150 incluyeron humo de sílice en su amasado, y en el C150 también se incorporó harina de sílice como adición, con un tamaño de partículas similar al del cemento. En este último hormigón se adicionaron fibras metálicas de 0,2 mm de diámetro y 13 mm de longitud ($\emptyset 0,2 \times 13 \text{mm}$) con un contenido del 2% del volumen total.

Para la fabricación de los hormigones C30 y C40 se utilizó arena 0/4 y grava caliza 4/12. El tamaño máximo de árido utilizado para la fabricación de los hormigones C50 y C90 se limitó a 7 mm, por lo que se utilizó una grava caliza 4/7. Para el caso del hormigón C150 los áridos se sustituyeron por una estudiada mezcla de áridos finos silíceos: arena fina 0/0,5 y media 0,6/1,2.

En la fabricación de todos los hormigones se utilizó el superplastificante Sika® ViscoCrete®-20HE⁴²⁷. Se trata de un aditivo de tercera generación con una dosificación recomendada de entre 0,2 y 1% respecto al peso de cemento, y en el caso de hormigones con relación agua cemento muy baja, como el caso del C150, entre 1 y 2%⁴²⁷.

Previamente al hormigonado se realizó la corrección del contenido de agua en cada dosificación teniendo en cuenta la humedad del árido y la parte acuosa del superplastificante. Estas correcciones ya están incluidas en la ratio a/mc (agua/material cementante) (Figura 2.1).

Las cantidades fabricadas por cada hormigón se calcularon previamente llevando a cabo una estimación de los ensayos previstos y el número de probetas necesarias. Aproximadamente, por cada tipo de hormigón se prepararon 60 litros.

La fabricación de todos los hormigones se realizó en el Laboratorio de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Edificación (ETSIE) de la UPV, excepto el hormigón C150, cuya

fabricación se realizó en el Laboratorio del Instituto Universitario de Ciencia y Tecnología del Hormigón (ICITECH) de la UPV.

En la Figura 2.2 se recogen algunas imágenes del proceso de fabricación de los distintos hormigones.



Figura 2. 1- Acopio de los diferentes tipos de áridos utilizados y ejemplo de análisis del contenido de humedad de arena 0/4. Elaboración propia.



Figura 2. 2- Proceso de hormigonado: (a) preparación de los moldes; (b) preparación y acopio de los materiales; (c) hormigonado; (d) vibrado; y (e) resultado final. Elaboración propia.



Figura 2. 3- Proceso de curado: [a] fin del hormigonado; [b] curado 48 horas en laboratorio protegiendo las muestras con telas plásticas; [c] desmoldado; y [d] almacenamiento en cámara de curado hasta la edad de 28 días. Elaboración propia.

2.1.1. Condiciones de curado

Todas las probetas fabricadas se mantuvieron 48 horas en sus moldes, en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y 65% H.R.) y protegidas con telas plásticas para evitar la pérdida de humedad. Tras este periodo, las muestras fueron desmoldadas, referenciadas y almacenadas en cámara de curado hasta los 28 días ($20\pm 2^\circ\text{C}$ y H.R.>90%) [Figura 2.3].

A partir de los 28 días las probetas fueron acopiadas en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y 65% H.R.) hasta llevar a cabo cada uno de los ensayos correspondientes [Figura 2.4].



Figura 2. 4- Acopio de las probetas en condiciones de laboratorio. Elaboración propia.

2.2. Ensayos de caracterización

Para poder evaluar las propiedades de cada material y la resistencia a la corrosión que ofrecen, se planificaron una serie de ensayos que fueron acometidos a diferentes edades. Estos ensayos se dividieron en función del parámetro analizado:

- resistencia a compresión;
- estructura porosa del hormigón: ensayos de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP), porosidad accesible al agua, absorción por capilaridad, y permeabilidad al oxígeno;

- resistencia a la penetración de agentes agresivos: estudio de los coeficientes de difusión del ion cloro en estado no estacionario por el método acelerado (migración) y mediante difusión unidireccional. También se estudió la resistencia a la carbonatación de cada hormigón mediante ensayo acelerado;
- resistividad de los distintos hormigones;
- seguimiento de la velocidad de corrosión en armaduras embebidas en cada uno de los hormigones fabricados.

En los siguientes apartados se describen brevemente las principales características de cada ensayo realizado.

2.2.1. Resistencia a compresión

El ensayo para obtener la resistencia a compresión de cada uno de los hormigones y su evolución con el tiempo se realizó a los 3, 7 y 28 días, a los 2 meses de edad y al año de haber sido fabricados. El valor de la resistencia (f_c) se obtuvo tal y como indica la norma española UNE-EN 12390-3⁴²⁸, sobre probetas cilíndricas Ø100 mm y 200 mm de altura, con un alto grado de humedad. Los ensayos realizados a 3, 7 y 28 días, y debido a que las probetas estaban almacenadas en cámara de curado, presentaban las condiciones de humedad ideales. Las probetas analizadas a los 2 y 12 meses de edad se humedecieron las 48 horas previas al ensayo para igualar las condiciones de las probetas ensayadas a edades más cortas. Para cada hormigón y edad de ensayo se presenta el resultado promedio obtenido del análisis de 3 probetas.

Previamente al ensayo, y tal y como indica la norma, las superficies destinadas a recibir la carga fueron pulidas para corregir pequeñas irregularidades de la superficie que pudieran afectar a los resultados. Este proceso se realizó con una pulidora modelo Ibertest PPAM-150-1, y la rotura con una prensa, modelo Ibertest MEH-1500SW. La configuración del ensayo siguió los parámetros definidos en la norma UNE-EN 12390⁴²⁸ (Figura 2.5).

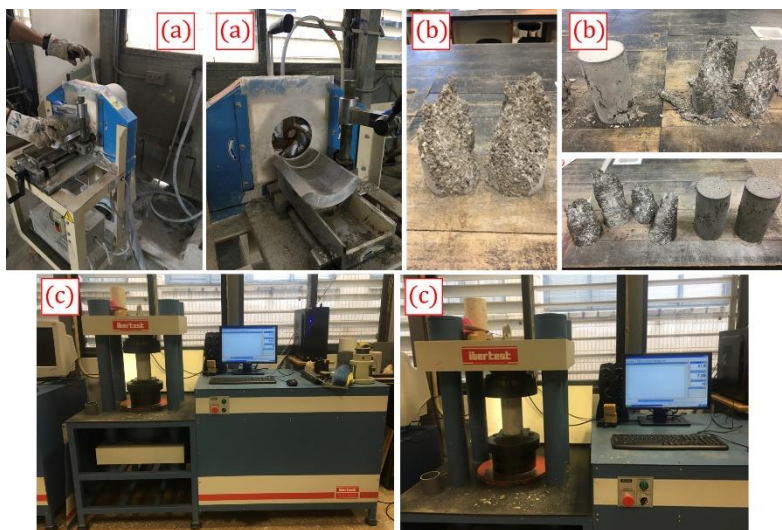


Figura 2.5- Ensayo de resistencia a compresión del hormigón: [a] máquina de pulido y pulido de probeta, [b] ejemplos de muestras analizadas y [c] rotura de probetas en laboratorio. Elaboración propia.

2.2.2. Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP)

A los 28 días de edad, la distribución del tamaño de poro presente en la matriz cementante de cada uno de los hormigones se determinó con un MicroActive AutoPore V 9600 [Figura 2.6]. El ensayo se llevó a cabo sobre pequeños núcleos de probeta, de aproximadamente 6 gramos que fueron extraídos de muestras cúbicas de 100x100x100 mm. Tras el secado de las probetas en estufa a 105°C, las muestras fueron sumergidas en mercurio y sujetas a un incremento progresivo de la presión. La porosidad total se calculó relacionando el acceso a poros capilares, cuyo radio está relacionado de manera inversamente proporcional, con la presión aplicada. Esta relación fue establecida mediante la ecuación de Washburn-Laplace.



Figura 2. 6- Equipo de ensayo Micromeritics, modelo MicroActive Autopore V 9600 (CSIC).

2.2.3. Porosidad accesible al agua

El valor del coeficiente de porosidad accesible al agua se determinó tal y como especifica la norma española UNE-EN 83980⁴²⁹ sobre probetas prismáticas de 100x100x40 mm. Este ensayo se realizó a diferentes edades: a 14 y 28 días, y a los 2, 6 y 12 meses de edad. El ensayo definido en dicha norma se basa en el análisis de los incrementos de peso que sufre la probeta al forzar la penetración de agua mediante vacío y saturación. Previamente al ensayo, las probetas fueron secadas en estufa a alta temperatura (105°C) hasta peso constante (variación de peso menor del 0,5% entre medidas espaciadas 24 horas) (M_{sec}). Este proceso duró aproximadamente 3-4 días en todos los hormigones. Posteriormente, las probetas fueron sumergidas durante 72 horas y luego secadas en vacío con un descenso gradual de la presión hasta alcanzar valores por debajo de 2,0 kPa. Tras dos horas en estas condiciones, la cámara de vacío se llenó con agua hasta un nivel aproximado de 20 mm por encima de las probetas, condiciones que se mantuvieron durante 24 horas. Tras este periodo las probetas fueron extraídas de la cámara de vacío y se determinó el peso hidrostático (M_{hid}) y el peso saturado

(M_{sat}). Estos datos se utilizaron para el cálculo de la porosidad accesible al agua según la fórmula descrita en la norma de ensayo:

$$Porosidad (\%) = 100 \cdot \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{(M_{sat} - M_{hid})} \quad 2.1$$

Para cada hormigón y edad de ensayo se analizaron 6 probetas y el resultado presentado es un promedio de los valores obtenidos (Figura 2.7).

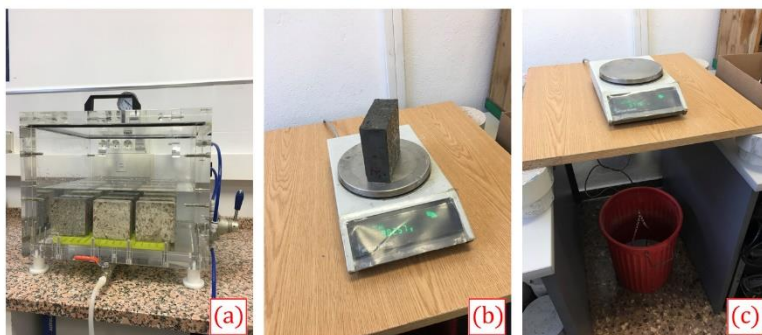


Figura 2. 7. Ensayo de porosidad accesible al agua: [a] saturación en cámara de vacío; [b] peso hidrostático; y [c] peso saturado. Elaboración propia.

2.2.4. Absorción de agua por capilaridad

El valor del coeficiente K de absorción capilar se calculó como específica la norma española UNE-EN 83982⁴³⁰ y se realizó sobre probetas prismáticas de 100x100x50 mm a las edades de 2, 6 y 12 meses. Para poder realizar este ensayo las probetas fueron sometidas a un proceso de acondicionamiento de 28 días: secado durante 7 días a 50°C y almacenado durante 3 semanas en estufa con unas condiciones de 20±2°C y 65-75% de H.R., tal y como indica la norma UNE-EN 83966⁴³¹.

La importancia del acondicionamiento en este ensayo radica en el objetivo de alcanzar en el interior de las probetas una humedad

relativa entre 65-75%, de tal forma que se lleve a cabo siempre en las mismas condiciones, y que serán similares a las que podría tener el hormigón en una estructura real. Realizar un acondicionamiento mediante secado en estufa puede conducir a errores y malinterpretaciones ya que se desconoce totalmente la humedad interna del hormigón

Una vez acondicionadas las probetas y a cada edad especificada anteriormente, se realizó el ensayo para determinar el coeficiente de capilaridad K mediante el seguimiento de la variación de masa de las muestras en contacto con una lámina de agua de 5 ± 1 mm. Este seguimiento se extendió hasta que las probetas alcanzaron una masa estable en el que la diferencia de pesos entre dos pesadas sucesivas espaciadas un mínimo de 24 horas fuera inferior al 0,1%. El coeficiente K se calculó de acuerdo con las ecuaciones indicadas en la norma de ensayo.

Para cada hormigón y edad de ensayo se analizaron 6 probetas y el resultado presentado es un promedio de los valores obtenidos (Figura 2.8).

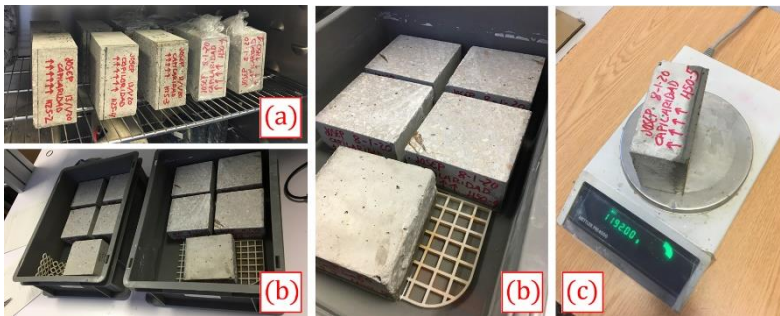


Figura 2. 8- Ensayo de absorción de agua por capilaridad: (a) acondicionamiento; (b) exposición; y (c) control de peso. Elaboración propia.

2.2.5. Permeabilidad al oxígeno

El coeficiente de permeabilidad al gas (K_p) se determinó tal y como indica la norma española UNE-EN 83981⁴³² sobre probetas

cilíndricas de Ø150 mm y altura 50 mm. Asimismo este método de ensayo se define en la normativa italiana UNI-11164⁴³³, también consultada durante la ejecución de estos ensayos. La cara lateral de las probetas se selló previamente al ensayo con pintura de poliuretano (Sikalastic 612⁴³⁴) para evitar fugas de gas por dichas superficies. El acondicionamiento de las probetas se completó con un secado a 50°C hasta masa constante (variación menor al 0,01% de la masa entre pesadas separadas 24 horas) y enfriamiento en desecador durante 24 horas más. Para el estudio de este parámetro se empleó un Permeámetro Controls modelo 58-E0031, que dispone de una celda rellena con aire sintético para acotar el paso de gas únicamente a través de la probeta (Figura 2.9). Una vez acondicionadas las probetas el estudio de la permeabilidad se realizó a distintas presiones (1,5, 2, 2,5, 3 y 3,5 bar) analizando el paso del oxígeno mediante el desplazamiento de burbujas de jabón a través de tubos de vidrio con un volumen conocido (en este caso: 10 cm³, 25 cm³ y 100 cm³). Se analizaron tres probetas por cada hormigón a las edades de 2, 6 y 12 meses, considerando la media aritmética de los valores obtenidos como el resultado de cada ensayo. El valor del coeficiente K_p se obtuvo según las fórmulas indicadas en la norma de ensayo:

$$K_{p,p_x} = \frac{1,14 \cdot 10^{-4} \cdot Q \cdot p_a}{(p^2 - p_a^2)} \quad 2.2$$

donde se tienen en cuenta la presión atmosférica (p_a), la presión del ensayo (p) en N/m² y el flujo de gas que atraviesa la probeta (Q) en m²/s. Como el ensayo se realiza a distintas presiones, el valor total del coeficiente K_p corresponde al sumatorio de los diferentes valores obtenidos para cada presión estudiada (en este caso eran cinco presiones distintas, $n=5$):

$$K_p = \frac{\sum_1^n K_{p,p_x}}{n} \quad 2.3$$

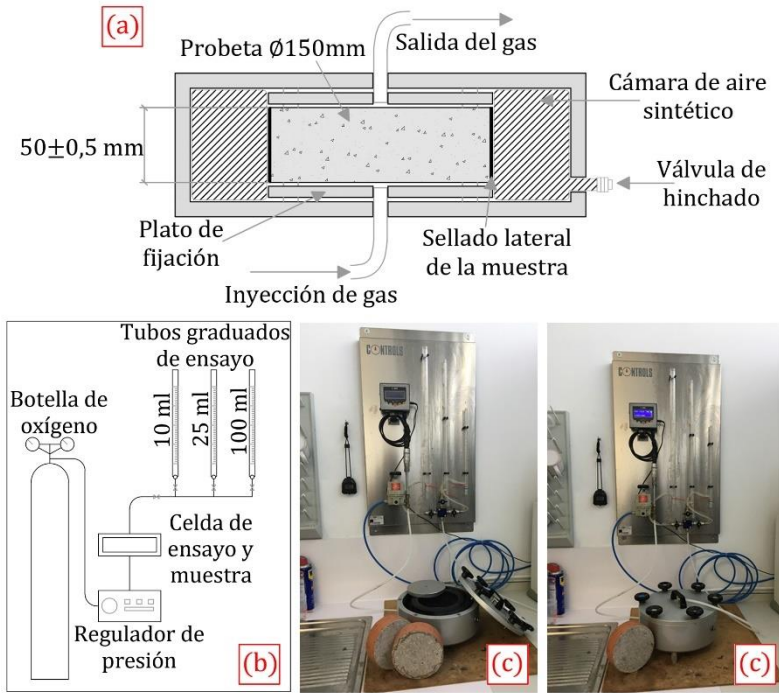


Figura 2. 9- Ensayo de permeabilidad a gas: [a] celda de ensayo; [b] esquema del ensayo; y [c] ejemplo de ensayo. Elaboración propia.

Si bien es cierto que se trata de un ensayo normalizado, su aplicación entraña gran complejidad por el tipo de celda de medida. La tolerancia dimensional de las probetas es de $\pm 0,5\text{mm}$, lo que exige una gran precisión a la hora de cortar las muestras utilizadas para el ensayo. Además, para el caso de hormigones de muy alta resistencia, como el C150, el rango de presiones que se debe utilizar para medir el coeficiente K_p , es mucho más alto [$>5,5\text{ bar}$], lo que limita el análisis de este tipo de hormigones mediante este procedimiento. Equipos de medida portátiles, como el PermeaTORR® salvan este inconveniente con el uso de una celda neumática que se apoya en la superficie de la muestra de ensayo^{435,436}.

2.2.6. Migración de cloruros

La penetración de los cloruros a través del hormigón se produce principalmente por difusión⁴³⁷. Este método de ensayo permite conocer la resistencia a dicha penetración mediante el estudio del coeficiente de difusión en estado no estacionario utilizando un proceso de migración acelerado (D_{nssm}). El ensayo se llevó a cabo de acuerdo con la norma NT-BUILD 492¹²⁷ (también recogido en la normativa americana ASTM C 1202⁴³⁸), sobre probetas cilíndricas de Ø100 mm y altura 50 mm a las edades de 2, 6 y 12 meses. Tal y como recomiendan las normas de ensayo, la cara lateral de las probetas se selló con resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹ para evitar fugas por dicha superficie. El acondicionamiento de las probetas se completó con el saturado mediante vacío de las muestras en una disolución de hidróxido de calcio saturado [$Ca(OH)$] durante 24 horas. Tras el acondicionamiento, las probetas fueron colocadas en la celda de ensayo (Figura 2.10) de manera que una de sus caras quedara en contacto con una disolución 2 molar de cloruros ($2M NaCl$) y la otra con una disolución 0,3 molar de hidróxido de sodio ($0,3M NaOH$). Para forzar el paso de cloruros a través de la probeta se aplicó una diferencia de potencial entre ambos lados. El valor de dicho incremento y la duración del ensayo se establecieron de acuerdo con las tablas recogidas en las normas de ensayo. Para cada edad y tipo de hormigón se analizaron tres probetas y la media aritmética de los valores obtenidos se consideró el resultado del ensayo. El parámetro D_{nssm} de cada ensayo se calculó a partir de la siguiente ecuación definida en la norma de ensayo¹²⁷:

$$D_{nssm} = \frac{0,0239 \cdot T \cdot L}{(U - 2) \cdot t} \left(x_d - 0,0238 \sqrt{\frac{T \cdot L \cdot x_d}{(U - 2)}} \right) \quad 2.4$$

donde se tiene en cuenta la temperatura en Kelvin (T), la duración del ensayo en horas (t), el espesor de la probeta en mm (L) y el valor del voltaje aplicado en Voltios (U). Para la medida del valor de la profundidad de penetración de los cloruros (x_d en mm), al finalizar

el ensayo las probetas se dejaron secar durante 24 horas en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 65% H.R.) y fueron abiertas mediante un ensayo de tracción indirecta. El revelado para la detección del frente de avance se realizó pulverizando las muestras con una disolución de nitrato de plata $0,1\text{M}$ ($0,1\text{M AgNO}_3$). Las probetas del hormigón C150 se abrieron mediante corte con sierra mecánica porque la presencia de fibras impide una correcta abertura mediante el ensayo de tracción indirecta.

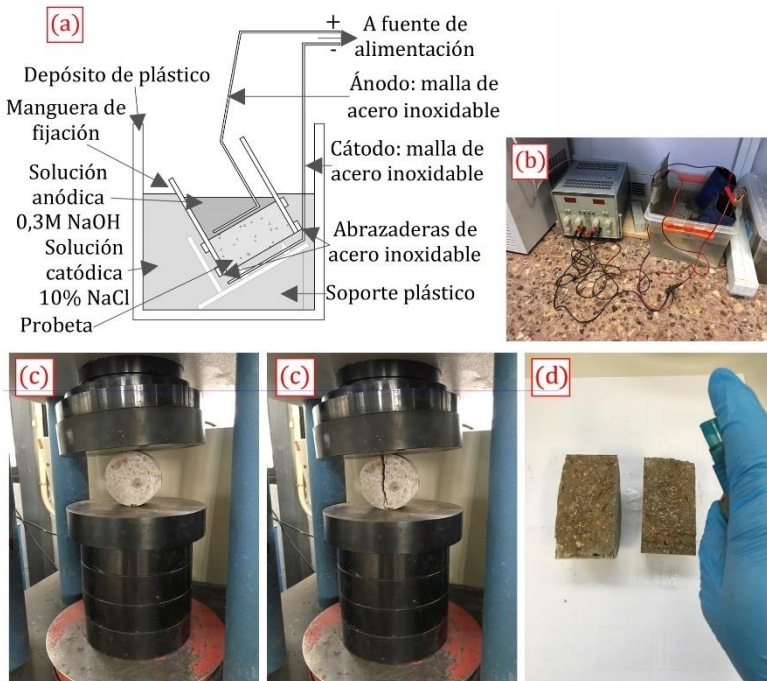


Figura 2. 10- Ensayo acelerado de difusión por migración: [a] celda de exposición; [b] exposición; [c] rotura de la probeta; y [d] revelado del frente de penetración de los cloruros. Elaboración propia.

2.2.7. Difusión unidireccional de los cloruros

Otro método para conocer el coeficiente de difusión del hormigón (D_{nss}) es mediante procesos no acelerados, como el definido en la norma UNE-EN 12390-11⁴⁴⁰ o prCEN/TS 12390-11¹²⁸. En este caso, la difusión no se acelera aplicando un campo eléctrico, sino que las muestras se someten a un flujo unidireccional de penetración de cloruros natural.

Este ensayo se llevó a cabo a los 28 días de edad sobre probetas cilíndricas Ø100 mm y altura 100 mm, cuyas caras fueron selladas con resina epoxi [Sikaguard®-62]⁴³⁹, excepto la superficie de exposición. Previamente al ensayo, se realizó su acondicionamiento mediante secado y saturación en cámara de vacío con agua desmineralizada, condiciones que se mantuvieron 24 horas.

Las diferentes normas de ensayo definen tres métodos de exposición para llevar a cabo el estudio: inmersión, inversión y "por depósito". En trabajos previos se comprobó la inexactitud de permitir emplear tres métodos distintos por las variaciones que puede implicar en los resultados^{441,442}. Por tanto, para poder comparar los distintos hormigones se empleó siempre la exposición "por depósito". Sobre cada probeta se instaló un depósito con una altura de columna de agua (3% NaCl) de 30 cm, y el periodo de exposición se extendió durante 90 días. Este ensayo se realizó sobre 3 probetas por cada tipo de hormigón (Figura 2.11).

Una vez finalizado el periodo de exposición, los depósitos fueron desmontados y la superficie de las probetas se limpió con agua desmineralizada. Tras el secado de las muestras al aire se realizó el estudio del contenido total de cloruros a distintas profundidades. Para ello, se extrajeron muestras en polvo de no menos de 5 gramos a diferentes alturas con un taladro de columna. El procedimiento para la valoración del contenido de cloruros de cada muestra a cada profundidad se recoge en la norma UNE-EN 14629¹²⁹. Este análisis se basa en la disolución de las muestras en polvo en ácido nítrico y su valoración colorimétrica por el método de Volhard (Figura 2.12).

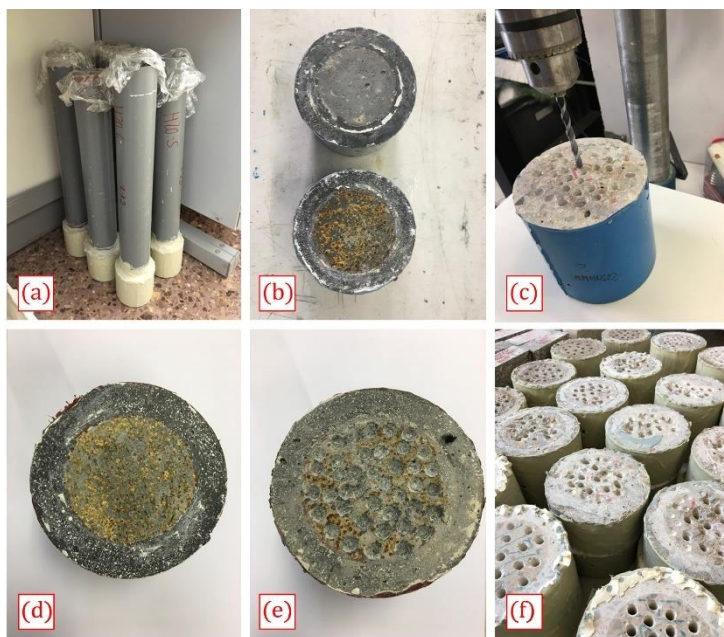


Figura 2. 11- Ensayo de difusión unidireccional de cloruros: (a) exposición; (b) retirada del depósito; (c) extracción de muestras; (d) superficie del C150 antes de la extracción de muestras; (e) superficie del C150 tras la extracción de las muestras; y (f) probetas sobre las que se extrajeron las muestras. Elaboración propia.

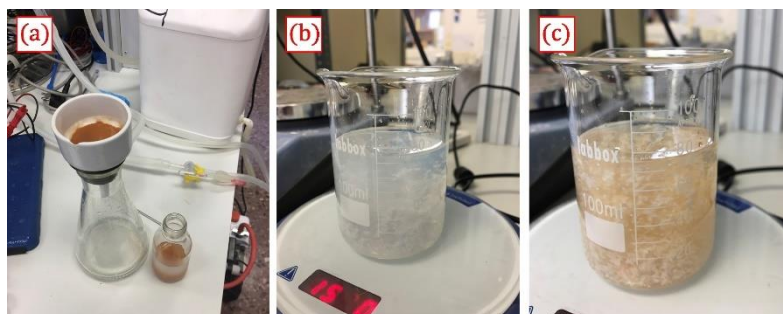


Figura 2. 12- Análisis de cloruros totales: (a) filtrado de la muestra; (b) y (c) valoración colorimétrica de la muestra con nitrato de plata $[0,1M AgNO_3]$. Elaboración propia.

A partir de los valores obtenidos, y mediante un ajuste por mínimos cuadrados fue posible construir las curvas de difusión de los diferentes hormigones y obtener el coeficiente D_{nss} .

2.2.8. Carbonatación acelerada

Otro de los agentes agresivos que penetra a través de la matriz cementante y produce el descenso de la alcalinidad de la disolución de poro y la desestabilización de la capa pasiva es el dióxido de carbono. Las reacciones que se producen durante la carbonatación del hormigón ya fueron presentadas en el Capítulo 1 [ver Apartado 1.4.1].

El análisis de la resistencia del hormigón a la carbonatación se evalúa mediante el ensayo acelerado descrito en la norma UNE 83993-2⁴⁴³. El acondicionamiento de las probetas para este ensayo sigue el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 83966⁴³¹, ya utilizado anteriormente para el acondicionamiento de las probetas sometidas al ensayo de absorción por capilaridad. Se trata de un proceso de 28 días en el que las probetas deben alcanzar unas condiciones de humedad y temperatura similares a las que se llevará a cabo el ensayo ($20\pm 2^\circ\text{C}$ y 60-70% H.R.) y que corresponden a unas condiciones similares a las que podría tener una estructura real.

Una vez acondicionadas las probetas, tal y como indica la norma de ensayo, se almacenaron en una cámara de carbonatación ($20\pm 2^\circ\text{C}$ y 65 \pm 5 H.R.) con una concentración de CO_2 del $3\pm 0,6\%$ [100 veces superior al que podemos encontrar en la atmosfera, del 0,03%⁴⁴⁴]. Sanjuán et al.⁴⁴⁵ y Ho et al.⁴⁴⁶ sugieren en sus trabajos que una semana de exposición al 4-5% equivale aproximadamente a 1 año de exposición natural, aunque no puede ser generalizado ya que depende de diversos factores atmosféricos (humedad, temperatura). Aun así, esta afirmación permite establecer relaciones entre el método acelerado y el natural. Puede parecer lógico utilizar concentraciones de CO_2 superiores al 3% para

acelerar los procesos de carbonatación, sobre todo en los hormigones de mejor calidad, como el C90 o el C150. Sin embargo, diferentes autores han demostrado como con mayores concentraciones de CO_2 que las propuestas en la norma de ensayo, los mecanismos de difusión varían y no son métodos apropiados para predecir la carbonatación natural. Los estudios más conservadores indican que concentraciones superiores al 5% pueden diferir del proceso natural⁴⁴⁵, mientras que otros autores como Castellote et al.⁴⁴⁷, Cui et al.⁴⁴⁸ y Chang et al.⁴⁴⁹ proponen un umbral del 20-30% como límite para poder relacionar el proceso acelerado con la carbonatación natural.

Para una concentración del 3%, la velocidad de avance del frente de carbonatación se puede calcular a partir de la fórmula presentada en la norma:

$$V_{CO_2,3\%} = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad 2.5$$

donde x es la profundidad media de carbonatación en milímetros y t el tiempo de exposición en años. El periodo de tiempo propuesto por la norma de ensayo es de 14 días ($\approx 0,038$ años), sin embargo, si no se observara un frente de carbonatación, el ensayo podría extenderse hasta 28 o 56 días. A dichas edades, la profundidad de carbonatación se midió según lo especificado en la norma UNE 112011⁴⁵⁰. Las probetas se sometieron a un ensayo de tracción indirecta (conocido como ensayo brasileño) y el frente de avance se determinó con el rociado de una disolución de fenolftaleína al 1% disuelta en alcohol etílico al 70% (Figura 2.13).

Por cada hormigón se analizaron 6 probetas prismáticas (40x40x160 mm).



Figura 2. 13- Ensayo de carbonatación acelerada: [a] cámara de exposición; [b] rotura de las probetas mediante ensayo de tracción indirecta; y [c] revelado del frente de carbonatación. Elaboración propia.

2.2.9. Resistividad

La determinación de la resistividad de cada tipo de hormigón se llevó a cabo sobre probetas prismáticas de 40x40x160 mm tal y como indica la norma española UNE-EN 83988¹⁸⁸. Este parámetro se determinó mediante el método directo, aplicando un campo eléctrico uniforme entre dos electrodos en contacto con las bases de la probeta con un paño húmedo. Para asegurar que la presión aplicada sobre todas las probetas fuera la misma se utilizó una prensa con bases de nylon (Figura 2.14). La medida se realizó con un conductímetro comercial modelo Crison GLP 32, y el valor considerado se tomó a los tres minutos de comenzar la medida para asegurar que la señal era lo suficientemente estable.

El valor de la resistencia eléctrica [R_e] obtenido se multiplicó por la constante de celda [dimensiones de la probeta S y L] para obtener la resistividad eléctrica [ρ_e] de cada hormigón.

$$\rho_e = k \cdot R_e = \frac{S}{L} \cdot R_e \quad 2.6$$

El acondicionamiento de las probetas se llevó a cabo a los 28 días de edad, cuando las muestras fueron saturadas con agua tras un secado de tres horas en vacío. Estas condiciones se mantuvieron durante 24 horas hasta poder realizar la primera medida.

Posteriormente, las probetas fueron almacenadas sumergidas en agua, y el seguimiento de la resistencia eléctrica se realizó durante un año con medidas periódicas.

De cada tipo de hormigón se analizaron 6 probetas, y los resultados presentados corresponden a la media aritmética de los valores obtenidos.



Figura 2.14- Análisis de la resistencia eléctrica del hormigón: (a) inmersión de las probetas durante el periodo de seguimiento; y (b) medida periódica. Elaboración propia.

2.2.10. Intensidad de corrosión

El seguimiento de la intensidad de corrosión se realizó sobre barras de acero corrugado de 10 mm de diámetro y 100 mm de longitud embebidas en probetas cilíndricas de $\varnothing 50$ mm y 100 mm de altura (Figuras 2.15 y 2.16). El extremo inferior y una parte del extremo superior de cada armadura fueron protegidos con un encamisado compuesto por un segmento de PVC ($\varnothing 16$ mm) relleno con resina epoxi [Sikaguard[®]-62]⁴³⁹ y sellante elástico [Sikaflex[®]-111]⁴⁵¹. El extremo superior del armado se dejó descubierto para permitir el conexionado eléctrico posterior. La superficie en contacto con el hormigón quedó delimitada a 50 mm lineales (15,71 cm²) con un recubrimiento de 20 mm.

Previo a su fabricación, todas las armaduras empleadas fueron cepilladas mecánicamente para retirar cualquier resto de producto u óxido que pudiera alterar las medidas. En la Figura 2.15 se recogen evidencias de la fabricación de las probetas.

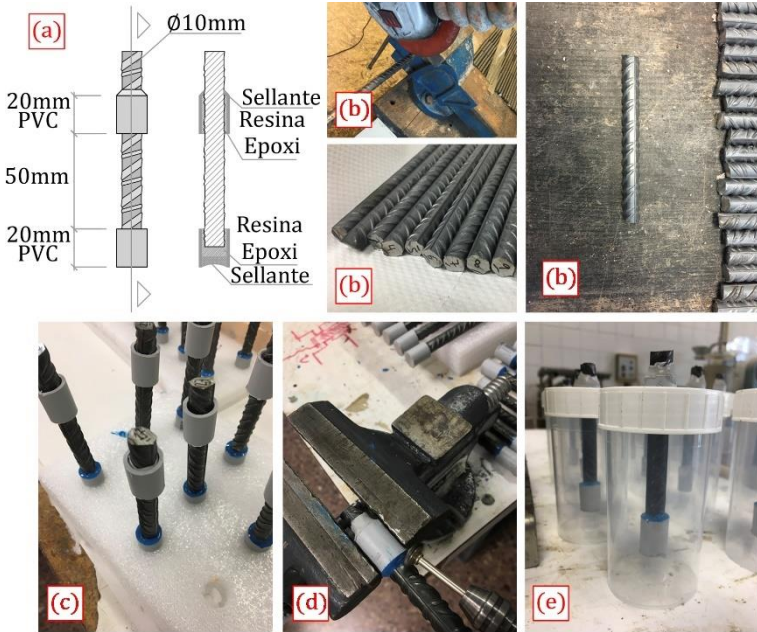


Figura 2. 15- Esquema de la armadura embebida [a] y proceso de fabricación: [b] corte de las armaduras; [c] encamisado; [d] limpieza superficial de los restos de pintura; y [e] preparación del encofrado de las muestras. Elaboración propia.



Figura 2. 16- Probetas utilizadas para el ensayo [a]; [b] desmoldado; y [c] resultado final. Elaboración propia.

Por cada uno de los tipos de hormigón presentados al inicio de este capítulo se fabricaron 12 probetas. Tras su fabricación, estas probetas se mantuvieron en sus moldes y en cámara de curado hasta la edad de 28 días ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y H.R. $>90\%$). Una vez transcurrido este periodo se retiró el molde plástico de las probetas. La cara superior de cada muestra se pintó con una capa de resina epoxi (Sikaguard[®]-62)⁴³⁹ y la parte saliente de la armadura se protegió con vaselina para evitar su corrosión. Esta capa de pintura se aplicó tras detectar en trabajos previos de laboratorio que dicha zona (interfaz entre el PVC de la armadura y el hormigón) puede ser una vía de acceso de agente agresivos y conducir a resultados no del todo reales.



Figura 2.17- Aplicación de pintura en la cara superior de las probetas y protección de la armadura que emerge con vaselina. Elaboración propia.

Tras la aplicación de dos manos de pintura sobre la cara superior, las probetas se almacenaron durante 48 horas en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 65% H.R.). Posteriormente, todas las probetas fueron parcialmente sumergidas en una disolución **0,5M NaCl**, simulando la concentración de cloruros existente en el agua de mar. Todas las muestras se mantuvieron en las condiciones de exposición descritas durante más de un año.

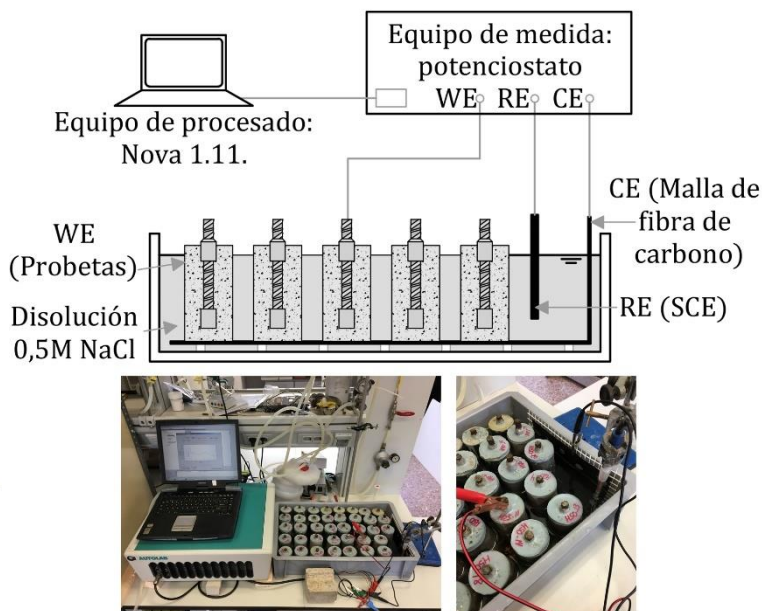


Figura 2.18- Esquema de ensayo y celda de medida para el seguimiento de la corrosión. Elaboración propia.

Los ensayos para la determinación de la intensidad de corrosión de cada una de las armaduras se realizaron periódicamente utilizando un potenciostato modelo PGSTAT 100 de AUTOLAB y el software Nova 1.11. [Figura 2.18]. El método de medida utilizado fue el análisis de la resistencia a la polarización, descrito en la norma UNE-112072²³⁴. Para llevar a cabo dicha técnica se utilizó una configuración de celda de tres electrodos (ver Figura 1.39) en la que cada armadura de las muestras fue el electrodo de trabajo [WE]. Como electrodo auxiliar se utilizó una malla de fibra de carbono sumergida en la misma disolución y, como electrodo de referencia [RE], un electrodo de calomelanos saturado [SCE] $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ modelo Radiometer Analytical XR110 [+242 mV vs. NHE], parcialmente sumergido en la disolución.

Una vez determinada la intensidad de corrosión, este valor fue normalizado por la superficie de la armadura para obtener la densidad de corrosión (i_{CORR}), y calcular la velocidad de corrosión (V_{CORR}) a partir de la siguiente ecuación que deriva de la Ley de Faraday:

$$V_{CORR} = 3,27 \cdot \frac{i_{CORR} \cdot M}{\rho \cdot n} = 0,0116 \cdot i_{CORR} \quad 2.7$$

donde V_{CORR} es la velocidad de corrosión en mm/año, i_{CORR} la densidad de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, M es la masa atómica del hierro en g/mol, ρ es la densidad del hierro (g/cm^3) y n es el número de electrones involucrados en la reacción (2 para el caso del acero).

Al finalizar el periodo de seguimiento, algunas de las muestras analizadas fueron sometidas a un proceso de inspección visual de las armaduras. Para ello, sobre las probetas se realizó un ensayo de tracción indirecta (brasileño). Una vez extraídas las armaduras se procedió a su limpieza mediante un proceso de cepillado superficial. Posteriormente, las armaduras fueron sumergidas en una disolución de ácido fosfórico ($0,1M H_3PO_4$) durante diez minutos y, para finalizar el proceso de limpieza, se realizó un segundo cepillado de las armaduras con medios mecánicos no invasivos.

2.3. Resultados

En los siguientes apartados se muestran los resultados de cada uno de los ensayos presentados anteriormente.

2.3.1. Resistencia a compresión

En la Figura 2.19 se recogen los valores promedio de la resistencia a compresión de las diferentes probetas analizadas para cada tipo de hormigón y edad a la que el ensayo se llevó a cabo.

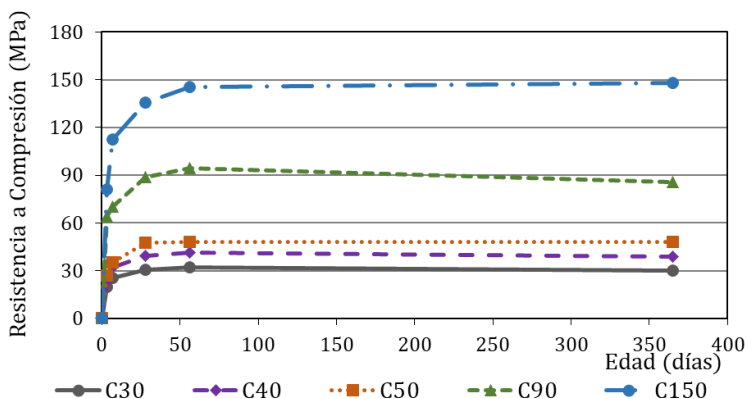


Figura 2. 19- Resistencia característica de los hormigones a distintas edades. Elaboración propia.

Las probetas fabricadas con los hormigones C30, C40 y C50 alcanzaron resistencias en torno a los 30, 40 y 50 MPa respectivamente a los 28 días. A partir de esta edad no se observaron variaciones en la evolución de la resistencia a compresión. Los hormigones C90 y C150 alcanzaron resistencias de 90 y 135 MPa a los 28 días, y de 95 y 145 a los dos meses de edad respectivamente. En conjunto se pudo observar como a partir de los 2 meses de edad prácticamente no se produjo evolución de la resistencia a compresión como consecuencia de la utilización de cemento con una alta resistencia inicial $[R]^{452}$.

2.3.2. Porosimetría de intrusión de mercurio (MIP)

Las Figuras 2.20 y 2.21 muestran el volumen acumulado de intrusión de mercurio y el volumen de intrusión de mercurio respecto al diámetro de poro equivalente, respectivamente.

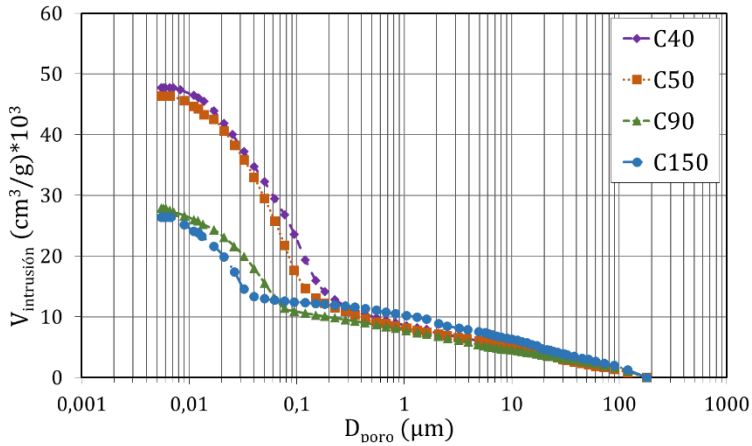


Figura 2. 20- Distribución acumulada del tamaño de poro. Elaboración propia.

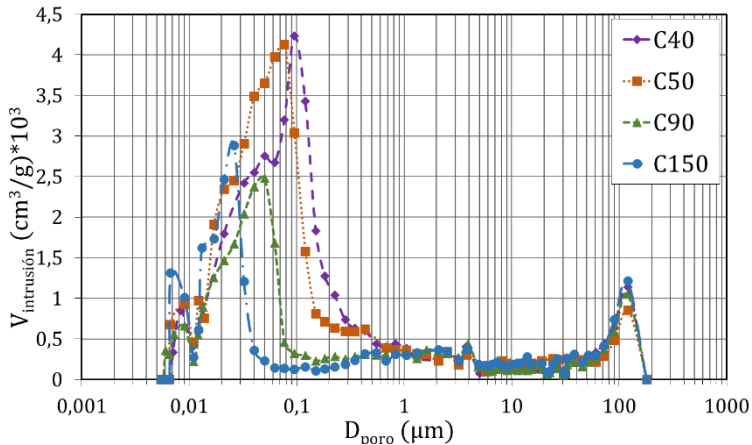


Figura 2. 21- Distribución del tamaño de poro. Elaboración propia.

Ambas figuras muestran cómo las mayores diferencias se producen para los diámetros de la red porosa capilar (0,01 μm a 1 μm). Estos poros, junto con los producidos como consecuencia del aire ocluido o macroporos son los que afectan a la permeabilidad del

material y, por tanto, los más relevantes en lo que respecta a la durabilidad y protección de las armaduras frente a la penetración de los agentes agresivos^{8,40}.

En lo que respecta a la distribución del tamaño de poro, el hormigón C150 muestra una mayor concentración de huecos para poros de diámetro 0,02-0,03 μm . Estos datos coinciden con los observados por otros autores, y demuestran que los hormigones UHPFRC tienden a reducir el volumen de poros capilares en favor de aquellos mucho más pequeños⁴⁵³⁻⁴⁵⁵. Estos resultados también fueron presentados en trabajos previos⁴⁵⁶. Para el caso del C150, la concentración máxima de poro se alcanzó para un tamaño de 0,025 μm , y en el resto de los hormigones, 0,040 μm para el C90, 0,075 μm para el C50 y 0,095 μm para el C40. Los resultados obtenidos reflejan claramente como los hormigones UHPFRC ofrecen una estructura porosa mucho más compacta que el resto de los hormigones, sobre todo si se comparan con los C40 y C50. Estas diferencias entre cada uno de los hormigones estudiados se deben a diversos factores, como el tamaño máximo de árido utilizado durante la fabricación, o la inclusión de humo de sílice en el amasado, que reduce la acumulación de cristales de portlandita por las reacciones puzolánicas, reduciendo la porosidad en la zona de transición entre agregado-pasta⁴⁵⁷. En la Tabla 2.2 se muestran los valores numéricos resultantes para cada tipo de hormigón.

Tabla 2. 2- Resultados del ensayo de MIP. Elaboración propia.

	<i>C30</i>	<i>C40</i>	<i>C50</i>	<i>C90</i>	<i>C150</i>
<i>Volumen total de poros (cm³/g)</i>	-	<i>0,048</i>	<i>0,046</i>	<i>0,028</i>	<i>0,026</i>
<i>Porosidad (%)</i>	-	<i>11,1</i>	<i>10,7</i>	<i>6,5</i>	<i>6,3</i>

Los resultados de porosidad obtenidos para los hormigones C40 y C50 prácticamente duplicaron los obtenidos para el resto de los hormigones. La diferencia entre ellos (del 0,4%) se debe, entre otros factores, al descenso del tamaño máximo de árido utilizado en la

fabricación del C50 frente al C40. Como consecuencia, la porosidad es menor. Para el caso de los hormigones C90 y C150, la diferencia entre ellos fue de un 0,2%.

2.3.3. Porosidad accesible al agua

La porosidad accesible al agua es una medida indirecta de la durabilidad de los diferentes hormigones debido a que está directamente relacionada con la capacidad de difusión de los agentes agresivos. El porcentaje de porosidad accesible al agua obtenido a cada edad de ensayo y para cada tipo de hormigón se muestra en la Figura 2.22.

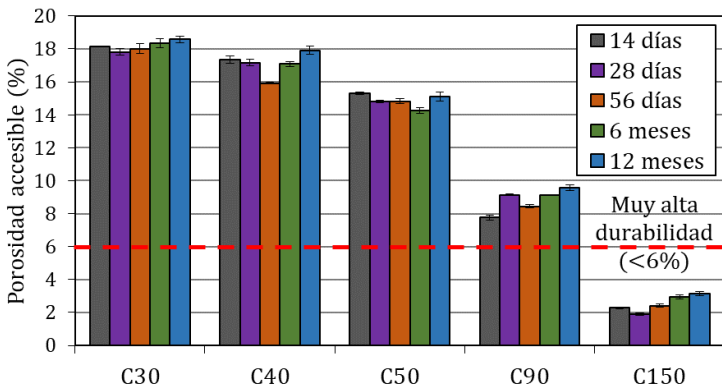


Figura 2. 22- Porosidad accesible al agua [%] a distintas edades. Elaboración propia.

El porcentaje de porosidad accesible al agua observado para los hormigones C30 y C40 fue un 20-30% superior al C50 y un 50-60% al C90. El hormigón C150 alcanzó valores un 75% más bajos que el C90.

El origen de la estructura de los hormigones C90 y C150, mucho menos porosa que el resto, se debe a sus dosificaciones: una relación agua/material cementante más baja (<0,32), y una mezcla más homogénea por el tamaño máximo de árido utilizado. Autores

como Palkovic et al.⁴⁵⁸ demostraron que, a parte de estos detalles, la inclusión de humo de sílice en el amasado del hormigón permite generar una mayor tortuosidad de la red porosa. Este fenómeno se traduce en una menor interconexión de los poros, lo que limita la penetración de agua significativamente, tal y como demostraron los resultados obtenidos. Las grandes diferencias existentes entre el hormigón C90 y C150 (de un 75%) reflejan las diferencias ya observadas en el ensayo MIP, en la que los hormigones UHPFRC muestran una estructura más homogénea que el C90 como consecuencia de una cuidada mezcla de áridos finos utilizada en el amasado en sustitución del árido grueso.

Respecto a la evolución con el tiempo, no fue posible establecer una tendencia clara entre los valores de un mismo hormigón a distintas edades. El hormigón C150 fue el único que presentó una tendencia apreciable en los diferentes ensayos acometidos, mostrando un ligero aumento (del 2 al 3%) entre los primeros ensayos a 14 y 28 días y los resultados obtenidos a un año. A partir de los 28 días, y tras la finalización del periodo de curado en cámara húmeda, las muestras fueron almacenadas en condiciones de laboratorio (22±2°C y H.R. 65%). La exposición ambiental, con un grado de humedad menor al periodo de curado, pudo ser la causa de que se observara un aumento de la absorción de agua durante el ensayo en estos hormigones. Aun así, durante todo el periodo de análisis se observaron valores inferiores al 3%, un 50% menos del umbral establecido por autores como Baroghel-Bouny⁴⁵⁹ para ser considerado un hormigón de muy alta durabilidad (límite marcado en la Figura 2.22).

2.3.4. Absorción de agua por capilaridad

La Figura 2.23 muestra el valor promedio del coeficiente de succión capilar K obtenido para cada tipo de hormigón y edad de ensayo.

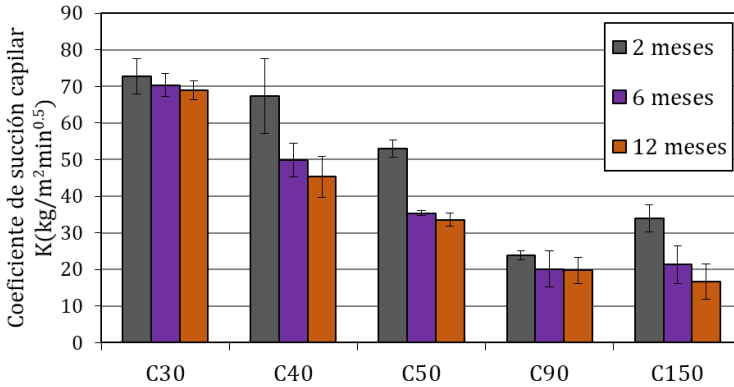


Figura 2.23- Coeficiente de succión capilar a distintas edades. Elaboración propia.

A raíz de los resultados obtenidos se pudo comprobar la tendencia vista en el ensayo de porosidad accesible al agua de los hormigones C30, C40 y C50, con valores un 50 y 100% más bajos del C50 respecto al C40 y C30 respectivamente. Los hormigones C90 y C150 mostraron valores similares entre ellos, un 25-50% más bajos que el C50.

La similitud de los valores obtenidos, sobre todo en los hormigones de mejores propiedades, está originada por la formulación matemática que se utiliza para obtener el coeficiente K . Este parámetro, y según la normativa de ensayo, se calcula mediante la ecuación:

$$K = \frac{\delta_a \cdot \varepsilon_e}{10 \cdot \sqrt{m}} \quad 2.8$$

donde δ_a es la densidad del agua (1 g/cm³), y ε_e es la porosidad efectiva del hormigón (cm³/cm³), que se obtiene según:

$$\varepsilon_e = \frac{Q_n - Q_0}{A \cdot h \cdot \delta_a} \quad 2.9$$

Los coeficientes Q_n y Q_0 corresponden al peso de las probetas al alcanzar la saturación y el peso inicial respectivamente, y, por otro lado, A y h son el área y canto de la muestra. El coeficiente m equivale a la resistencia a la penetración del agua por absorción capilar [min/cm^2] y se calcula en función del tiempo [t_n] transcurrido hasta la estabilización según:

$$m = \frac{t_n}{h^2} \quad 2.10$$

En este caso, los hormigones de mayores prestaciones alcanzan el peso de saturación rápidamente y la variación de peso que se obtiene es muy baja. Por tanto, para los diferentes hormigones, sí que existe una diferencia apreciable entre los valores obtenidos de porosidad efectiva y de tiempo para alcanzar la saturación, tal y como se muestra en las Figuras 2.24 y 2.25 respectivamente.

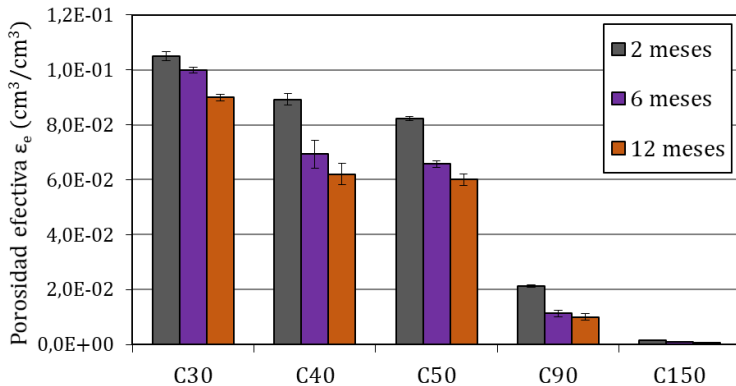


Figura 2. 24- Porosidad efectiva a distintas edades. Elaboración propia.

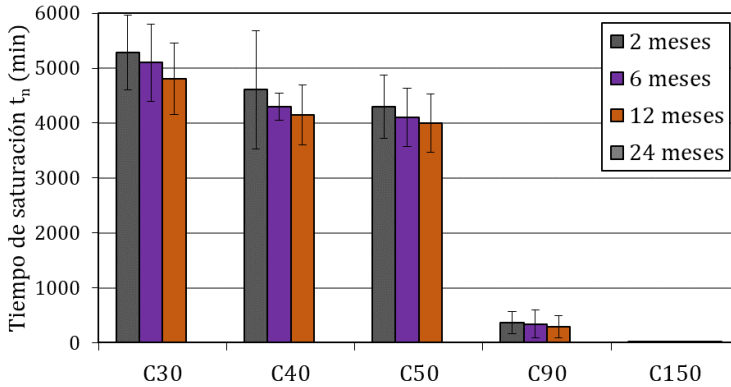


Figura 2. 25- Periodo de tiempo hasta la saturación obtenido a distintas edades. Elaboración propia.

Si se sustituye en la Ecuación 2.8, a partir de las ecuaciones 2.9 y 2.10 se obtiene:

$$K = \frac{\delta_a \cdot (Q_n - Q_0)}{10 \cdot A \cdot h \cdot \delta_a \cdot \sqrt{\frac{t_n}{h^2}}} \quad 2.11$$

y operando:

$$K = \frac{\delta_a \cdot (Q_n - Q_0)}{10 \cdot A \cdot h \cdot \delta_a \cdot \frac{t_n^{0.5}}{h}} \quad 2.12$$

$$K = \frac{(Q_n - Q_0)}{10 \cdot A \cdot t_n^{0.5}} \quad 2.13$$

De la ecuación anterior, el área es un valor conocido y único para todas las muestras, por lo que el tiempo de estabilización y el incremento de pesos desde el inicio hasta la saturación son los parámetros que condicionan el valor del coeficiente K . Como ya se enunció y se presentó en las Figuras 2.24 y 2.25, para hormigones de altas propiedades el tiempo de estabilización es rápido y la

ganancia de peso muy pequeña. Sin embargo, para hormigones como el C30, C40 y C50, el periodo de tiempo es mucho más largo y la ganancia de masa mayor. El crecimiento lineal de ambos parámetros al mismo tiempo impide que se muestren diferencias apreciables entre los valores obtenidos para cada tipo de hormigón. Debido a ello, y a raíz de trabajos realizados en laboratorio⁴⁶⁰, se pudo apreciar la necesidad de definir un nuevo parámetro que permita extraer conclusiones más claras de este ensayo, proponiendo el análisis del incremento de peso por unidad de superficie [$\Delta P/A$].

Este valor se obtiene a partir de la diferencia de pesos entre el peso al alcanzar la saturación (Q_n), y el peso inicial (Q_0), todo ello dividido entre el área de la probeta de ensayo [A]:

$$\Delta P/A = \frac{1000 \cdot Q_n - Q_0}{A} \quad 2.14$$

El estudio de este coeficiente sí que permitió establecer diferencias claras entre los distintos tipos de hormigón analizados, sobre todo, para el caso de los hormigones C90 y C150.

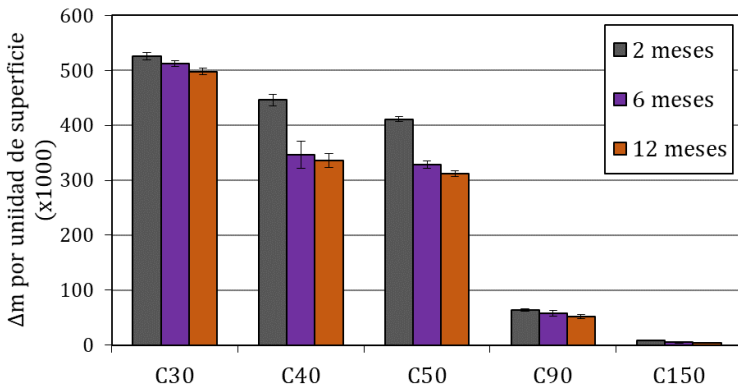


Figura 2. 26- Incremento de masa a distintas edades. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos del estudio del incremento de peso por unidad de superficie ($\Delta P/A$) muestran valores 5 veces inferiores en el hormigón C150 que en el C90. Estos datos sí que guardan relación con los obtenidos en el ensayo de porosidad accesible al agua enunciado anteriormente. Los resultados obtenidos en las muestras fabricadas con hormigón C50 fueron 6 veces superiores a los obtenidos para el C90. Estos datos indican la idoneidad de este parámetro para diferenciar claramente los dos hormigones de alta resistencia con el resto de los hormigones. Los valores obtenidos para el grupo restante (C30, C40 y C50) mostraron una tendencia descendente de este parámetro en función del hormigón, tal y como se vio en los ensayos anteriores.

Otra de las conclusiones que se desprende del estudio del incremento de peso por unidad de superficie es la evolución de los distintos hormigones con el tiempo. En todos los casos se apreció un descenso de la absorción capilar desde el primer ensayo, a los dos meses, y los restantes a 6 y 12 meses de edad. La diferencia de resultados entre los ensayos a 2 meses y a 1 año en los hormigones C30, C40 y C50 fue del 5, 25 y 24%. En el caso del C90 y el C150 fue del 18 y 55%. Esta evolución lógica corresponde al continuo proceso de hidratación del cemento con el paso del tiempo, lo que reduce progresivamente la absorción capilar.

2.3.5. Permeabilidad al oxígeno

En la Figura 2.27 se recogen los resultados obtenidos para el coeficiente de permeabilidad al gas (K_p) en cada tipo de hormigón y edad de ensayo.

La tendencia observada en los ensayos anteriores se repitió para el estudio del coeficiente de permeabilidad al gas de cada uno de los hormigones analizados. El coeficiente K_p de los hormigones C30, C40 y C50 presentó valores 2 órdenes de magnitud por encima del obtenido para el hormigón C90 y 3 del C150.

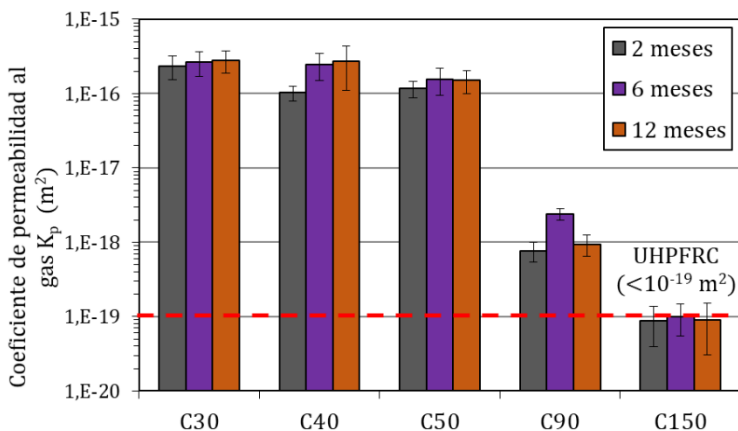


Figura 2. 27- Coeficiente de permeabilidad al gas a distintas edades. Elaboración propia.

Respecto al hormigón C150, la baja permeabilidad de su matriz cementante requirió someter las probetas a presiones mayores que los hormigones convencionales si se deseaban obtener resultados reproducibles⁴⁶¹. Este hecho dificultó la toma de datos, reduciendo la precisión del aparato de medida. A pesar de esto, los valores obtenidos para este hormigón se situaron por debajo de los 10^{-19} m^2 , umbral establecido en recomendaciones como la propuesta por la asociación francesa de ingeniería civil para los UHPFRC⁴⁶². Esta misma recomendación establece que, el umbral para considerar un hormigón de muy altas prestaciones (VHPC) es de 10^{-18} m^2 , rango de valores obtenido para el hormigón C90.

La diferencia de resultados obtenidos entre los C90 y C150 respecto a los hormigones convencionales, y como se citó en los ensayos anteriores, obedece a dos circunstancias: (1) la disminución de la red porosa gracias a la utilización de un menor tamaño máximo de árido durante el amasado y relaciones agua/material cementante más bajas; y (2) la reducción de la interconexión de los poros gracias a una red porosa con mayor tortuosidad como consecuencia de la utilización de humo de sílice durante el amasado.

Estos resultados, junto con los obtenidos en los ensayos MIP, porosidad accesible al agua y absorción por capilaridad permitieron diferenciar claramente las propiedades de la estructura porosa de los distintos hormigones fabricados. La repercusión que tiene la estructura porosa en la penetración de agentes agresivos se estudió mediante ensayos de penetración de cloruros y carbonatación acelerada.

2.3.6. Migración de cloruros

La Figura 2.28 muestra una comparativa del revelado realizado sobre varias probetas analizadas. Dicho proceso permitió determinar la profundidad del frente de avance de los cloruros.



Figura 2. 28- Comparativa del revelado de diferentes muestras: (a) C150, (b) C90, y (c) C40. Elaboración propia.

El revelado ya demostró la gran diferencia existente entre un hormigón convencional (C40 en la Figura 2.28) y los hormigones C90 y C150. Con los datos de profundidad del frente de avance, y a partir de las fórmulas indicadas en la norma de ensayo y presentadas anteriormente, se calculó el coeficiente de migración en estado no estacionario (D_{nssm}) para cada tipo de hormigón y edad de ensayo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.29.

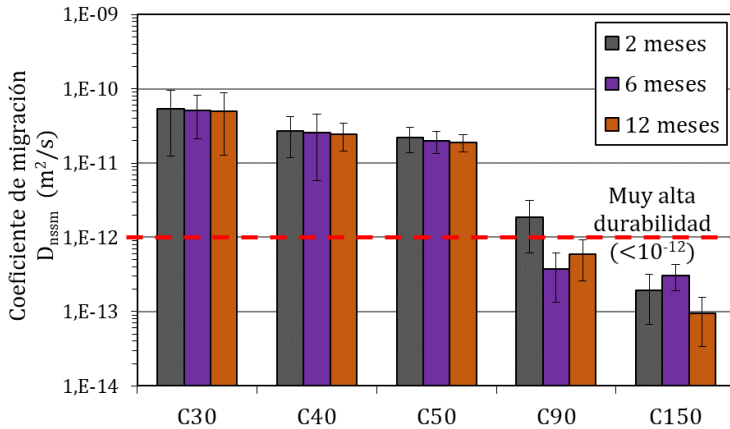


Figura 2. 29- Coeficiente de difusión por migración a distintas edades. Elaboración propia.

La tendencia observada en los ensayos de caracterización de la estructura porosa de cada uno de los hormigones se repitió para el estudio del coeficiente de migración de los cloruros, ya que este proceso de transporte depende de las propiedades de la red porosa del material. El hormigón C150 alcanzó valores casi un orden de magnitud inferiores a los del C90, dos órdenes de magnitud inferiores a los del C50 y C40, y casi tres órdenes de magnitud menos que el C30. De acuerdo con la clasificación realizada por Baroghel-Bouny⁴⁵⁹, los valores obtenidos para el C150 demostraron la alta durabilidad de este hormigón [$10^{-12} m^2/s$] (indicado en la Figura 2.29).

2.3.7. Difusión unidireccional de cloruros

En paralelo a los ensayos de migración se realizó un estudio de la difusión de los cloruros en estado no estacionario mediante difusión unidireccional. En la Figura 2.30 se muestran el contenido de ion cloruro (% respecto al peso de cemento) de las muestras extraídas a diferentes profundidades tras un periodo de exposición de 90 días mediante depósito [columna de agua] con una disolución $0,5M NaCl$.

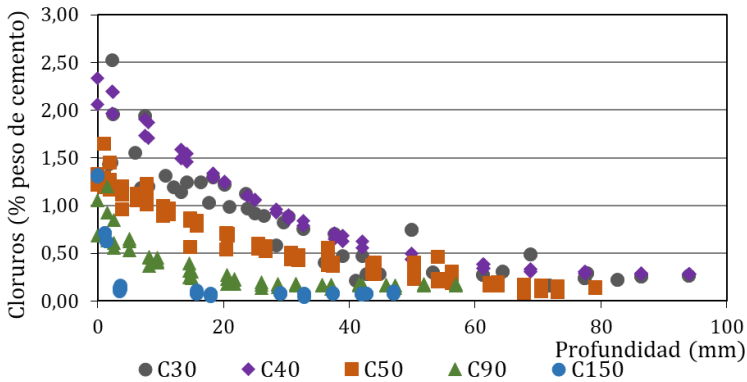


Figura 2. 30- Perfil de penetración de cloruros (contenido en % respecto al peso de cemento). Elaboración propia.

Tanto las normas seguidas^{125,126,128,130} como estudios presentados por diferentes autores⁴⁰ indican que la difusión de los cloruros en el hormigón en estado no estacionario se rige por la segunda Ley de difusión de Fick. Por tanto, para un contenido de cloruros determinado, a una profundidad $[x]$ y para una edad $[t]$ dados se puede calcular el coeficiente D_{nss} según:

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \cdot \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_{nss} \cdot t}}\right) \right] \quad 2.15$$

donde la función error es:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-u^2} du \quad 2.16$$

y D_{nss} es el coeficiente de difusión en estado no estacionario expresado en m^2/s . El parámetro C_s corresponde al contenido de cloruros en la superficie (contenido en % respecto peso de cemento), y C_0 es el contenido inicial de cloruros, medido antes de la inmersión de la probeta en la disolución con cloruros. El valor de C_0 se analizó sobre probetas no contaminadas por la exposición a cloruros,

obteniendo unos valores de 0,03% en el hormigón C150, 0,04% en el C90 y 0,09 en los hormigones C30, C40 y C50. Este contenido corresponde al introducido por las materias primas utilizadas para la fabricación de los hormigones.

El valor del contenido de cloruros en superficie (C_s) y el coeficiente de difusión en estado no estacionario (D_{nss}) se obtuvieron mediante el ajuste por mínimos cuadrados de la Ecuación 2.15 y los datos experimentales del contenido de cloruros a diferentes profundidades presentados en la Figura 2.30. La Figura 2.31 muestra los resultados obtenidos para el cálculo del D_{nss} , y en las Figuras 2.32a y 2.32b se representan las curvas de ajuste obtenidas a partir de los datos experimentales.

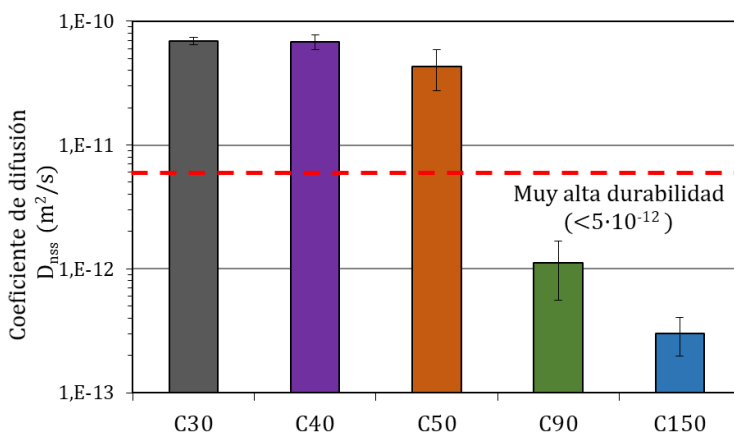


Figura 2.31-. Coeficiente de difusión en estado no estacionario por difusión unidireccional. Elaboración propia.

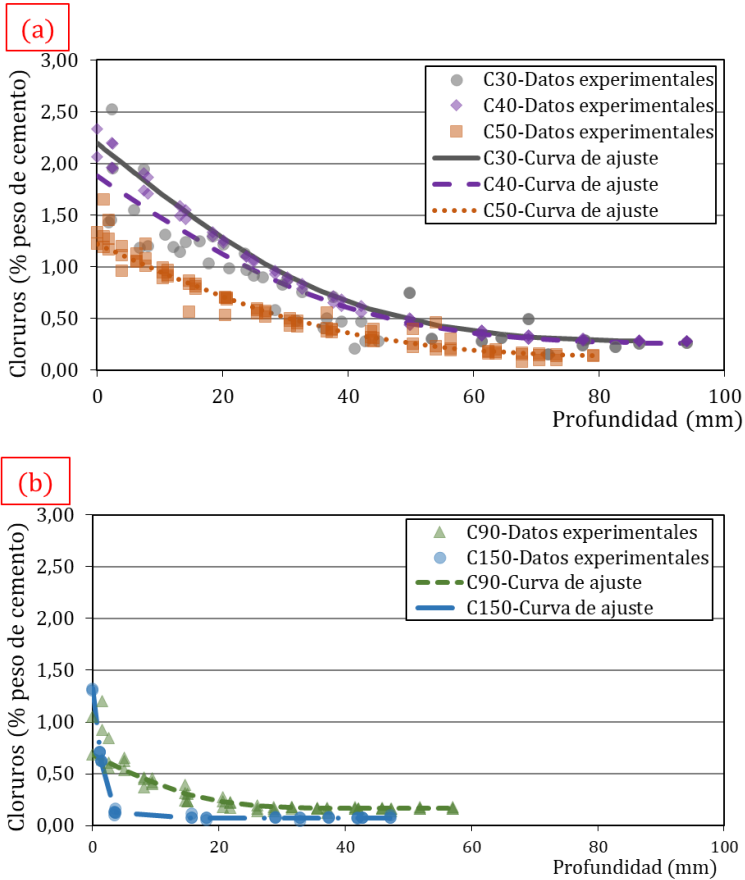


Figura 2. 32- Ajuste de las curvas de difusión: (a) de los hormigones C30, C40 y C50 y (b) de los hormigones C90 y C150. Elaboración propia.

El coeficiente D_{nss} constituye un indicador indirecto de la durabilidad de los hormigones por su relación con la resistencia a la penetración de los cloruros y, por tanto, con la aparición de procesos de corrosión y su relación con el periodo de vida útil de las estructuras construidas con este material. Los resultados obtenidos evidencian las grandes diferencias entre los tres hormigones (C30, C40 y C50) con el hormigón de muy altas prestaciones, C90, de un

orden de magnitud menos. El hormigón C150 presentó un coeficiente de difusión dos órdenes de magnitud menor que los hormigones convencionales.

Autores como Hooton et al.⁴⁶³, Byfors⁴⁶⁴ o Torii et al.⁴⁶⁵ ya identificaron en sus trabajos el descenso en los coeficientes de difusión de cloruros al incluir humo de sílice en el amasado. Sin embargo, fueron Jensen et al.^{466,467} y Bentz et al.⁴⁶⁸ quienes consiguieron demostrar esta mejora gracias al ensayo de microsonda electrónica (EPMA, de las siglas inglés "*Electron Probe Microanalysis*"). La Figura 2.33 muestra un ejemplo de las curvas de difusión obtenidas por estos autores para hormigones con diferentes contenidos [%] de humo de sílice tras un periodo de exposición a disolución 3% NaCl de 30 días.

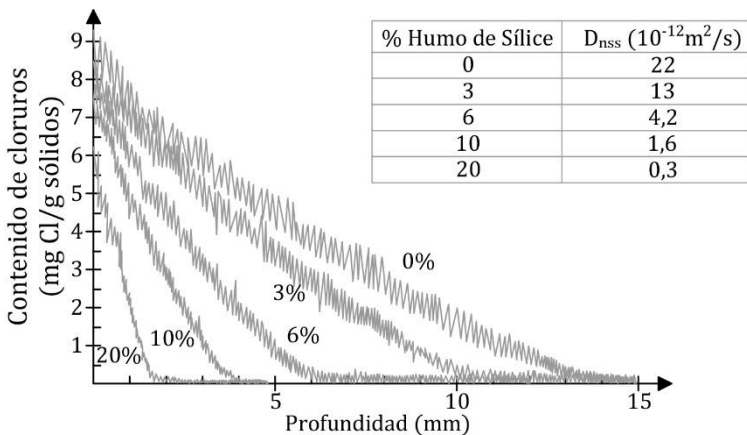


Figura 2. 33- Ejemplo de estudio de las curvas de difusión para probetas con distinto contenido [%] de humo de sílice. Adaptación^{466,467}.

Estos autores indicaron que este descenso en la difusión de cloruros debido al humo de sílice se produce por el cambio en el gel CSH, que reduce la porosidad, sobre todo en la zona de transición árido-pasta, lo que repercute en el incremento de la tortuosidad de la red porosa. Los mismos autores también demostraron que la

mejora óptima por la adición de humo de sílice se produce para porcentajes del 10-20%.

La importancia del coeficiente de difusión en estado no estacionario también reside en la posibilidad de estimar el periodo de tiempo necesario (t_{crit}) para que los cloruros alcancen las armaduras con un recubrimiento x , en un contenido crítico suficiente (C_{crit}) como para desencadenar el inicio de los procesos de corrosión. Si el valor de t_{crit} se aísla en la Ecuación 2.15 se obtiene:

$$t_{crit} = \frac{x^2}{4 \cdot D_{nss} \cdot \left[erf^{-1} \cdot \left(\frac{(C_s - C_{crit})}{(C_s - C_0)} \right) \right]^2} \quad 2.17$$

donde erf^{-1} es la inversa de la función error, x es el recubrimiento y C_{crit} es el contenido crítico de cloruros que altera la estabilidad de la capa pasiva de las armaduras y desencadena la aparición de los procesos de corrosión. Este valor no se encuentra bien definido en literatura, tal y como se demostró con la revisión bibliográfica presentada en la Tabla 1.2 del Capítulo 1, existiendo un amplio rango de valores propuesto. Si se considera el valor de 0,6% señalado por algunos autores como valor aproximado a partir del que se pueden desencadenar procesos de corrosión activa^{86,92,102,111}, y que corresponde al umbral establecido por la normativa española para la comprobación del Estado Límite en relación con armaduras pasivas [0,3% para armaduras pretensadas y postensadas]⁷², la Figura 2.34 muestra las curvas de inicio de la corrosión respecto al recubrimiento del armado. Estas curvas son una estimación de gran utilidad para comparar el comportamiento entre los diferentes hormigones.

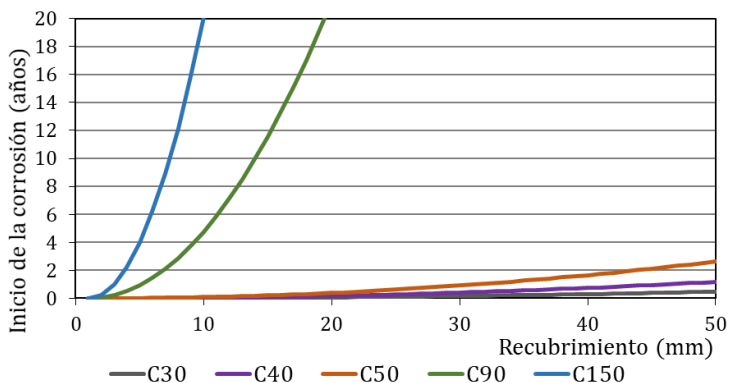


Figura 2. 34- Estimación del inicio de la corrosión para los distintos hormigones en función del recubrimiento (t_{crit}). Elaboración propia.

De acuerdo con la figura anterior, se pudo calcular el tiempo necesario para que se desencadenen los procesos de corrosión para un recubrimiento dado. En la Tabla 2.3. se muestra el periodo de tiempo estimado a partir de estos datos para el inicio de la corrosión en armaduras con un recubrimiento de 20 mm. Este recubrimiento es el utilizado en las probetas descritas en el Apartado 2.2.10 y cuyos resultados de seguimiento de la corrosión se presentan más adelante.

Tabla 2. 3- Tiempo estimado de inicio de la corrosión para un recubrimiento de 20 mm. Elaboración propia.

Tipo de hormigón	C30	C40	C50	C90	C150
Tiempo (años)	0,079	0,197	0,438	24	99

Tanto el estudio del D_{nssm} como del D_{nss} permitieron comprender la respuesta que los 5 hormigones pueden presentar ante la exposición en un medio marino. Andrade ⁴⁶⁹ ya demostró que la comparativa de ambos parámetros debe realizarse con precaución porque los coeficientes de difusión no son constantes y varían en función de la concentración de cloruros en la disolución o del tiempo

de exposición. En este caso, el D_{nssm} hace referencia a un proceso acelerado, mientras que el D_{nss} representa la difusión natural.

2.3.8. Carbonatación acelerada

La velocidad de carbonatación ($V_{CO_2,3\%}$) de los diferentes hormigones estudiados se muestra en la Tabla 2.4. Para el cálculo del $V_{CO_2,3\%}$, el frente de avance se analizó a los 14, 28 y 56 días tal como indica la norma de ensayo⁴⁴³.

Tabla 2. 4. $V_{CO_2,3\%}$ [mm/año^{0.5}] obtenida para cada tipo de hormigón y periodo de tiempo en exposición. Elaboración propia.

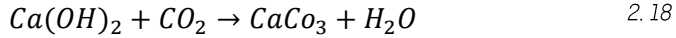
	C30	C40	C50	C90	C150
14 días	61,27	54,38	35,49	**	**
28 días	*	53,49	34,38	**	**
56 días	*	*	32,42	**	**

*Carbonatación completa de las muestras. ** Carbonatación de las muestras inapreciable.

Los resultados muestran la validez del método para el análisis de hormigones convencionales, permitiendo establecer a los 14 días el valor de $V_{CO_2,3\%}$. También fue posible definir el valor de dicho parámetro para distintos t , y así conseguir un coeficiente de variación que aumente la fiabilidad del estudio. Las probetas fabricadas con hormigones que presentaban una mayor permeabilidad al gas, como el C30 y el C40 mostraron a partir de los 28 y 56 días respectivamente (*) una carbonatación completa, por lo que el frente de avance ya no se pudo seguir estudiando. En el caso de las probetas C90 y C150 se produjo una situación totalmente opuesta: el frente de carbonatación en los primeros 56 días no se pudo determinar ya que el avance fue prácticamente nulo y difícilmente cuantificable (**).

Como consecuencia de la falta de información, para poder comparar la velocidad de carbonatación en los distintos tipos de

hormigón, se realizó un estudio comparativo a partir de la ganancia de peso de las probetas. Cuando el hidróxido de calcio [Ca(OH)_2] presente en la matriz cementante se combina con el dióxido de carbono [CO_2], se forma el carbonato cálcico [CaCO_3] según⁴⁷:



Debido a que el peso molecular del Ca(OH)_2 es 74,10 g/mol y el del CaCO_3 es 100,09 g/mol, el peso de las muestras incrementa durante la reacción y el agua producida se evapora. Teniendo en cuenta este escenario, la carbonatación se controló regularmente mediante el estudio del incremento de peso de las probetas, con la finalidad de llevar a cabo un estudio a largo plazo sin verse obligados a romper probetas periódicamente. Únicamente se rompieron algunas muestras para comprobar el frente de avance ocasionalmente. Esta correlación entre ambos parámetros se demostró en anteriores trabajos⁴⁷.

La Figura 2.35 presenta la evolución del peso de las probetas que se mantuvieron en cámara de carbonatación durante más de un año. Esta figura muestra la gran diferencia entre los hormigones C90 y C150, con el resto de los hormigones.

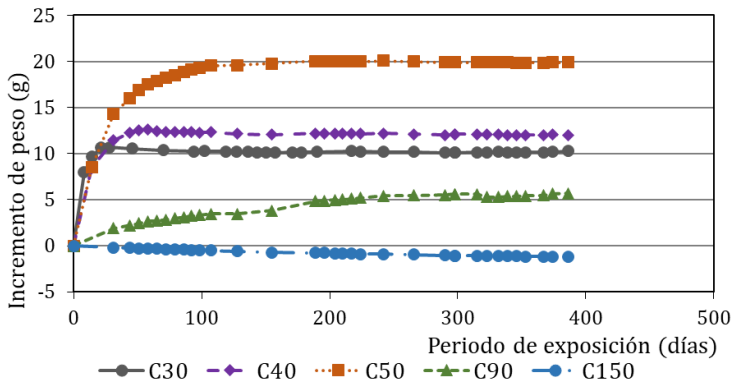


Figura 2. 35- Evolución del peso de las muestras durante el periodo de exposición en cámara de carbonatación. Elaboración propia.

La carbonatación total de las probetas [20 mm] fabricadas con C30 se alcanzó a los 21 días, momento en el que la variación de peso se estabiliza. Para el hormigón C40 se produjo a los 44 y del C50 a los 189 días. Como se comentó anteriormente, las probetas fueron sometidas al revelado del frente de avance periódicamente (según norma UNE 112011⁴⁵⁰) para comprobar estos datos (Figura 2.36).

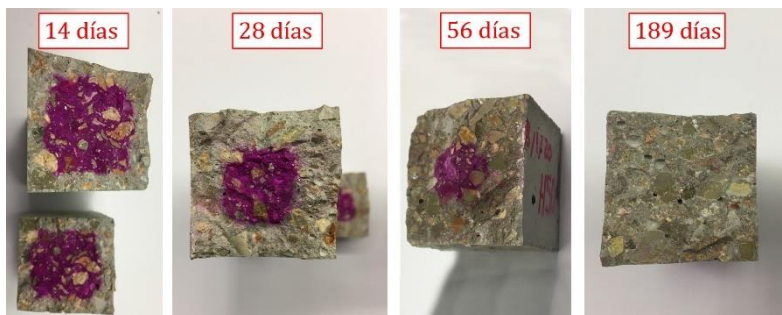


Figura 2. 36- Revelado con fenolftaleína del frente de avance de la carbonatación. Elaboración propia.

Para el caso del hormigón C90, tras casi un año de exposición se pudo apreciar como el frente de avance penetró 3-4 mm. Si se considera que para un periodo de tiempo de 315 días la penetración observada fue de 3,45 mm, la velocidad de carbonatación resultante [$V_{CO_2,3\%}$] fue de $5 \cdot 10^{-4}$ mm/año^{0.5}, lo que equivale a 5 órdenes de magnitud menos que los hormigones C30, C40 y C50.



Figura 2. 37- Detalle del revelado de una probeta C150 tras más de un año de exposición en cámara de carbonatación acelerada. Elaboración propia.

La evolución de las muestras fabricadas con el hormigón C150 indicó que la carbonatación de este grupo de probetas fue inexistente tras más de un año de monitorización, y, por tanto, la difusión del CO_2 en estos hormigones es nula o prácticamente nula. Estos datos coinciden con los resultados obtenidos en el ensayo de permeabilidad al gas [$K_p < 10^{-19} m^2/s$], los datos presentados por otros autores⁴⁷¹⁻⁴⁷³, y también demostrados en anteriores trabajos⁴⁷⁰. La Figura 2.37 muestra el revelado realizado sobre una de las probetas del grupo C150 al final del periodo de exposición (400 días). El frente de avance que se pudo apreciar apenas se pudo cuantificar ya que se encontraba por debajo de 1 mm.

Los valores obtenidos guardan relación con los resultados de los ensayos previos como la porosidad accesible o la permeabilidad al gas. El grupo de hormigones C30 y C40 muestra una menor resistencia a la carbonatación debido al incremento en la relación agua/cemento de su amasado y la utilización de un árido de mayor tamaño. El hormigón C50 refleja un ligero incremento en la resistencia al avance del frente de carbonatación gracias a una menor relación agua/cemento empleada durante la fabricación, y un tamaño máximo de árido de 7 mm frente a los 12 mm de los hormigones anteriores. La reducción de la relación agua/material cementante hasta un valor de 0,32, junto con la adición de humo de sílice en el amasado mejora significativamente la resistencia del hormigón C90 frente al resto. La inclusión de esta adición permite reducir la permeabilidad al gas debido a un mayor refinamiento de la red porosa⁴⁷⁴. Sin embargo, algunos autores indican que, si el porcentaje de humo de sílice utilizado supera el 10% del cemento empleado, el hormigón se vuelve mucho más sensible a la carbonatación debido al descenso de reservas de $Ca(OH)_2$ que se produce y, como consecuencia, un menor pH de la disolución de poro⁴⁷⁵⁻⁴⁷⁸. En este caso se utilizó un porcentaje del 9% de humo de sílice, por debajo del umbral crítico citado anteriormente.

2.3.9. Resistividad

Los parámetros analizados y descritos anteriormente reflejan las propiedades de la estructura porosa y la resistencia de los hormigones a la penetración de agentes agresivos precursores de la corrosión. En cambio, la resistividad es un indicador de la capacidad del material de transportar carga eléctrica a través de su matriz y actúa como reguladora de los procesos de corrosión activos. Este hecho se debe a que el fenómeno de la corrosión es un proceso electroquímico en el que existe un desplazamiento de electrones a través del metal [armaduras] y una corriente iónica a través de la disolución de poro. Por tanto, cuando se produce la despasivación de las armaduras, la resistencia eléctrica del material es quien controla la cinética de los procesos de corrosión⁴⁷⁹⁻⁴⁸¹.

La resistividad (ρ) obtenida para cada material a lo largo del periodo de seguimiento se muestra en las Figuras 2.38 y 2.39.

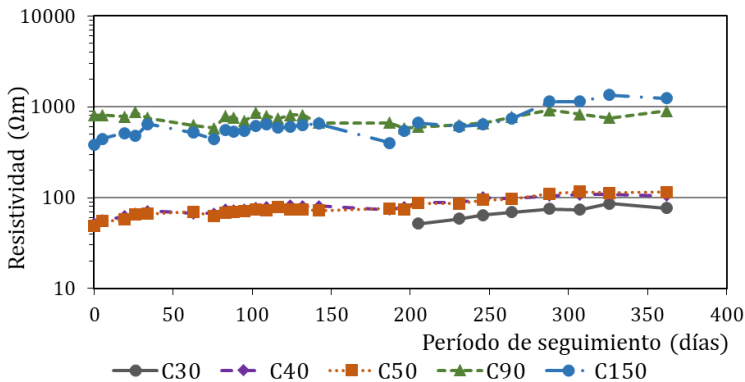


Figura 2.38- Evolución de la resistividad durante el periodo de seguimiento. Elaboración propia.

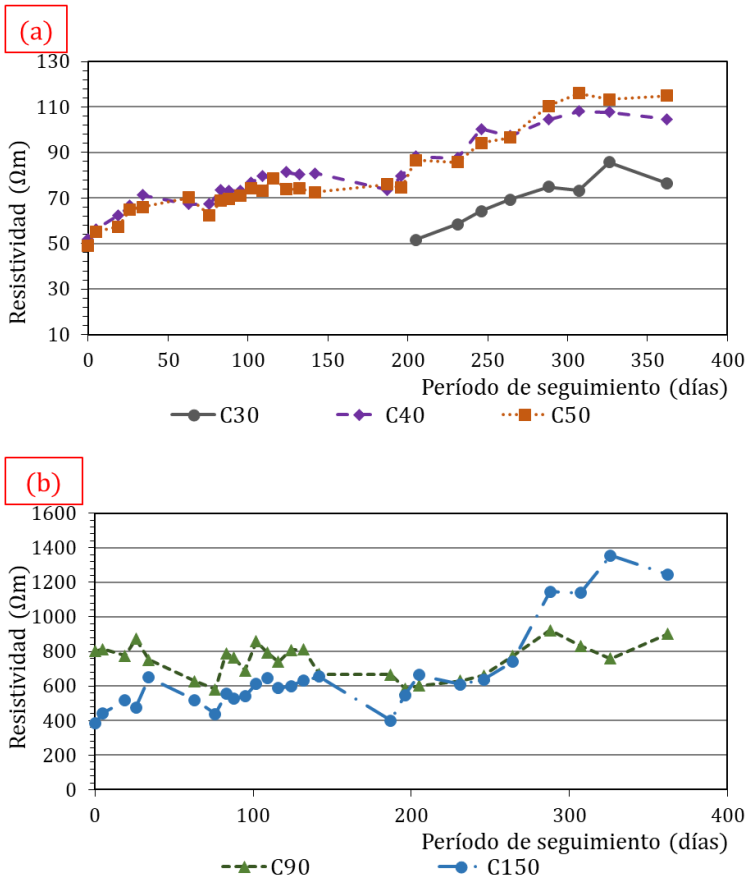


Figura 2. 39- Detalle de la evolución de la resistividad de (a) los hormigones C30, C40 y C50 y (b) los hormigones C90 y C150. Elaboración propia.

Los resultados en detalle presentados en las gráficas de la Figura 2.39 vuelven a evidenciar las grandes diferencias existentes entre el grupo de tres hormigones (C30, C40 y C50) y los hormigones muy alta y ultra alta durabilidad (C90 y C150). La alta resistividad de este último grupo se debe a la compacidad de los materiales, la baja porosidad y la tortuosidad de la red porosa, tal y como se evidenció en el resto de los parámetros previamente estudiados.

La Figura 2.39a muestra la evolución de los hormigones C30, C40 y C50. El hormigón C30 presentó valores un 30% inferiores a los otros dos hormigones, lo que coincide con la tendencia observada en ensayos realizados previamente. El incremento de la red porosa repercute en un aumento de la conductividad y descenso de la resistencia eléctrica que ofrece el material. Los valores obtenidos en la última etapa de seguimiento de la resistividad para el hormigón C40 son ligeramente (<10%) inferiores a los obtenidos en el C50. Esta escasa diferencia entre ambos hormigones ya se detectó en parámetros como la porosidad accesible al agua o la absorción capilar.

El estudio de la evolución de la resistividad en la Figura 2.39b muestra como el hormigón C90 inicialmente presentó valores de resistividad un 50% superiores a los obtenidos para el hormigón C150. Fan et al.⁴⁸² también obtuvieron unos resultados similares, justificándolo como una consecuencia de la contribución de las fibras metálicas a la conductividad eléctrica. Martinie et al.⁴⁸³ también incidieron, a raíz de los resultados obtenidos en sus estudios, en la influencia que presenta la utilización de pequeños moldes para la fabricación de las probetas analizadas, ya que se produce una alineación de fibras que contribuye al aumento de la conductividad. Aun así, la tendencia observada inicialmente se invirtió tras casi un año de monitorización de este parámetro, con valores un 50% más altos en C150 que en C90. Este incremento de la resistividad en el hormigón C150 está relacionado con las grandes cantidades de cemento que se utilizan para la fabricación de los hormigones tipo UHPFRC y su baja relación agua/material cementante. Parte del cemento no reacciona inicialmente, quedando un remanente que se hidrata con la exposición posterior a un medio húmedo (en este caso la inmersión continua). Este proceso de hidratación que reduce gradualmente la red porosa e incrementa la resistencia eléctrica del material ha sido estudiado y demostrado por diferentes autores⁴⁸⁴.

2.3.10. Intensidad de corrosión

Las Figuras 2.40 y 2.41 muestran la evolución del potencial de corrosión (E_{CORR}) y de la velocidad de corrosión (V_{CORR}) promedio de las 12 probetas analizadas para cada tipo de hormigón. En ambas figuras se han identificado los umbrales definidos en la norma UNE-112083⁴⁸⁵ y la recomendación Rilem TC 154 EMC⁴⁸⁶ para clasificar el riesgo de corrosión según el potencial y el nivel de corrosión según la velocidad de corrosión respectivamente [Tabla 2.5].

Tabla 2. 5- Rangos de potencial de riesgo y niveles de corrosión. Adaptación 485, 486

E_{CORR} (mV vs. SCE)	Riesgo de corrosión	V_{CORR} ($\mu\text{m/año}$)	Nivel de corrosión
$E_{CORR} < -200$	Bajo	$< 1,16$	Despreciable
$-200 \leq E_{CORR} \leq -350$	Intermedio	1,16-5,8	Bajo
$E_{CORR} < -350$	Alto	5,8-11,6	Intermedio
$E_{CORR} < -500$	Severo	$> 11,6$	Alto

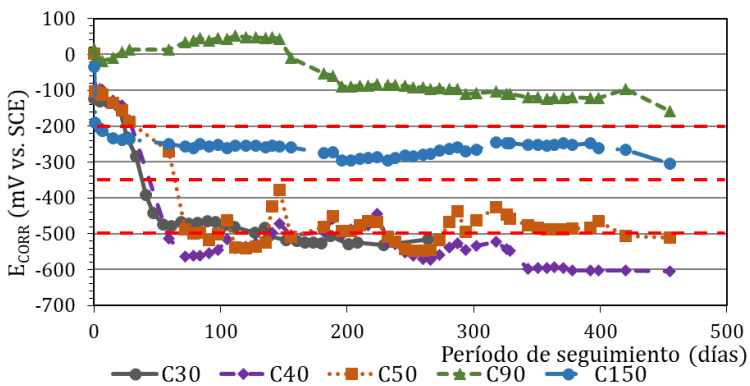


Figura 2. 40- Evolución del potencial de corrosión. Elaboración propia.

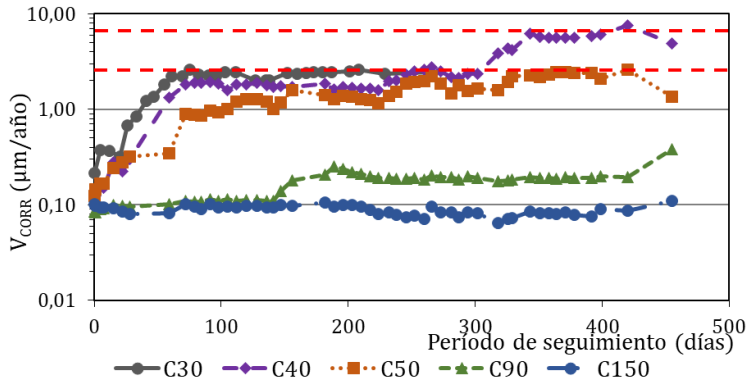


Figura 2. 41- Evolución de la velocidad de corrosión. Elaboración propia.

Para todos los casos, los resultados obtenidos durante la primera semana mostraron un potencial de corrosión correspondiente a un riesgo bajo ($E_{CORR} > -200$ mV vs. SCE) y velocidades de corrosión despreciables ($V_{CORR} < 1,16$ $\mu\text{m/año}$). Sin embargo, a lo largo del periodo de monitorización, la evolución de cada uno de los hormigones siguió una tendencia diferente.

Las muestras fabricadas con los hormigones C30 y C40 presentaron una caída de los valores del potencial de corrosión entre los días 25 y 50, hasta alcanzar valores por debajo de los -500 mV vs. SCE, y que ya se mantuvieron constantes en el tiempo. Coincidiendo con esta caída se pudieron apreciar incrementos de la velocidad de corrosión, alcanzando valores por encima de los 1,16 $\mu\text{m/año}$ [$\sim 0,01$ $\mu\text{A/cm}^2$]. El rango de valores entre 0,01 y 0,02 $\mu\text{A/cm}^2$ puede ser considerado como la región de transición entre armadura pasiva y activa⁴⁸⁶. Autores menos conservadores señalan directamente el valor de 0,02 $\mu\text{A/cm}^2$ como el valor de referencia para considerar que una armadura se encuentra despasivada^{40,487,488}.

Los resultados del análisis de las armaduras embebidas en el hormigón C50 mostraron una tendencia similar a la ofrecida por las muestras embebidas en C30 y C40, con valores próximos a los 1,16

$\mu\text{m/año}$ a partir de los 240 días. Estos datos coinciden con las estimaciones realizadas en el Apartado 2.3.7 sobre el inicio de la corrosión como consecuencia de la llegada de los cloruros a las armaduras con un recubrimiento de 2 cm (Tabla 2.3) y que se comparan en la Tabla 2.6.

Tabla 2. 6-Periodo de tiempo necesario para la acumulación de cloruros por encima del valor C_{crit} establecido para un recubrimiento de 20 mm. Elaboración propia.

<i>Tipo de hormigón</i>	<i>C30</i>	<i>C40</i>	<i>C50</i>	<i>C90</i>	<i>C150</i>
<i>Estimación (años)</i>	<i>0,079</i>	<i>0,197</i>	<i>0,438</i>	<i>24</i>	<i>99</i>
<i>Experimental (años)</i>	<i>0,112</i>	<i>0,162</i>	<i>0,656</i>	<i>-</i>	<i>-</i>

Para el caso de los hormigones C90 y C150, las estimaciones obtenidas en el Apartado 2.3.7 reflejaban largos periodos de tiempo para producirse el inicio de la corrosión, lo que corresponde con los valores resultantes del periodo de monitorización.

En el caso del hormigón C90, el potencial de corrosión se mantuvo en valores positivos durante los primeros 150 días y, posteriormente mostraron una tendencia hacia valores negativos, pero siempre con un riesgo bajo ($E_{CORR} > -200$ mV vs. SCE). Respecto a la velocidad de corrosión, los valores obtenidos se mantuvieron siempre por debajo de los $1,16 \mu\text{m/año}$, lo que refleja una corrosión todavía despreciable.

La velocidad de corrosión promedio de las armaduras embebidas en el hormigón C150 mostró valores ligeramente inferiores (10%) a las armaduras en C90. Sin embargo, el valor del potencial de corrosión de dichas muestras presentó un valor promedio de -300 mV vs. SCE, lo que sitúa las armaduras en un riesgo de corrosión moderado, con un rango de dispersión muy amplio, abarcando valores desde $+50$ mV a -550 mV vs. SCE.

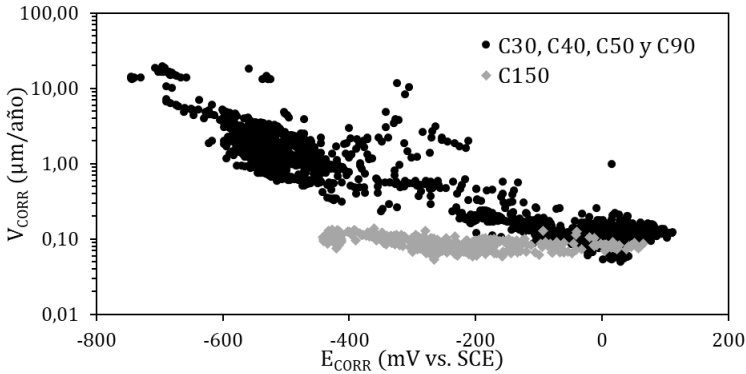


Figura 2. 42- Relación entre el potencial de corrosión (E_{CORR}) y la velocidad de corrosión (V_{CORR}). Elaboración propia.

La Figura 2.42 muestra la relación en escala logarítmica existente entre el comportamiento electroquímico [potencial] y cinético [velocidad de corrosión] de las armaduras embebidas en los hormigones C30, C40, C50 y C90. Las armaduras embebidas en el C150 [representadas con un color gris claro] mostraron una tendencia distinta, en el que un rango de valores de potencial muy amplio [+50 mV a -550 mV vs. SCE] reflejó velocidades de corrosión en torno a los 0,11 $\mu\text{m/año}$. Fan et al.⁴⁸² ya demostraron que los estándares basados en los hormigones convencionales [como ASTM C876⁴⁸⁹ o la norma UNE 112083⁴⁸⁵] no pueden ser aplicados a los hormigones UHPFRC debido a la alta densidad de su matriz cementante y el condicionante que supone en lo que respecta a la limitación de oxígeno disponible en las armaduras. Esta afirmación también se reflejó en trabajos previos⁴⁹⁰.

Otro de los parámetros de interés para técnicos e investigadores es el estudio de la corrosión a través de la pérdida de peso acumulada de un metal [g/cm^2]. Faraday estableció en 1834 la ecuación para el cálculo de este parámetro a partir de la intensidad de corrosión [$\mu\text{A/cm}^2$] según:

$$\Delta m = \frac{i_{CORR} \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad 2.19$$

donde M es la masa atómica del metal (55,845 g/mol), n el número de electrones liberados o adquiridos en el proceso de la corrosión (2 para este caso), y F la constante de Faraday (96845 C/mol). La pérdida de peso promedio acumulada (Δm_{calc}) de las probetas analizadas en este estudio se muestra en la Figura 2.43:

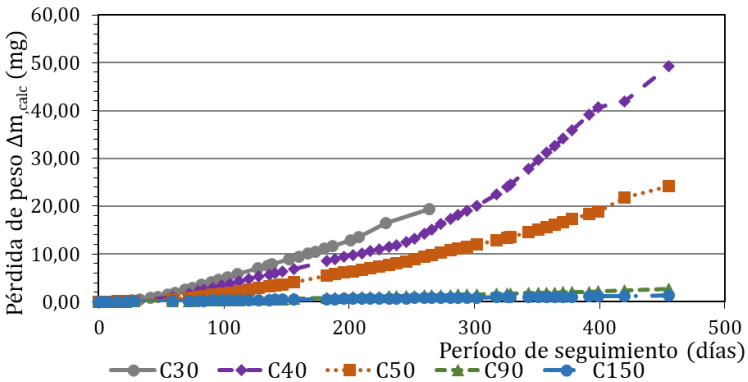


Figura 2. 43- Pérdida de peso acumulada. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos permiten apreciar visualmente la evolución del daño ocasionado por el fenómeno de la corrosión, y la influencia de los diferentes hormigones en este proceso electroquímico. En este caso, el daño fue prácticamente despreciable durante los primeros 75 días de exposición, con independencia del tipo de hormigón utilizado. Para el caso de las muestras fabricadas con el C90 y C150, esta tendencia se mantuvo durante todo el periodo de seguimiento, lo que corresponde con los datos obtenidos del seguimiento de la velocidad de corrosión ($V_{CORR} < 1,16 \mu\text{m/año}$). La mejora que ofrecen estos hormigones respecto a los convencionales en los parámetros analizados durante la caracterización evidencia la gran protección que otorgan a las

armaduras. La pérdida de peso promedio acumulada para las armaduras embebidas en C150 tras más de 450 días de exposición en un medio marino fue de 1,3 mg y de 2,8 mg en el C90.

Para el caso de las muestras embebidas en los hormigones C30, C40 y C50, a partir de los 50-100 días, y debido al incremento de la velocidad de corrosión observado, la tendencia del daño acumulado cambió, aumentando progresivamente. La evolución de las armaduras en C40 evidencia claramente que este crecimiento no se produce de manera lineal, ya que este parámetro puede verse afectado por cambios en la temperatura y la humedad, o la aparición de fisuras. Además, y como se citó anteriormente, la resistividad juega un papel clave en este aspecto. Al finalizar el periodo de seguimiento, el daño acumulado promedio sobre las muestras embebidas en el hormigón C30 y C40 fue de 19,4 y 49,5 mg respectivamente y de 24,3 mg en el C50.

Para demostrar la validez de estos datos, al finalizar el periodo de exposición, diversas probetas de cada uno de los hormigones analizados fueron seleccionadas para realizar un estudio gravimétrico. La gravimetría es el método de referencia para la correcta calibración de las medidas de la velocidad de corrosión⁴⁹¹. Las probetas seleccionadas fueron abiertas mediante un ensayo de tracción indirecta (brasileño). Posteriormente, se realizó la inspección visual del recubrimiento y un análisis de la presencia de agentes agresivos (Figura 2.44). En una de las dos mitades de las probetas de ensayo se realizó un revelado con fenolftaleína para demostrar la no carbonatación del hormigón (hormigones sumergidos). El revelado con nitrato de plata, realizado en la parte restante de la muestra, evidenció cómo los cloruros alcanzaron las armaduras en los hormigones C30, C40 y en algunas zonas en las probetas fabricadas con C50. Los hormigones C90 y C150 apenas permitieron el avance del frente de cloruros, tal y como muestras las imágenes de la Figura 2.44.

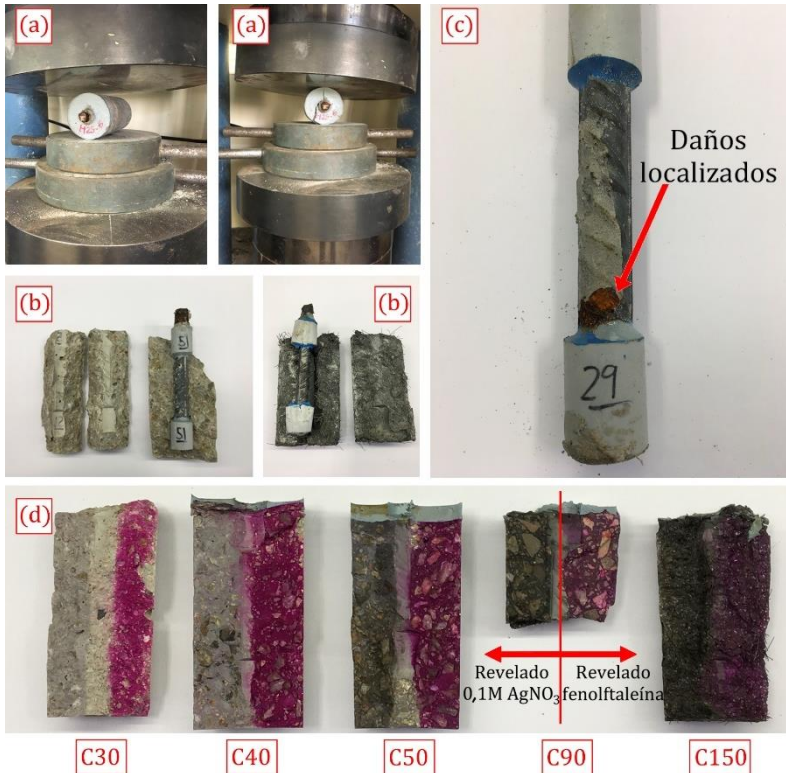


Figura 2. 44- Análisis de las muestras: (a) rotura de las probetas mediante ensayo de tracción indirecta; (b) y (c) inspección visual; y (d) revelado para la detección de la carbonatación y los cloruros. Elaboración propia.

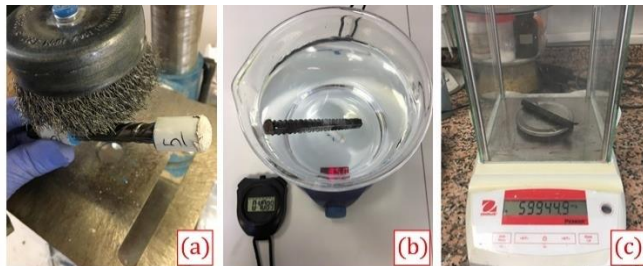


Figura 2. 45- Limpieza de las armaduras: (a) cepillado, (b) inmersión y (c) análisis de la pérdida de peso. Elaboración propia.

Una vez abiertas las probetas y finalizada la inspección visual, las armaduras se sometieron posteriormente a un tratamiento de limpieza con un cepillado superficial inicial para la retirada de los restos de hormigón adheridos a la superficie del metal. Posteriormente, se llevaron a cabo dos ciclos de inmersión (duración: 10 minutos) en ácido fosfórico ($0,1M H_3PO_4$). Por último, se realizó un cepillado con medios mecánicos no invasivos. En la Figura 2.45 se muestran evidencias fotográficas del proceso de limpieza llevado a cabo.

La inspección visual de las armaduras permitió apreciar la existencia de pequeñas picaduras únicamente en las muestras embebidas en los hormigones C30 y C40. A pesar de obtener velocidades de corrosión por encima de $1,16 \mu\text{m/año}$ en las muestras C50, no se apreciaron picaduras, fruto de un estado incipiente de la corrosión. Tal y como revelaron los datos obtenidos durante el seguimiento de la velocidad de corrosión, las armaduras embebidas en C90 y C150 no presentaron daños superficiales.



Figura 2. 46- Inspección visual de las armaduras. Detalle de picaduras en las armaduras embebidas en probetas C30 y C40. Elaboración propia.

Durante la fabricación de las probetas [proceso descrito en el Apartado 2.2.10], las armaduras fueron pesadas, por lo que, al finalizar el proceso de seguimiento de la corrosión, y tras la limpieza, y nuevo pesado de las barras, se pudo obtener la pérdida de peso como consecuencia de la corrosión durante el periodo de exposición [Δm_{real}].

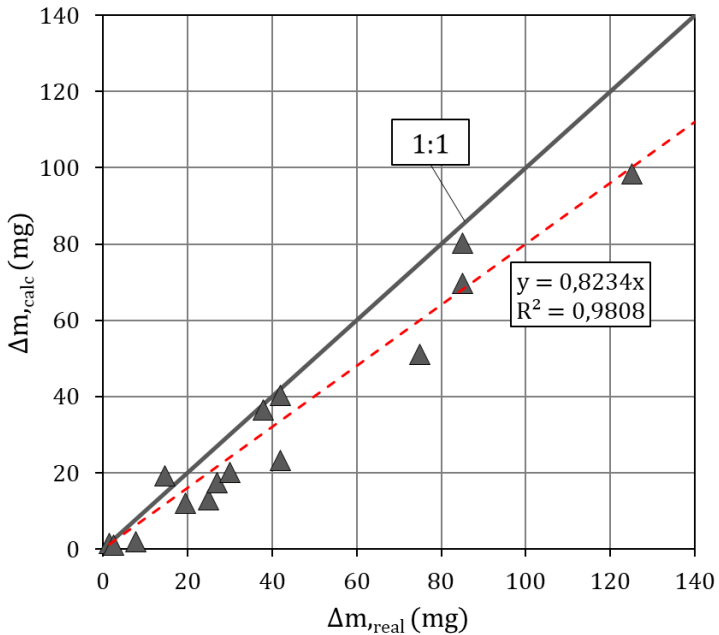


Figura 2. 47- Validación del estudio mediante comparativa de la pérdida de peso acumulada calculada y real. Elaboración propia.

La Figura 2.47 muestra la relación lineal entre la pérdida de peso calculada y la real obtenida. El valor de la pendiente de la recta ajustada es de 0,82, lo que indica una desviación aproximada del 18%, resultando una minoración de los valores de Δm por parte del método de medida LPR. Esta tendencia a la minoración del daño por parte de esta técnica de medida ya fue observada por otros autores con una desviación similar [19%]³³⁹.

2.4. Síntesis de los resultados

En la Figura 2.48 se presenta una gráfica comparativa de todos los ensayos llevados a cabo para los distintos tipos de hormigón. Como base (valor=100) se consideraron los resultados obtenidos para las muestras fabricadas con C90 y en la gráfica se recogen las variaciones (%) de los resultados obtenidos para el resto de los hormigones en escala logarítmica. Esta representación permite apreciar las mejoras que ofrecen o limitaciones que presentan unos hormigones respecto a otros. El grupo de hormigones convencionales (C30, C40 y C50) presenta en todos los parámetros analizados una respuesta más limitada que el hormigón C90.

Las diferencias entre los hormigones C30, C40 y C50 en lo que respecta a ensayos relacionados con la estructura porosa son mínimas (5-15%). Los ensayos relacionados con la resistencia a la penetración de agentes agresivos sí que permitieron establecer mayores diferencias entre cada hormigón. En general, se pudo apreciar que el hormigón C30 ofrece una resistencia a los cloruros un 40-50% más baja que el C40 y 60-70% inferior que el C50. La resistencia a la carbonatación muestra diferencias más pequeñas, pero con la misma tendencia, en la que el hormigón C30 presenta una resistencia un 20 y 40% más baja que los hormigones C40 y C50 respectivamente. Como ya se indicó en el Apartado 2.3.9, las diferencias en lo que respecta a la resistencia eléctrica de los hormigones también son significativas, con una variación del hormigón C30 del 30-40% respecto a los otros dos hormigones. Todas estas diferencias repercuten posteriormente en el daño que sufren las armaduras. Las barras embebidas en el hormigón C30 presentaron un mayor daño tras el periodo de exposición en un ambiente marino, un 50% más que el C40 y el doble que el C50. El periodo de propagación sufrido por estas armaduras, fruto de una despasivación previa al resto de los hormigones incrementó este daño. Además, la mayor conductividad de este material frente a los otros dos hormigones permite que los procesos de corrosión se desarrollen con una mayor intensidad.

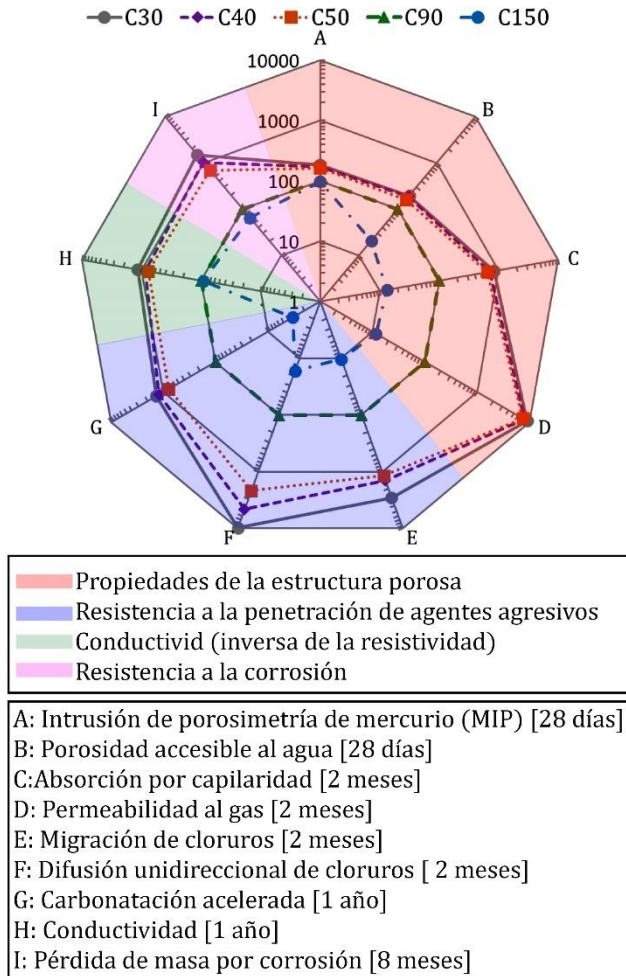


Figura 2. 48- Gráfica comparativa de los resultados obtenidos para los distintos ensayos llevados a cabo. Elaboración propia.

Por otro lado, la Figura 2.48 también permite apreciar las mejoras que comporta el hormigón C150 frente al C90. Excepto en los resultados obtenidos en el estudio MIP, donde se obtuvo una diferencia inferior al 5%, el resto de los parámetros estudiados en relación con la estructura porosa muestran una mejora en torno a

un orden de magnitud. Estos datos concuerdan con las mejoras ofrecidas por el hormigón C150 frente al C90 en lo que respecta a la resistencia a la penetración de agentes agresivos. La difusión de los cloruros es mucho más lenta y la carbonatación del hormigón C150 es prácticamente nula. Las diferencias obtenidas en lo que respecta a la resistividad del material fueron mínimas entre ambos hormigones, en parte gracias a la contribución de las fibras metálicas a la conductividad eléctrica del material. Sin embargo, este parámetro presentó escasa repercusión en el daño de las armaduras embebidas en ambas matrices al no haberse llegado a producir la despasivación de las barras durante el periodo de estudio. Pese a mantener el estado pasivo tanto las armaduras embebidas en los hormigones C90 como en C150, en ambos casos se pudo observar una ligera variación de peso del acero. La pérdida de masa de las armaduras embebidas en C150 fue un 60% menor que el C90. Esta tendencia se debe a la nula disponibilidad de oxígeno existente en las armaduras embebidas en los hormigones UHPFRC, que limita mucho más la aparición de procesos electroquímicos⁴⁹². Estos resultados reiteran la mejora que ofrece el hormigón C150 frente al C90.

Otra de las conclusiones extraídas del estudio realizado para el análisis de los diferentes parámetros corresponde a la respuesta teórica de los hormigones en lo que respecta a la vida útil. Los diagramas más utilizados para modelizar la respuesta de las estructuras de hormigón armado frente a la corrosión respecto al tiempo corresponden a una simplificación del modelo propuesto por Tuutti en 1982¹⁴⁵. Estos esquemas se presentaron en el Apartado 1.5.1 y reducían el daño durante la etapa de iniciación a cero. Además, proponían un crecimiento lineal durante la etapa de propagación. Los resultados obtenidos en el Punto 2.3.10 de este capítulo, junto con los resultados presentados en la Figura 2.48 permitieron establecer una aproximación más detallada, tal y como ya han avanzado algunos autores⁴⁹³⁻⁴⁹⁶. La Figura 2.49 presenta esta síntesis de la influencia de los parámetros analizados en la

respuesta del hormigón frente a la corrosión y la importancia del tipo de hormigón en el que las armaduras se encuentran embebidas.

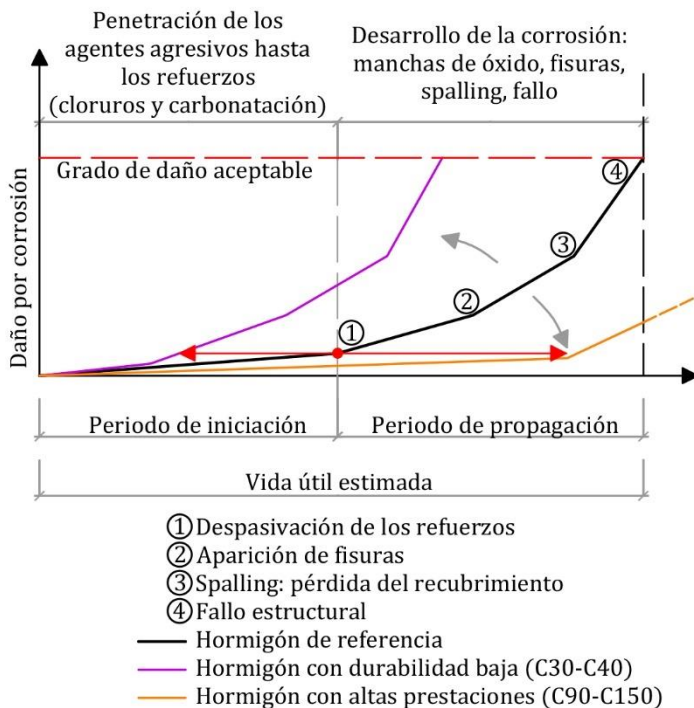


Figura 2. 49- Interpretación del diagrama de Tuutti. Elaboración propia.

Hormigones con una mayor porosidad y menor resistencia a la penetración de agentes agresivos tienden a reducir la etapa de iniciación como consecuencia de una despasivación más temprana que en hormigones de mayor calidad. Sin embargo, durante esta etapa inicial, este daño no debe ser considerado nulo, como las simplificaciones del diagrama de Tuutti establecen. Con el estudio de la pérdida de masa acumulada en las armaduras (Figura 2.43) se pudo comprobar que se produce una pérdida de masa superior a 5 mg en hormigones convencionales previamente a alcanzar un valor de densidad de corrosión por encima de los $0,1-0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para el

caso de los hormigones C90 y C150, tras más de un año de exposición la pérdida de masa fue de 2,80 y 1,35 mg, respectivamente. Estos datos corroboran la importancia de tener en cuenta ese daño acumulado en la fase de iniciación.

Respecto a la etapa de propagación, solo desarrollada en los hormigones C30, C40 y C50, se pudo apreciar como el crecimiento no es lineal, sino que se ve afectado por variaciones de la temperatura, la humedad o la presencia de fisuras. Además, la evolución del daño durante esta segunda etapa se encuentra condicionada por la resistividad del hormigón. Este fenómeno ya ha sido observado por diversos autores, quienes indican que, tras la despasivación de las armaduras, la resistencia eléctrica del hormigón es quien controla los procesos de corrosión⁴⁷⁹⁻⁴⁸¹.

2.5. Conclusiones del capítulo

1. En este capítulo se han caracterizado los 5 hormigones que se utilizarán a lo largo de los diferentes estudios realizados en este trabajo. Se han empleado hormigones con diferentes características y propiedades para poder barrer un amplio abanico de hormigones utilizados actualmente.

2. Se han presentado los ensayos que se han llevado a cabo para caracterizar los hormigones. Respecto a la estructura porosa se han analizado la permeabilidad al gas, la porosidad accesible al agua, la succión capilar del material y la porosimetría mediante intrusión de mercurio. También se ha analizado la resistencia de los hormigones frente a la penetración de cloruros mediante ensayos de difusión natural y de migración, y su resistencia frente a la carbonatación. Por último, se ha analizado la resistencia eléctrica de cada hormigón, parámetro clave en el control de los procesos electroquímicos una vez las armaduras se encuentran en estado activo.

3. Se ha presentado un caso de monitorización de la corrosión llevado a cabo sobre armaduras embebidas en cada uno de los

hormigones fabricados. El periodo de seguimiento se ha extendido durante más de un año, y al terminar, se ha validado el estudio mediante técnicas gravimétricas.

4. Se presenta una síntesis de los resultados obtenidos del conjunto de ensayos llevados a cabo en el que se relacionan los distintos parámetros estudiados con la respuesta del hormigón en lo que respecta a la corrosión y la vida útil de las estructuras de hormigón armado.

**VOLTAMETRÍA MEDIANTE
ESCALONES DE POTENCIAL:
ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN
ESTRUCTURAS DE
HORMIGÓN ARMADO**

3. VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

3.1. Introducción

En el primer capítulo de este trabajo se describieron brevemente las principales técnicas de análisis de la corrosión empleadas para el estudio del estado de las armaduras en las estructuras de hormigón armado, tanto cualitativas como cuantitativas. Por su sencillez y rapidez de ejecución, la medida del potencial de corrosión (E_{CORR}) y de la resistividad (ρ) son dos técnicas que han sido ampliamente utilizadas para el análisis estructural. Sin embargo, el carácter cualitativo de ambos métodos no permite conocer con fiabilidad el estado real de las armaduras^{84,171,178,361,497-500}.

Este inconveniente lo resuelven las diferentes técnicas cuantitativas que han surgido desde mitad del siglo XX. Estos métodos están basados en el estudio de la respuesta electroquímica de un sistema al aplicarle una perturbación que lo desplace de su estado de equilibrio.

Por su alta precisión, el método considerado como referencia es la **Extrapolación de Tafel** (TE)²²⁰⁻²²². Sin embargo, su aplicación presenta inconvenientes como el amplio tiempo de barrido o la polarización que puede generar sobre las muestras. Esto ha llevado a muchos investigadores a buscar alternativas fiables y precisas^{223,224,232,353,354}. De los diferentes métodos surgidos a lo largo de los años, la técnica que más éxito cosechó, y que hoy en día se encuentra ampliamente extendida, es la medida de la intensidad de corrosión (I_{CORR}) a partir del estudio de la **Resistencia a la Polarización Lineal** (LPR), deducida de la expresión de Stern y Geary²²⁵.

El interés de esta técnica radica en la rapidez de la medida y la escasa polarización que puede generar sobre las armaduras.

Únicamente haciendo variar el potencial de equilibrio del acero $\pm 10-20$ mV es posible estudiar la respuesta del electrodo y obtener el valor de R_p . Además, la simplicidad del procesado posterior, en el que no se calcula el parámetro B (ver Apartado 1.8.2.5), sino que se asume un valor de 26 mV, facilita el análisis del valor de I_{CORR} . La principal desventaja de este método es el factor de error que se asume en el cálculo de la intensidad de corrosión²²⁹⁻²³³.

A pesar de las ventajas de este método, muchos autores han optado por buscar nuevas técnicas que reduzcan el factor de error comentado anteriormente. Además, otro de los objetivos de las nuevas técnicas es alcanzar la precisión de la Extrapolación de Tafel y, al mismo tiempo, evitar la polarización que esta técnica genera sobre las muestras³⁵.

Los primeros métodos surgidos como alternativas a la LPR y la TE se basaron en el estudio de las curvas de relajación del sistema tras una perturbación de carácter potencioestático, galvanostático o coulóstático. A pesar de su sencillez, la falta de precisión para evaluar diferentes parámetros (R_s, R_p, C_{dl}) en un mismo ensayo limita su aplicación, ya que esto impide tener un conocimiento amplio sobre el proceso de corrosión de las armaduras²⁴⁹. Una alternativa que surgió a raíz de ello fueron los ajustes a modelos teóricos, que analizaban la respuesta de un sistema a partir de circuitos equivalentes^{290,291}. Estas técnicas han demostrado su gran utilidad al permitir estudiar los diferentes parámetros de un mismo sistema (R_s, R_p, C_{dl}) en la propia medida de la corrosión. En cambio, la complejidad para encontrar un circuito eléctrico equivalente lo suficientemente preciso y representativo del sistema, y que a la vez sea sencillo de calcular, ha impedido que los diferentes métodos propuestos alcancen cierta relevancia en el campo del análisis de la corrosión en hormigón armado²⁹².

La técnica de voltametría de escalones de potencial (PSV de sus siglas en inglés “**Potential Step Voltammetry**”) ha conseguido unificar diferentes metodologías de las citadas anteriormente para

crear un sistema preciso para la determinación de la intensidad de corrosión en armaduras embebidas en hormigón³³⁹⁻³⁴¹. Esta técnica de medida está basada en la Extrapolación de Tafel y la construcción de los tramos rectos de las curvas de extrapolación. Sin embargo, cuenta con la ventaja de no requerir grandes tiempos de barrido y, además, es mucho menos agresiva en lo que respecta a la polarización de la armadura sobre la que se aplica la medida. Este método ha sido desarrollado y patentado por investigadores del grupo SMART, de la Universitat Politècnica de València⁵⁰¹.

En este capítulo se realiza una amplia descripción de esta técnica de medida. Por otro lado, se plantean una serie de modificaciones que permitan aumentar la fiabilidad del método y facilitar su procesado. La última parte de este capítulo corresponde a un caso práctico en el que se comparan varias técnicas de medida para la monitorización de la corrosión de armaduras embebidas en hormigón y expuestas a un ambiente marino durante más de un año. Este caso práctico sirve para comprobar y justificar que las mejoras propuestas permiten incrementar la fiabilidad y precisión del método para el análisis de la corrosión en estructuras de hormigón armado.

3.2. Voltametría mediante escalones de potencial (PSV)

En el Capítulo 1, Apartado 1.8.2.4, ya se describió el fundamento del método de la Extrapolación de Tafel a partir de la representación de los diagramas de Butler-Volmer en coordenadas semilogarítmicas de la intensidad y el sobrepotencial aplicado ($\log|I|$ vs. η). A través de la polarización progresiva, esta técnica conduce el electrodo hasta las zonas lineales de las curvas de polarización, remarcadas en la Figura 3.1.

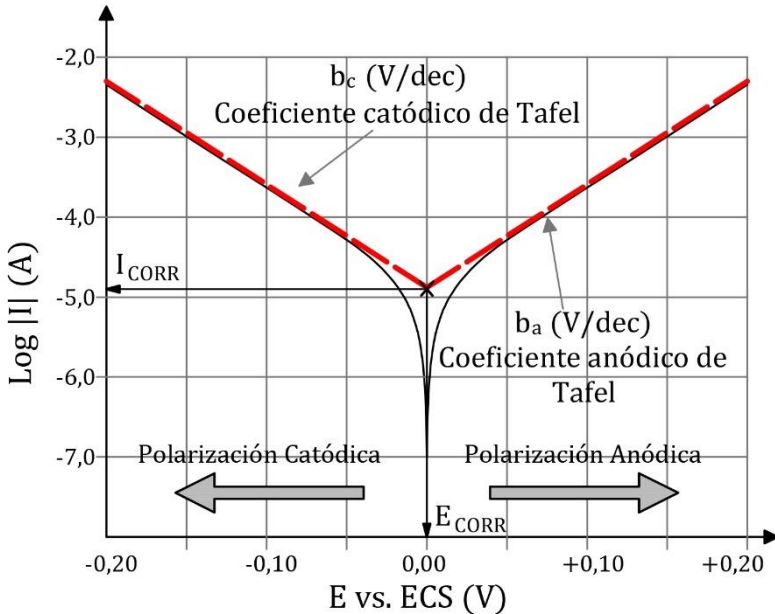


Figura 3. 1- Determinación de la intensidad de corrosión mediante la Extrapolación de Tafel. Elaboración propia.

Si se extrapolan las rectas de dominio de Tafel a un sobrepotencial ($\eta = 0$), es decir, al potencial de equilibrio (E_{CORR}), es posible obtener el valor de la intensidad de corrosión (I_{CORR}) según el eje de ordenadas^{219-224,232,248,249}.

La técnica de medida de la voltametría mediante escalones de potencial (PSV) se basa en la construcción de esas regiones lineales a partir de una serie de puntos seleccionados que permitan definirlos de manera adecuada. Estos puntos se obtienen tras la aplicación sobre el sistema de una secuencia de 3 pulsos (ΔE) con diferentes valores y signo, y el estudio posterior de la curva de respuesta intensidad-tiempo que presenta el sistema. El procesado de esta respuesta se realiza mediante el análisis con un circuito equivalente validado previamente³⁵ y que se describirá más adelante. En la Figura 3.2 se describe esquemáticamente la

construcción de las pendientes de Tafel a partir de los puntos obtenidos mediante la secuencia de pulsos.

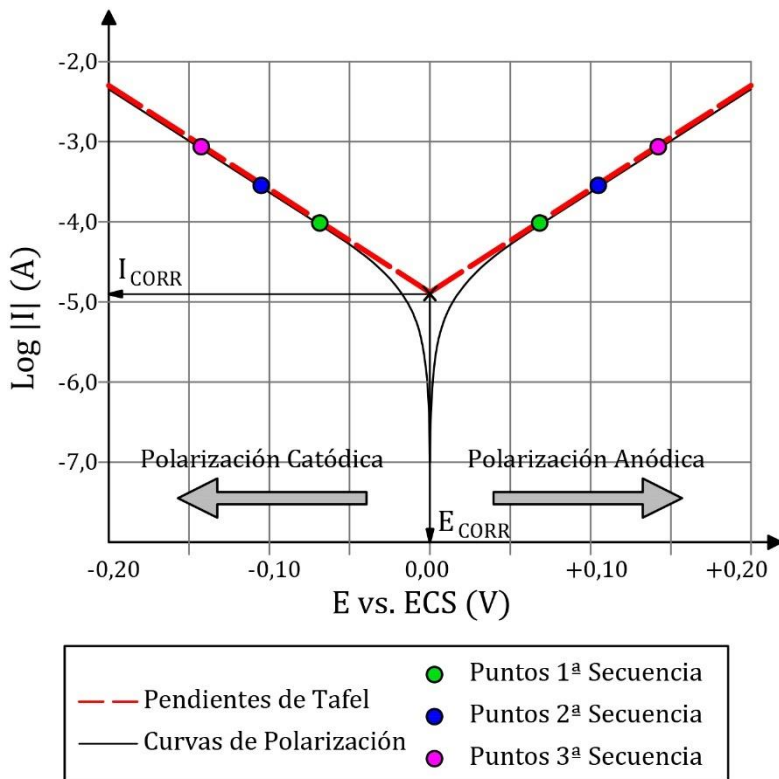


Figura 3. 2- Determinación de la intensidad de corrosión mediante el sistema PSV. Adaptación³⁵.

Como se indicó anteriormente, la extrapolación de las rectas construidas a partir del tren de pulsos permite, posteriormente, obtener la intensidad de corrosión (I_{CORR}) de una manera muy sencilla.

La ventaja de esta técnica reside en el control que se tiene sobre la polarización del sistema. La perturbación electroquímica ejercida

sobre una armadura cuando se hace un barrido clásico de Tafel es muy alta. Sin embargo, la ejercida por una secuencia discreta de pulsos con una menor duración en el tiempo que el barrido normal es mucho menor. Por tanto, resulta ser una técnica menos invasiva, pero que asegura una precisión muy próxima a la del método original^{35,339-341}.

En los siguientes apartados se describen los aspectos más importantes de cada uno de los elementos que juegan un papel clave en la implementación de esta técnica.

3.2.1. Secuencia de pulsos

Como se indicó en la introducción de este capítulo, la obtención de los diferentes puntos para la construcción de las pendientes de Tafel se realiza a través de una secuencia de tres escalones potencioestáticos validada por el Doctor Ramón Zamora en su tesis doctoral³⁵. En la Figura 3.3 se puede apreciar un ejemplo de uno de los escalones de potencial.

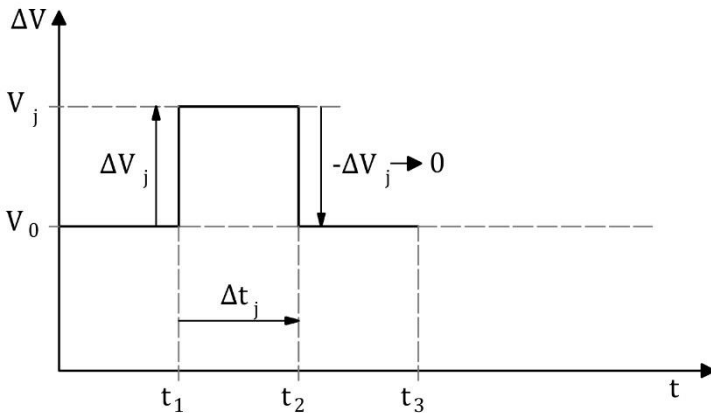


Figura 3.3- Secuencia de pulso potencioestático. Elaboración propia.

A partir del potencial de equilibrio o potencial a circuito abierto ($OCP - V_0$), sobre el sistema se aplica un escalón de potencial (ΔV_j) durante un tiempo (Δt_j). Transcurrido este periodo, se retorna al

valor del *OCP*. Los datos registrados de la variación de la intensidad en función del tiempo permiten calcular la posición del punto para el sobrepotencial aplicado (V_j) en el diagrama de Tafel.

Uno de los objetivos marcados durante el diseño del método de medida fue no alterar el sistema o metal analizado. Para poder lograrlo, los autores destacaron la importancia de que el elemento sobre el que se aplica la técnica de medida retorne al potencial de corriente nula ($OCP - V_0$) al finalizar el último tramo.

Con la finalidad de conseguir esto, el método se planteó con una secuencia de pulsos compuesta de cinco escalones de potencial simétricos y de idéntica duración que faciliten el retorno del sistema al estado inicial. En la Figura 3.4 se recoge esquemáticamente este concepto.

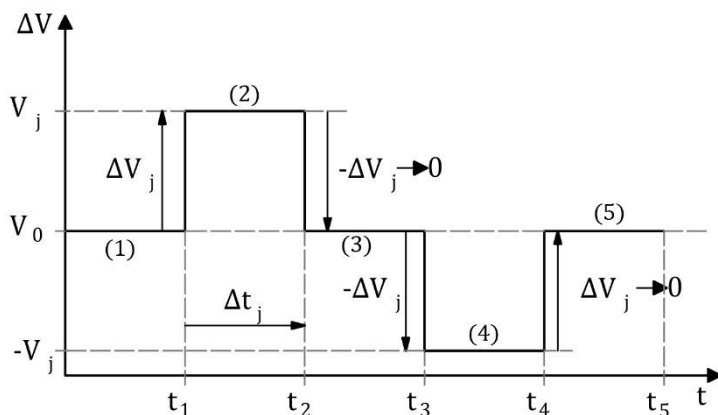


Figura 3. 4- Secuencia de pulsos potencioestáticos de signos opuestos. Adaptación³⁵.

Como se puede apreciar, la secuencia de los escalones de potencial parte del valor de ($OCP - V_0$) del sistema (1), y se mantiene durante un intervalo de tiempo para que el equipo equilibre la tensión aplicada con la propia del elemento analizado, todo ello, sin que se produzca paso neto de corriente eléctrica. Tras este tramo inicial, se

aplica el primer escalón de potencial [2] con un incremento (ΔV_j) durante un periodo de tiempo (Δt_j). Al finalizar este periodo, se retorna el sistema al valor de $[OCP - V_0]$ para que recupere la situación de equilibrio dinámico inicial [3]. Posteriormente, se le vuelve a aplicar un incremento de potencial [4], pero en este caso, de signo contrario al definido anteriormente ($-\Delta V_j$) de manera que sea simétrico. El último escalón aplicado permite al sistema volver al valor del potencial inicial [5].

Durante este proceso, se registra la variación de la intensidad de corriente del sistema en función del tiempo, que es la señal que posteriormente se analizará. En la Figura 3.5 se muestra un ejemplo de la señal obtenida para la secuencia de pulsos de la Figura 3.4.

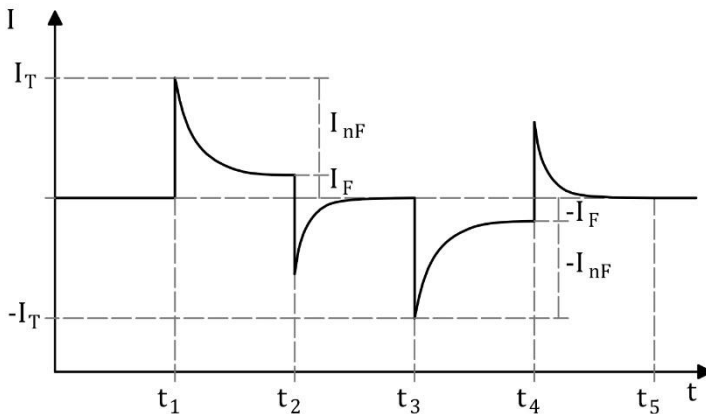


Figura 3. 5- Respuesta del sistema frente a la secuencia de pulsos descrita en la Figura 3.4. Elaboración propia.

Esta secuencia básica de escalones, como se comprobará en los siguientes apartados, permite definir un punto en cada una de las ramas de la Extrapolación de Tafel, tal y como se describía en la Figura 3.2. Para poder obtener n puntos, la secuencia de pulsos definidos anteriormente se deberá repetir para diferentes incrementos de potencial tantas veces como puntos se deseen

obtener (n) . Para asegurar la fiabilidad del sistema, el método original se basó en la construcción de las pendientes de Tafel a partir de tres puntos, por lo que la secuencia de pulsos se repite tres veces, tal y como se muestra en la Figura 3.6.

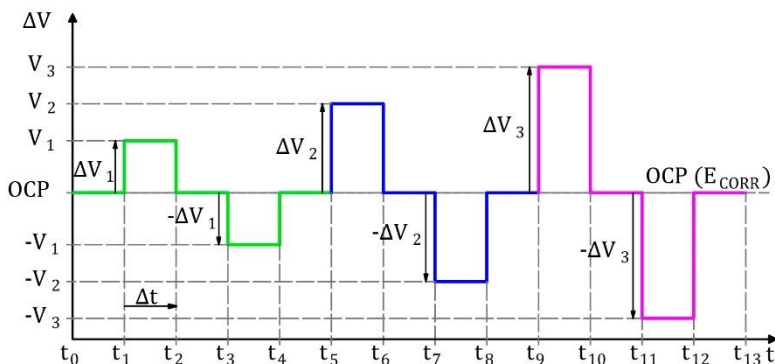


Figura 3.6- Secuencia completa del tren de pulsos potencioestáticos. Adaptación³⁵.

En este caso, el primer pulso sí que consta de 5 escalones de potencial, sin embargo, los pulsos sucesivos se componen de 4 escalones, ya que el punto de partida o punto 0 de los sucesivos es el final del anterior. En total, son 13 escalones de potencial los que definen la secuencia de pulsos con la que se desarrolló esta técnica.

3.2.2. Valores del incremento de potencial aplicado

Para poder conocer el valor de los incrementos de potencial que es necesario aplicar en la técnica de medida presentada se debe realizar un estudio sobre las curvas de polarización de armaduras embebidas en diferentes tipos de hormigón. En la Figura 3.8 se recogen las curvas de Extrapoliación de Tafel de una serie de probetas de hormigón armado como las utilizadas en el caso práctico descrito en el Apartado 2.3.10. Se trataba de probetas cilíndricas $\varnothing 5$ cm y altura 10 cm con una armadura en el eje central B500SD $\varnothing 10$ mm (Figura 3.7). En este caso y para este estudio se utilizaron tres probetas de cada hormigón, con tres niveles de

corrosión (alto/medio/bajo). Nótese que para los hormigones C90 y C150 únicamente se analizaron probetas con intensidad de corrosión baja, ya que tras más de un año de exposición a un ambiente marino no se lograron obtener valores de corrosión por encima de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El análisis de las curvas de polarización de cada una de las muestras se realizó con las probetas sumergidas en una disolución **0,5M NaCl**. Para poder acometer dicha medida se utilizó una configuración a tres electrodos, con un electrodo de referencia [SCE] inmerso en la disolución, una pieza de acero inoxidable como electrodo auxiliar y como electrodo de trabajo cada una de las armaduras embebidas en cada probeta. La medida se realizó con un potenciostato Autolab PGSTAT 100 y el software de procesado Nova 1.11 (Figura 3.7.). Para la determinación de las curvas de polarización de cada electrodo de trabajo se utilizó un procedimiento en el que cada muestra se desplazó de su estado de equilibrio $\pm 140 \text{ mV}$ a una velocidad de $0,2 \text{ mV/s}$.

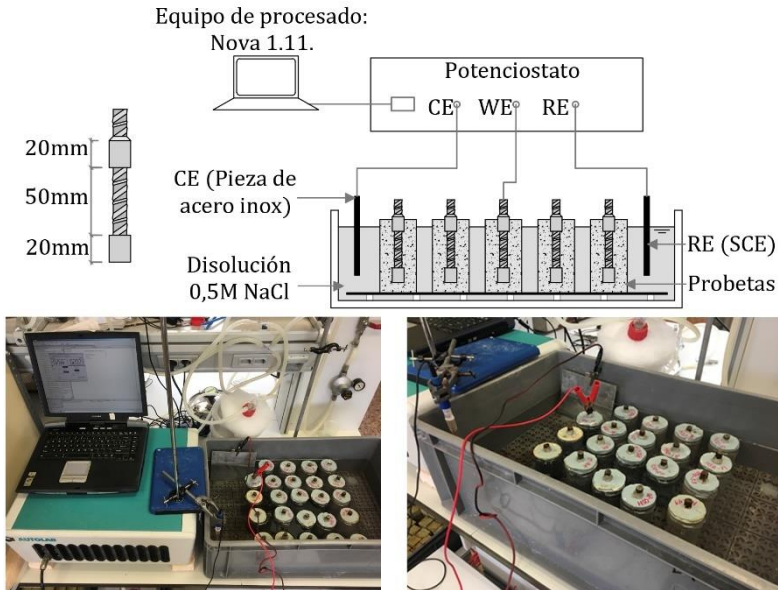
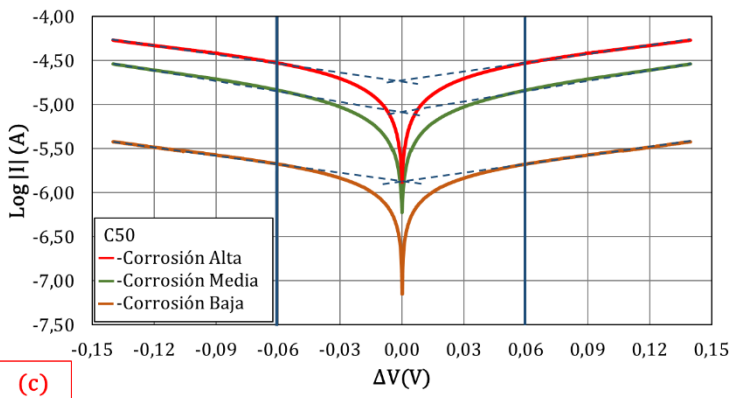
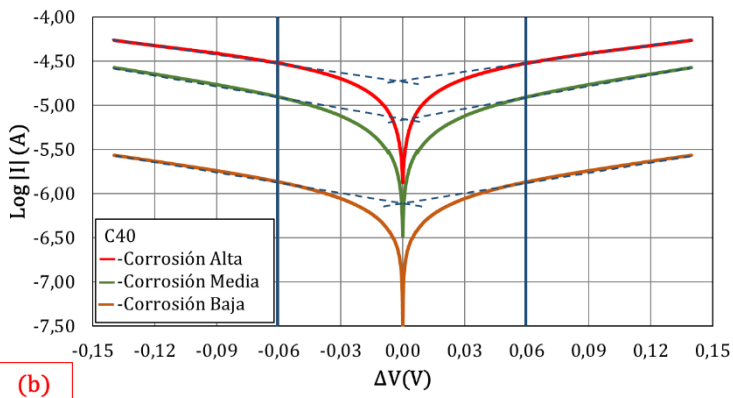
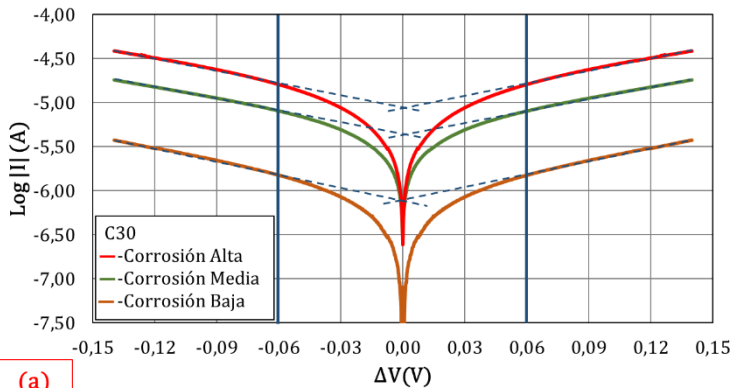


Figura 3. 7- Análisis de las curvas de polarización de armaduras embebidas en diferentes hormigones. Elaboración propia.

VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO



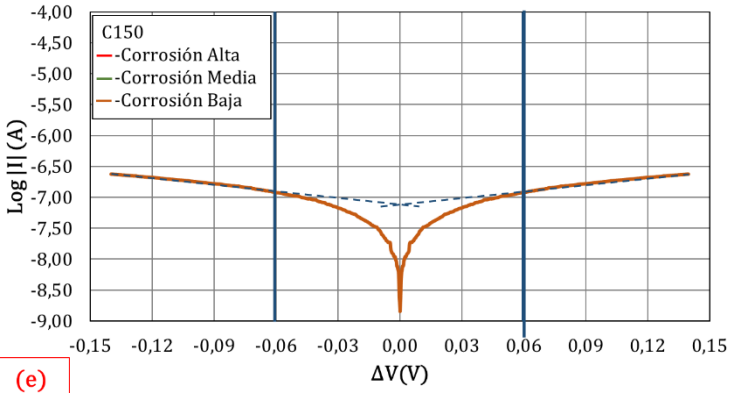
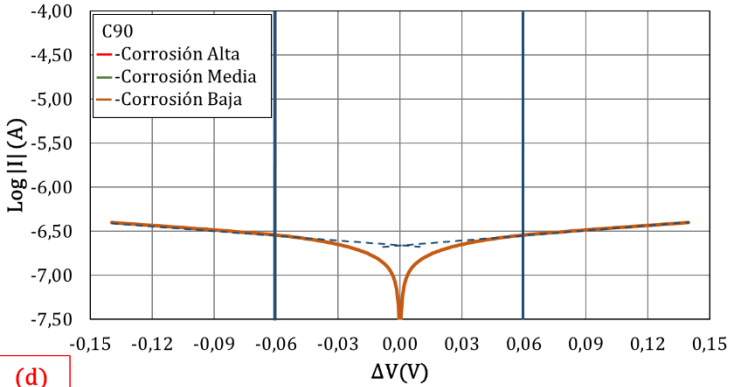


Figura 3. 8- Curvas de Extrapolación de Tafel de las muestras: [a] C30, [b] C40, [c] C50, [d] C90 y [e] C150. Elaboración propia.

Tal y como se definió teóricamente en el Capítulo 1 (ver Apartado 1.8.2.4), a partir de aproximadamente 60 mV [0,059V]³⁵ las gráficas muestran una evolución lineal. Debido a este motivo, es a partir de un escalón con este valor de potencial cuando se podrían obtener puntos situados en el tramo recto de las curvas de polarización.

Sin embargo, para mantener un margen de seguridad, los autores del método original consideraron que el valor del primer pulso de la secuencia diseñada fuera de 70 mV³⁵.

En la Figura 3.8 también se puede identificar el límite superior alcanzado por el método de la Extrapelación de Tafel. Este valor corresponde a 140 mV, definiendo así el límite superior para el tercer escalón o pulso potencioestático. Por considerar un valor intermedio, el segundo pulso se definió para un sobrepotencial de 105 mV³⁵.

De esta forma, para la construcción de una de las pendientes de Tafel los autores de la técnica de medida PSV propusieron tres escalones de potencial con valores de 70, 105 y 140 mV³⁵. Si se quisiera conseguir una mayor precisión en la construcción de la recta, sería posible incluir más pulsos a la secuencia (por ejemplo, establecer un pulso cada 10 mV entre 70 y 140 mV). Sin embargo, otro de los objetivos del método de medida a parte de su precisión, fue la rapidez del ensayo, en contraposición a la Extrapelación de Tafel. Debido a esto, los autores consideraron 3 como el mínimo y suficiente para conseguir construir una recta³⁵.

Como ya se indicó en el apartado anterior, estos 3 pulsos se aplican sucesivamente, pero repetidos dos veces, aunque con distinto signo. En la Figura 3.9 se define el tren de pulsos diseñado para la técnica de medida PSV con el valor del potencial de cada uno de los pulsos.

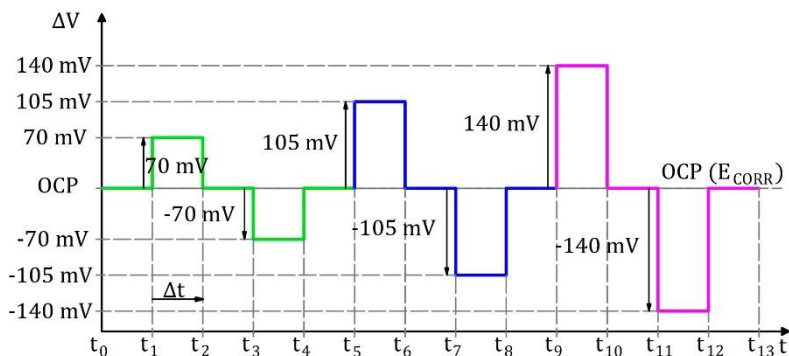


Figura 3. 9- Secuencia de pulsos utilizada en la medida de la intensidad de corrosión mediante el método PSV. Adaptación³⁵.

De la Figura 3.9 únicamente se desconoce el periodo de tiempo o duración de cada uno de los pulsos potencioestáticos. Previamente a establecer el tiempo de cada pulso debe conocerse la respuesta de la intensidad a la perturbación generada.

3.2.3. Respuesta de la intensidad al pulso potencioestático

Independientemente del circuito equivalente empleado, para una perturbación del sistema mediante un pulso potencioestático se obtiene una respuesta de intensidad, que ya se adelantó en el apartado anterior (Figura 3.5). En el caso de la secuencia completa de escalones propuesta, la respuesta tipo de la intensidad de corrosión que ofrece el sistema se muestra en la Figura 3.10.

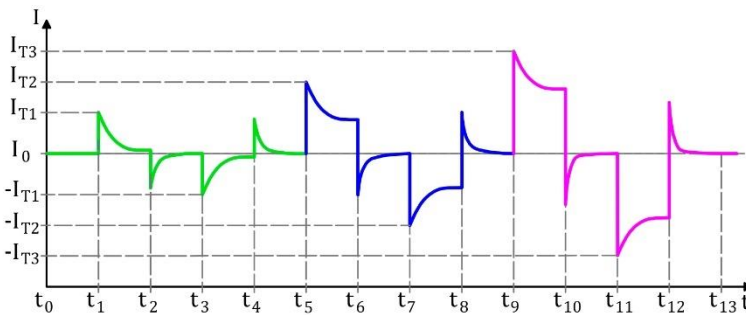


Figura 3. 10- Respuesta del sistema [intensidad-tiempo] frente al tren de pulsos definido en el método de medida PSV. Elaboración propia.

La respuesta para cada pulso se caracteriza por presentar un pico inicial y una curva de relajación hasta alcanzar un estado cuasi estacionario. Esta situación se define por aquella en la que al final de cada escalón de potencial, la intensidad se mantiene prácticamente constante, es decir, el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio dinámico frente a la perturbación generada y que se ha mantenido en el tiempo.

3.2.4. Duración del pulso

Para poder conocer la duración que debe tener un pulso para que el sistema alcance el estado cuasi estacionario se analizó la respuesta de la intensidad de varias probetas frente a pulsos con distintas duraciones. Este ensayo se realizó sobre las mismas probetas utilizadas en el Apartado 3.2.2 sobre las que se aplicó un barrido para obtener las curvas de Extrapolación de Tafel. En este caso, las muestras fueron sometidas a una perturbación en forma de escalón de potencial de valor 105 mV, pero con distintas duraciones: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, y 120 segundos. Debe recordarse que eran tres probetas por cada uno de los hormigones analizados en este trabajo [C30, C40, C50, C90 y C150], con tres niveles de corrosión: bajo, medio y alto. Estas medidas se realizaron sobre muestras en disolución **0,5M NaCl** con una configuración a tres electrodos: un electrodo de referencia en la disolución [SCE], un electrodo auxiliar formado por una pieza de acero inoxidable y, como electrodo de trabajo, cada una de las armaduras analizadas. (Figura 3.11).

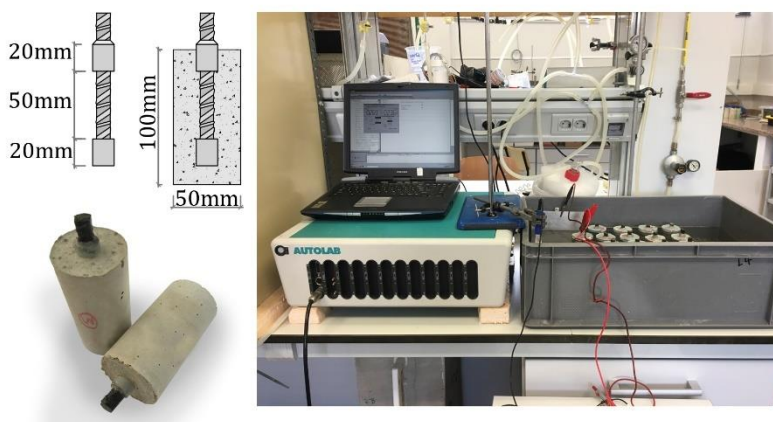
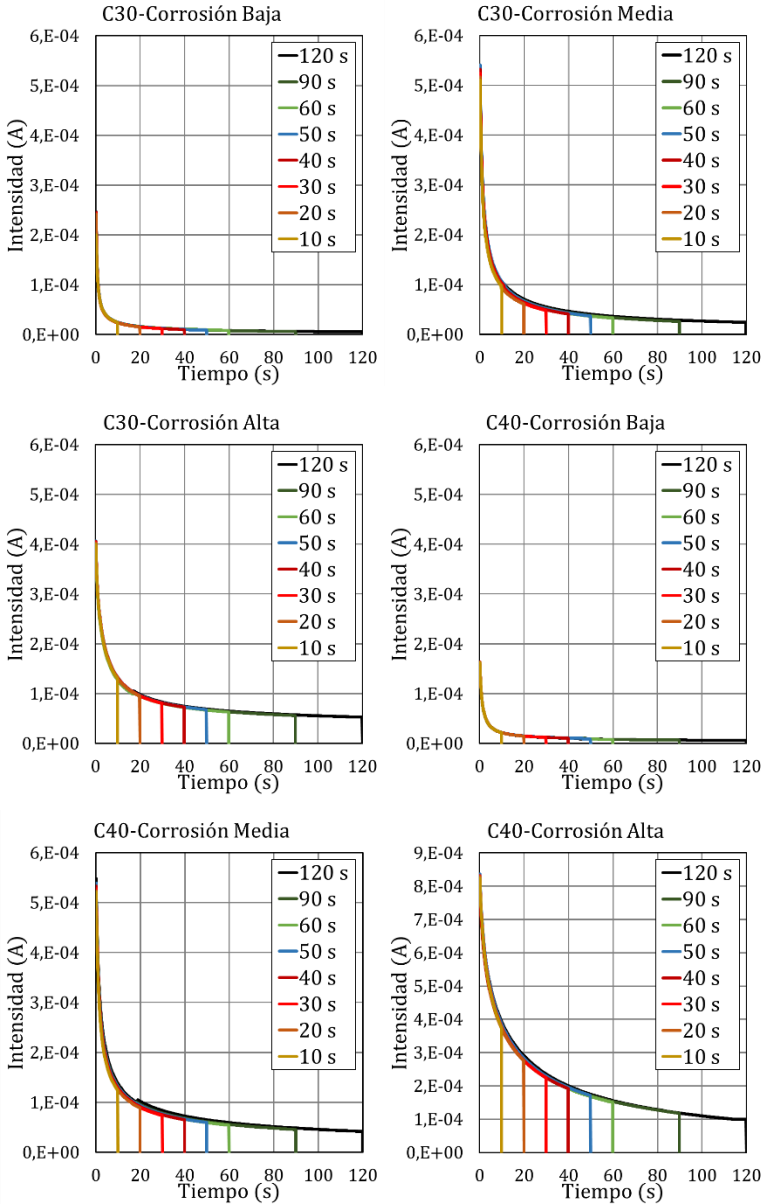


Figura 3.11- Probetas y estudio de las curvas intensidad-tiempo de distintas muestras. Elaboración propia.

En la Figura 3.12 se muestra la respuesta de cada sistema para los periodos de tiempo estudiados.



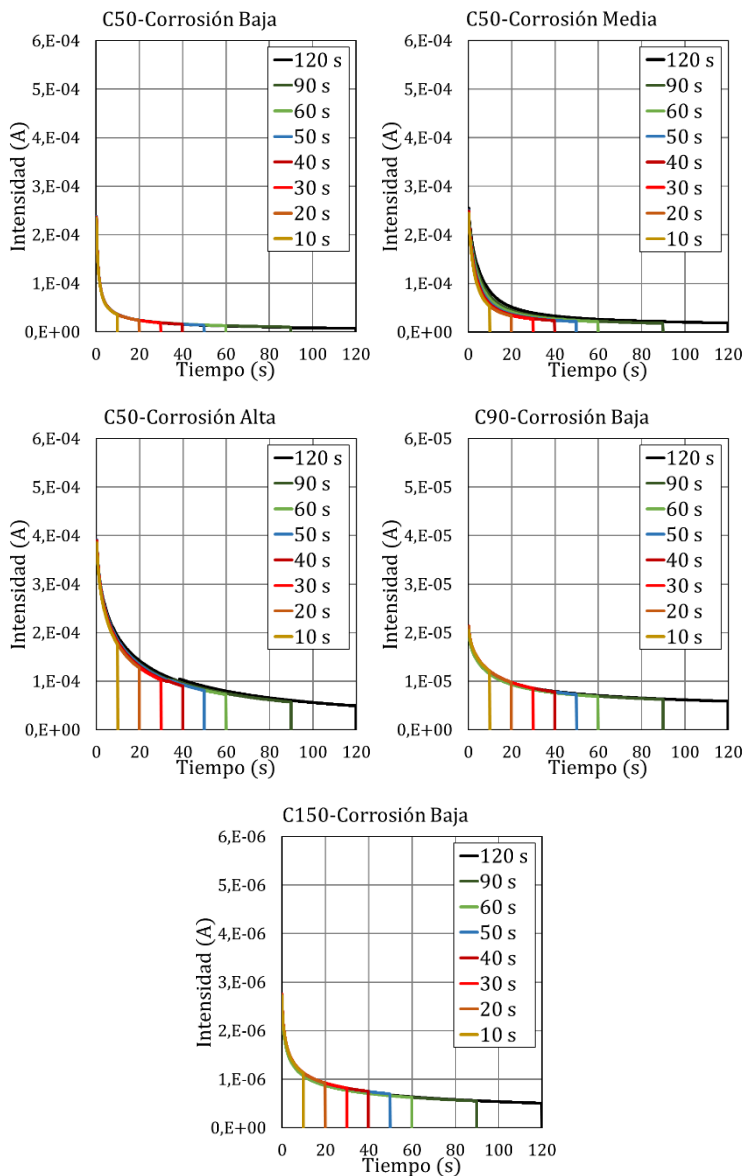


Figura 3.12- Respuesta de las probetas analizadas frente a un pulso de 105 mV con distintas duraciones. Elaboración propia.

Como se puede observar, las muestras analizadas mediante pulsos con una duración inferior a los 20 segundos apenas alcanzan el estado cuasi estacionario, la intensidad se corta sin alcanzar el equilibrio. Este fenómeno es mucho más evidente en las muestras con intensidades de corrosión altas, ya que su elevada actividad cinética requiere un mayor periodo de tiempo para alcanzar dicho estado. Estas muestras, en el caso más desfavorable, requieren un periodo de 60-120 segundos para alcanzar el equilibrio frente a la perturbación aplicada.

Teniendo en cuenta esta información, se podrían considerar tiempos muy largos para asegurar la llegada al estado cuasi estacionario. Sin embargo, como ya se indicó anteriormente, uno de los objetivos del sistema de medida diseñado era la rapidez del método frente a otras técnicas como la Extraplación de Tafel, con procesos mucho más largos. Por este motivo, la duración del pulso seleccionada por los autores fue de 50 segundos³⁵. Los resultados sobre diferentes probetas presentados previamente indican que esta duración permitirá al sistema alcanzar, en la mayoría de los casos, el estado de equilibrio antes de retirar la perturbación potencioestática aplicada.

Con todos estos matices presentados es posible definir el tren de pulsos empleado en la técnica de medida de la voltametría mediante escalones de potencial, identificando el número de pulsos, su valor y su duración. Además, también es posible considerar la respuesta tipo que se obtiene ante dicha perturbación del sistema (Figura 3.13).

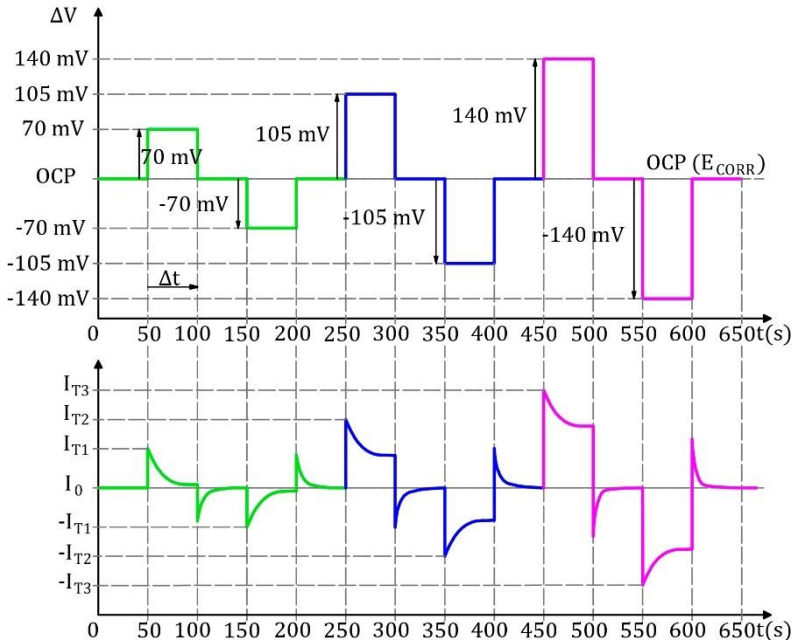


Figura 3. 13- Tren de pulsos potenciostáticos definido para la técnica de medida PSV, y respuesta del sistema (intensidad-tiempo). Elaboración propia.

3.2.5. Modelización del circuito equivalente

En los apartados anteriores se ha definido el tren de pulsos diseñado para llevar a cabo el método de medida desarrollado. Esta perturbación desplaza el sistema analizado de su estado de equilibrio, lo que genera una respuesta del propio elemento estudiado, cuyo análisis permite obtener la intensidad de corrosión [I_{CORR}]. Esta respuesta se analiza a partir del ajuste de la curva intensidad-tiempo registrada a un circuito básico propuesto, cuya morfología se ha validado previamente en base a los resultados experimentales^{340,341}. En los siguientes apartados se describe el estudio y el circuito equivalente empleado para este análisis.

3.2.5.1. Modelización interfaz acero-hormigón

El estudio de la interfaz acero-hormigón ha sido a lo largo de los últimos 50-60 años un campo de gran interés para técnicos e investigadores. Sin embargo, la definición electroquímica de este punto presenta todavía cierta complejidad.

Las bases de estos estudios las sentó Helmholtz en 1879 gracias a sus estudios en disolución, donde estableció que el comportamiento eléctrico de la interfaz metal-disolución se asemejaba al de los condensadores. Este modelo sirvió para formalizar la definición de la Capa Rígida, con el que se propuso que el efecto capacitivo de la interfase se debía a la interacción electrostática entre el metal cargado y una capa compacta de iones sobre su superficie en contacto con la disolución²⁵⁰.

Sin embargo, en estudios posteriores, Gouy y Chapmann (1910 y 1913) propusieron el modelo de la Capa Difusa. Este sistema definía que los efectos capacitivos de la interfase se debían a la interacción entre el metal y una distribución estadística de carga en su superficie por las interacciones electrostáticas en la disolución. A pesar de los avances que esto supuso, ninguna de las dos aproximaciones consiguió definir con claridad un modelo teórico claro⁵⁰²⁻⁵⁰⁶.

Fue Geary, en 1924, quien propuso el Modelo de la Doble Capa Eléctrica, que surge como resultado de combinar los dos modelos anteriores a modo de dos condensadores en serie. A pesar de no mejorar los datos experimentales de sus predecesores, ha cosechado un gran éxito y todavía hoy se sigue utilizando este modelo⁵⁰⁷⁻⁵¹¹.

Esto no impidió que se siguiera investigando el modelado de la interfaz acero-hormigón. Fue Bockris⁵¹², en los años 60, quien planteó un nuevo modelo, en el que propuso que la doble capa eléctrica debía tener también en cuenta la contribución capacitiva de las moléculas de disolvente. De este modo, esta propuesta definió tres niveles de distribución de carga (Figura 3.14):

- Plano Interno de Helmholtz (PIH) donde se ubican las moléculas de disolvente fisisorbidas y los aniones quimisorbidos en la superficie del metal;
- Plano Externo de Helmholtz (PEH) donde se produce la interacción electrostática entre iones y carga eléctrica;
- Capa Difusa, correspondiente a la distribución estadística de carga.

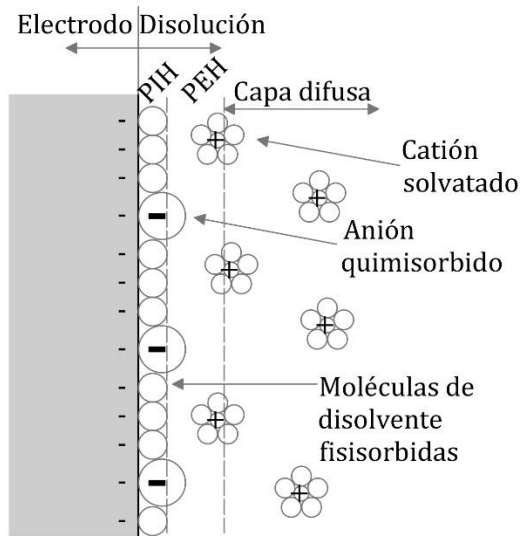


Figura 3.14- Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase metal-disolución. Adaptación⁵¹³.

A pesar de ser un modelo aceptado, existen numerosos estudios que han tratado de mejorarlo⁵¹⁴⁻⁵¹⁸.

En el campo de investigación de la corrosión en el hormigón armado, la mayoría de los circuitos equivalentes empleados obvian lo descrito anteriormente y utilizan el circuito de Randles de tres componentes (ver Figura 1.48). La ventaja que presenta el uso de este circuito radica en su simplicidad y desarrollo matemático. Sin embargo, este circuito no conduce a resultados precisos, por lo que

muchos trabajos han buscado diseñar un circuito que, a partir de la base propuesta por Randles, se ajuste mejor a la respuesta real del sistema. El riesgo que se asume al tratar de emplear circuitos más precisos y complejos radica en el incremento de la dificultad para procesar e interpretar la respuesta de un sistema ante una perturbación, como en este caso, de tipo potencioestático. Para el sistema PSV que se describe en este capítulo, se diseñó un circuito que responde a estas exigencias y que, además, está basado en la modelización de procesos farádicos y no farádicos a partir del circuito propuesto por Randles^{340,341}.

3.2.5.2. Modelado Procesos Farádicos / No-Farádicos

Los procesos electrónicos se dividen en Farádicos y en No-Farádicos:

- Los No-Farádicos tienen que ver con los procesos de carga y descarga de la interfaz (en este caso acero-hormigón). Se trata de procesos relacionados directamente con desplazamientos de carga de naturaleza electrostática en la región interfacial, y, por tanto, de reestructuración de la doble capa eléctrica de acuerdo con los modelos que se acaban de describir. En este caso, quien gobierna la magnitud de carga que entra en juego depende del escalón de potencial aplicado, de la temperatura y de la concentración de especies iónicas contenidas en el sistema estudiado.
- Los Farádicos están asociados a la transferencia de electrones a través de la interfase metal-disolución, asumiéndose como procesos de oxidación y reducción (“*redox*”) de algunas de las especies que forman el sistema que se analiza.

3.2.5.3. Circuito equivalente

El Doctor Ramón-Zamora, en su Tesis Doctoral, con la idea de poder conseguir un circuito lo suficientemente preciso, definió el sistema

para la modelización de procesos mixtos con la finalidad que abarquen los procesos Farádicos y No-Farádicos enunciados anteriormente. En sus estudios analizó diferentes circuitos: por un lado, teniendo únicamente en cuenta los procesos farádicos y, por otro lado, considerando solo los no-farádicos. Sin embargo, el circuito que aunó ambos procesos fue aquel con el que mejores resultados se obtuvieron³⁵. En la Figura 3.15 se muestra el circuito definido para modelizar de una manera fiable y precisa los sistemas acero hormigón³³⁹⁻³⁴¹.

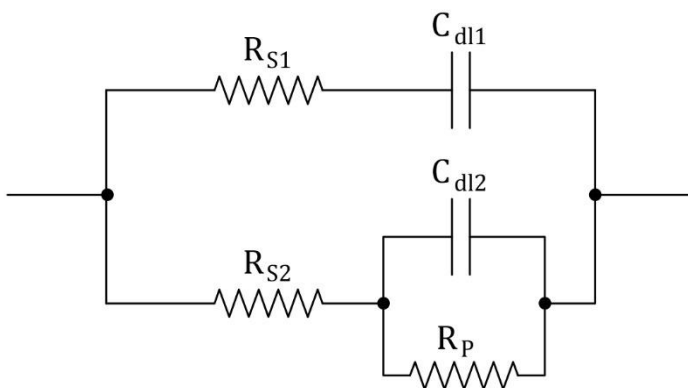


Figura 3. 15- Circuito equivalente mixto (Farádico y No-Farádico) para modelizar los sistemas acero hormigón. Adaptación³⁵.

En este caso existe una rama No-Farádica, formada por R_{S1} y C_{dl1} en serie, que contribuirá a la conducción con un proceso de transporte de carga No-Farádica ($Q_{nF,1}$). La segunda rama, rama mixta, transportará dos cargas, una carga No-Farádica ($Q_{nF,2}$), acumulada en el C_{dl2} y una carga Farádica (Q_F) que circulará a través de la resistencia a la polarización (R_p).

El modelo matemático propuesto para este circuito equivalente cumple que:

$$\begin{aligned}
 I_{F(\Delta V,t)} + I_{nF(\Delta V,t)} &= \frac{\Delta V_j}{R_{S1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{S1} \cdot C_{dl1}}} \\
 &+ \frac{\Delta V_j}{R_{S2}} e^{-(t-t_j) \frac{R_p + R_{S2}}{R_p \cdot R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \\
 &+ \frac{\Delta V_j}{R_p + R_{S2}} e^{-(t-t_j) \frac{R_{p2} + R_{S2}}{R_p \cdot R_{S2} \cdot C_{dl2}}}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Los desarrollos matemáticos correspondientes, así como las ecuaciones que definen el circuito propuesto fueron presentadas en la citada Tesis Doctoral³⁵.

3.2.6. Procesado de la señal eléctrica

Tras la aplicación del tren de pulsos propuesto y la obtención de la respuesta intensidad-tiempo, esta señal se debe asociar al circuito equivalente definido en el apartado anterior.

Para poder llevar a cabo esta tarea, la ecuación definida previamente debe analizarse de manera independiente para cada uno de los procesos que se desarrollan en el circuito (Farádicos y No-Farádicos), por lo que se deben utilizar las siguientes ecuaciones que corresponden al estudio de cada proceso:

$$I_{nF,1(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_{S1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{S1} \cdot C_{dl1}}} \tag{3.2}$$

$$I_{nF,2(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_{S2}} e^{-(t-t_j) \frac{R_p + R_{S2}}{R_p \cdot R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \tag{3.3}$$

$$I_{F(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_p + R_{S2}} e^{-(t-t_j) \frac{R_{p2} + R_{S2}}{R_p \cdot R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \tag{3.4}$$

A partir de las curvas intensidad-tiempo obtenidas como respuesta del sistema frente a la perturbación producida por el tren de pulsos

aplicado, el cálculo de cada uno de los componentes del circuito [R_{s1} , R_{s2} , R_p , C_{dl1} , C_{dl2}] se realiza empleando un ajuste por mínimos cuadrados mediante la herramienta Solver-Excel y las ecuaciones anteriores. De este modo, se obtiene una curva de ajuste lo más próxima posible a la curva real obtenida, lo que permite determinar el valor de las resistencias y los condensadores del circuito.

Una vez conocido el valor de cada componente gracias al ajuste realizado previamente, es posible calcular la intensidad farádica (I_F) para cada uno de los pulsos cuando el sistema alcanza el estado cuasi estacionario. El cálculo de esta intensidad para cada pulso se realiza a partir de la Ley de Ohm [$I = V/R$], considerando para cada uno de los pulsos el incremento de potencial aplicado [ΔV]. El valor de la resistencia total [R_T] que se debe emplear equivale a la suma de las resistencias del circuito en estado cuasi estacionario, (es decir, cuando los condensadores están totalmente cargados) y la intensidad solo puede circular a través de R_{s2} y R_p , tal y como se muestra en la Figura 3.16. Esta situación se produce al final de cada pulso.

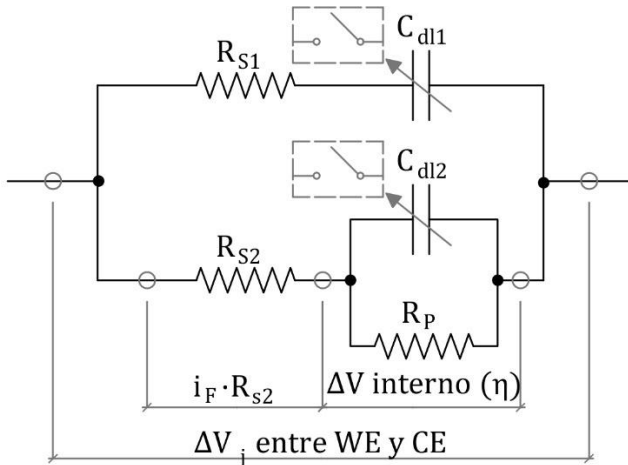


Figura 3.16- Circuito equivalente mixto en estado estacionario. Elaboración propia.

En este caso, la R_T corresponde a la suma de: (1) la resistencia a la polarización (R_p) asociada con la reacción de reducción-oxidación y (2) la resistencia (R_{s2}), asociada con el transporte de las especies iónicas que participan en dichas reacciones. Por tanto, y si se parte de la ecuación definida en la Ley de Ohm, el valor de la intensidad farádica para cada pulso se puede obtener según:

$$I_F = \frac{\Delta V_j}{R_{s2} + R_p} \quad 3.5$$

donde ΔV_j es el valor del potencial del escalón aplicado en cada uno de los pulsos. De esta forma, se obtienen los valores de la intensidad farádica para el cálculo de las pendientes de Tafel (se deben emplear logaritmos de la intensidad en valor absoluto para trabajar con dichas pendientes, tal y como se mostró previamente en los diagramas de Tafel). Sin embargo, el valor del sobrepotencial que se debe considerar para cada una de las intensidades obtenidas no es la diferencia de potencial aplicada, sino que es menor a dicho escalón³⁵. El valor real del sobrepotencial se calcula según:

$$\eta = \Delta V - (I_F \cdot R_s) \quad 3.6$$

Esta diferencia entre el potencial aplicado y el real se debe a la caída óhmica, que no debe despreciarse si se desean obtener resultados precisos. Por tanto, el valor del sobrepotencial siempre será menor al escalón de potencial aplicado. Este valor de resistencia iónica (R_s) que se debe utilizar para compensar la caída óhmica se calcula a partir de la resistencia existente en el circuito para dicho proceso y en el estado cuasi estacionario, es decir, el definido en la Figura 3.16. En este caso esta resistencia equivale únicamente a R_{s2} ³⁵, la única oposición que ofrece el medio al movimiento iónico en dicho momento, y que se define según:

$$R_s = \frac{1}{\frac{1}{R_{s2}}} \rightarrow R_s = R_{s2} \quad 3.7$$

y, por tanto:

$$\eta = \Delta V - (I_F \cdot R_{s2}) \quad 3.8$$

A partir de la curva de respuesta intensidad-tiempo del sistema frente al tren de pulsos aplicado, y con el procesado de dicha señal, tal y como se ha descrito anteriormente, será posible obtener 6 puntos [intensidades farádicas-sobrepotencial aplicado] para la construcción de las pendientes anódica y catódica de Tafel. Este proceso se resume gráficamente en la Figura 3.17.

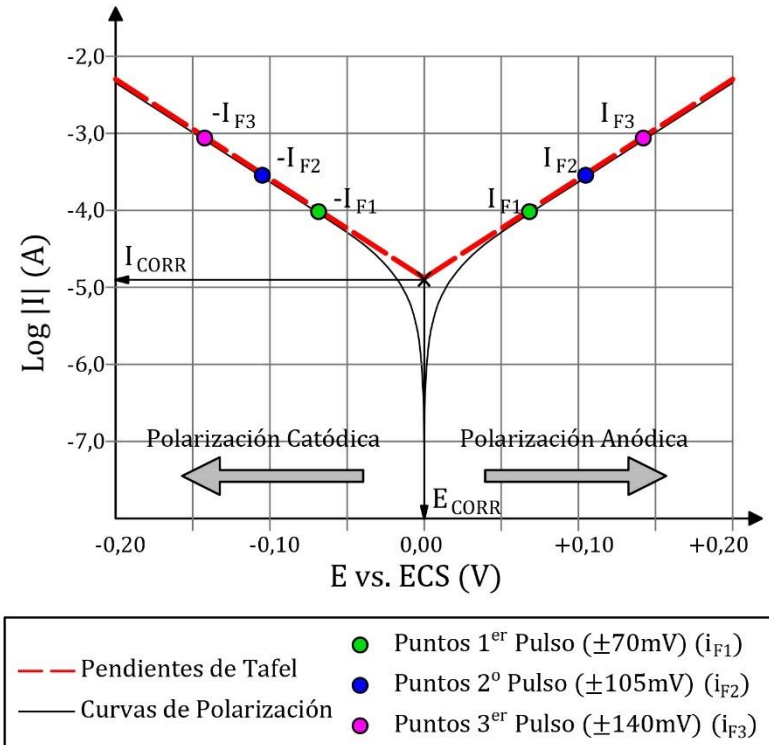


Figura 3. 17- Determinación de la intensidad de corrosión mediante el sistema PSV. Adaptación³⁵.

Este método presenta numerosas ventajas, como la sencillez de su aplicación, o la escasa polarización producida sobre el sistema. Además, en numerosos trabajos se ha demostrado la validez de este método y su precisión a la hora de analizar la intensidad de corrosión³³⁹⁻³⁴¹. En algunos casos esta técnica ya ha sido implementada para la monitorización de la corrosión de las armaduras en estructuras reales de hormigón armado mediante un sistema de sensores embebidos y la automatización de la medida y su procesado^{343,519}. En el Capítulo 5 se describirá con mayor detalle el sistema de monitorización diseñado para el seguimiento de la corrosión en hormigón armado que emplea esta técnica de medida.

Sin embargo, a pesar del gran potencial de este método de medida de la corrosión, durante los primeros años de su implementación y, a raíz de diferentes trabajos llevados a cabo en laboratorio, se han detectado aspectos que todavía es posible mejorar. Estas modificaciones buscan aumentar la precisión y fiabilidad del método para convertirlo en una herramienta capaz de sustituir los sistemas de medida y monitorización empleados actualmente. Debido a este motivo, en el siguiente apartado se analizan algunos puntos sobre los que se proponen una serie de mejoras de la técnica de voltametría mediante escalones de potencial.

3.3. Voltametría mediante escalones de potencial y análisis de la carga acumulada (PSV-CA)

Como ya se describió anteriormente, el sistema de voltametría mediante escalones de potencial "PSV" hace referencia a una herramienta basada en la interpretación de la respuesta de un sistema a una perturbación mediante un circuito equivalente, lo que permite múltiples variaciones si se modifica dicho esquema eléctrico inicial. El objetivo de seleccionar un circuito u otro varía en función de la precisión que se desea conseguir y la complejidad que admite su procesado. Para circuitos más sencillos se pierde precisión, pero se pueden resolver de manera más sencilla que si se

utilizan circuitos muy complejos cuyo procesado se vuelve más complicado, pero que incrementa la exactitud de la técnica.

En este caso, el método original propuso un circuito cuya validez ha sido demostrada en numerosos trabajos³³⁹⁻³⁴¹ y que se ha descrito en apartados anteriores. Sin embargo, en este capítulo se propone un circuito equivalente modificado, para tratar de mejorar la precisión del sistema de medida. Además, se propondrán otras mejoras asociadas al número de pulsos utilizado, el valor de estos y su posterior procesado.

3.3.1. Circuito equivalente

El primer aspecto que se decidió modificar del sistema original fue el circuito equivalente utilizado. El nuevo esquema eléctrico propuesto se muestra en la Figura 3.18.

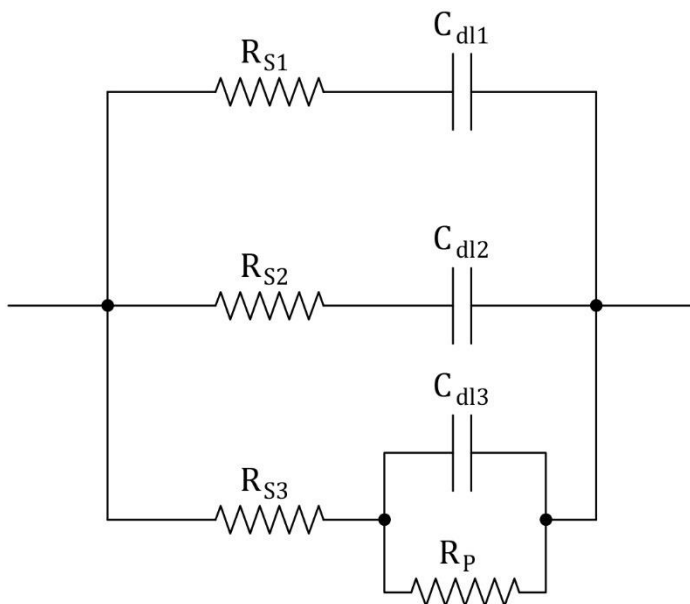


Figura 3. 18- Circuito mixto propuesto compuesto por tres ramas. Elaboración propia.

El nuevo circuito propuesto incorpora una rama más para mejorar la modelización del movimiento de los aniones y los cationes contenidos en la disolución de poro durante la medida. Estos iones (aniones y cationes) se desplazan en direcciones opuestas durante la aplicación de los pulsos potencioestáticos, por lo que requieren una rama independiente cada uno.

La incorporación de una nueva rama obliga a introducir un nuevo término en la ecuación que describe los procesos del circuito y que se añade a los ya existentes, lo que implica un procesado de datos más complejo si se desea calcular el valor de todos los componentes del esquema eléctrico. Tomando como base el modelo matemático del circuito original, validado en anteriores trabajos³³⁹⁻³⁴¹, el modelo propuesto para este nuevo circuito equivalente cumple:

$$\begin{aligned}
 I_{F(\Delta V,t)} + I_{nF(\Delta V,t)} &= \frac{\Delta V_j}{R_{S1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{S1} \cdot C_{dl1}}} + \frac{\Delta V_j}{R_{S2}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \\
 &+ \frac{\Delta V_j}{R_{S3}} e^{-\frac{t-t_j}{R_p \cdot R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \\
 &+ \frac{\Delta V_j}{R_p + R_{S3}} e^{-\frac{t-t_j}{R_p \cdot R_{S3} \cdot C_{dl3}}}
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

En este caso, las ecuaciones para resolver de manera independiente cada uno de los procesos que se producen en el circuito son:

$$I_{nF1(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_{S1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{S1} \cdot C_{dl1}}} \tag{3.10}$$

$$I_{nF2(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_{S2}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \tag{3.11}$$

$$I_{nF3(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_{S3}} e^{-\frac{t-t_j}{R_p \cdot R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \tag{3.12}$$

$$I_{F(\Delta V,t)} = \frac{\Delta V_j}{R_p + R_{S3}} e^{-\frac{(t-t_j)(R_{p3}+R_{S3})}{R_p \cdot R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \quad 3.13$$

La validación de este nuevo circuito se realizó mediante la utilización de resistencias y condensadores físicos estándar ensamblados en una "protoboard" (en ningún caso fueron soldados). En esta placa se colocaron distintos elementos configurando los dos circuitos, tanto el original, como el propuesto. El valor que se consideró para cada uno de los elementos no fue el nominal de cada componente, sino que se emplearon valores de cálculo obtenidos utilizando un multímetro de alta precisión modelo Fluke 28 II-True-RMS.

Sobre cada una de las configuraciones propuestas se aplicó un escalón de potencial de ± 105 mV y 50 segundos de duración (se realizaron 5 repeticiones para 10 circuitos diferentes en cada configuración). El valor considerado para el procesamiento posterior fue un promedio de las medidas obtenidas por cada circuito y configuración. Para llevar a cabo el estudio se utilizó un potencióstato Autolab PGSTAT 100 y el software de procesamiento de datos Nova.1.11. Además, la medida se realizó en una jaula de Faraday, para poder así aislar el sistema de posibles interferencias de ruido eléctrico [Figura 3.19].



Figura 3. 19- Montaje de circuito mediante elementos resistivos y capacitivos sobre una placa "protoboard". Medición del sistema en jaula de Faraday. Elaboración propia.

En la Figura 3.20 se recoge una comparativa de las curvas de intensidad experimental y por ajuste obtenidas para el circuito diseñado originalmente y el nuevo circuito propuesto.

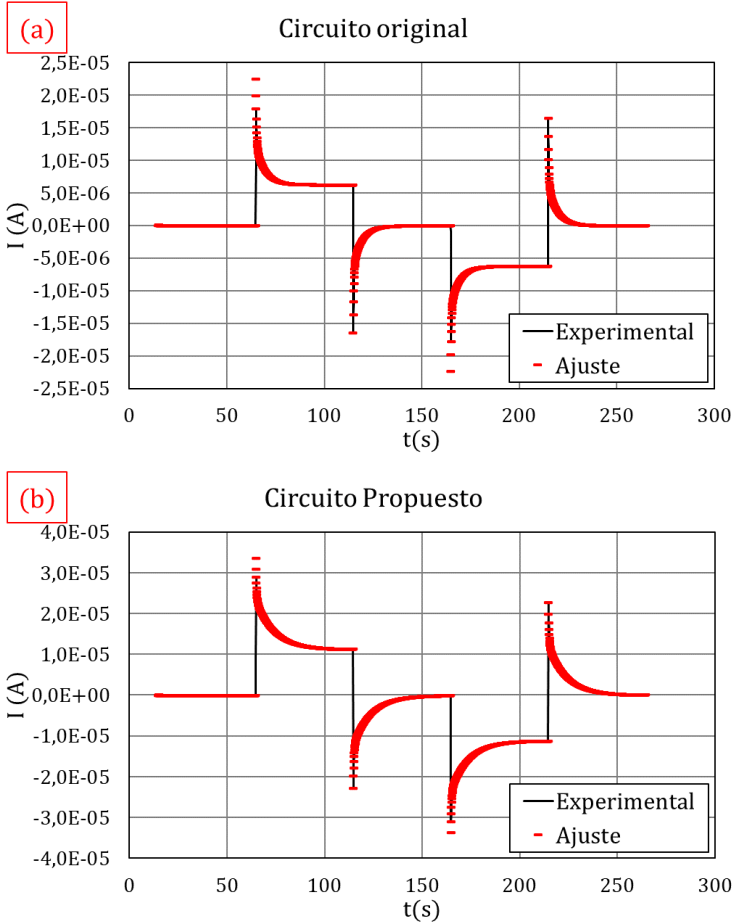


Figura 3. 20- Respuesta intensidad-tiempo para los dos circuitos: [a] con la configuración original y [b] con el nuevo circuito propuesto. Elaboración propia. [Circuito (a): $R_{s1}=8450 \Omega$; $R_{s2}=8440 \Omega$; $R_p=8460 \Omega$; $C_{d11}=33 \mu F$; $C_{d12}=1000 \mu F$. Circuito (b): $R_{s1}=8450 \Omega$; $R_{s2}=8450 \Omega$; $R_{s3}=8450 \Omega$; $R_p=1000 \Omega$; $C_{d11}=1000 \mu F$; $C_{d12}=33 \mu F$; $C_{d13}=33 \mu F$].

A nivel gráfico no es posible apreciar mejoras entre un circuito y otro. Sin embargo, la curva de respuesta intensidad-tiempo del sistema sí que permite evaluar de manera precisa el ajuste entre los datos teóricos y experimentales mediante las ecuaciones descritas para cada circuito. En las Tablas 3.1 y 3.2 se recoge, para cada configuración analizada, el error cuadrático medio normalizado (ECMN) del ajuste respecto a la intensidad experimental para el escalón de pulsos de ± 105 mV utilizado.

Tabla 3. 1- Validación experimental de la ecuación de la intensidad para el circuito original del método PSV. Elaboración propia.

Circuito	R_{s1} (Ω)	C_{dl1} (μF)	R_{s2} (Ω)	R_p (Ω)	C_{dl2} (μF)	ECMN (%)
1	994	33	10^5	9950	1000	2,42
2	994	1000	10^5	9950	33	2,42
3	994	1000	10^5	8460	33	1,33
4	8450	1000	10^5	8460	33	2,52
5	8450	1000	9960	8460	33	0,86
6	8450	33	9960	8460	1000	3,87
7	8450	33	8440	8460	1000	0,58
8	994	33	9940	9950	33	0,74
9	10^5	33	9940	9950	33	1,61
10	10^5	33	9940	9950	33	0,57
Error promedio						1,69%

Los resultados presentados en ambas tablas muestran una ligera mejora en el ajuste cuando se emplea el nuevo circuito, lo que demuestra una precisión más alta a la hora de ajustar la respuesta teórica a la experimental. Además, en la Figura 3.20 quedó reflejado que la morfología de la respuesta de ambos circuitos es similar, manteniendo la base del modelo propuesto. Por tanto, con la

inclusión de una nueva rama en el circuito equivalente se incrementará la precisión del método para la obtención de I_{CORR} .

Tabla 3. 2- Validación experimental de la ecuación de la intensidad para el circuito propuesto (método PSV+ nuevo circuito). Elaboración propia.

Circuito	$R_{s1}[\Omega]$	$C_{d11}[\mu F]$	$R_{s2}[\Omega]$	$C_{d12}[\mu F]$	$R_{s3}[\Omega]$	$R_p[\Omega]$	$C_{d12}[\mu F]$	ECMN(%)
1	46740	1000	46960	33	8450	1	1000	0,48
2	46740	1000	46960	33	8450	1	33	0,19
3	46740	1000	46960	33	46870	1	33	0,13
4	46740	1000	46960	33	46870	46630	33	0,88
5	46740	33	46960	10 ²	46870	46630	1000	0,89
6	46740	33	46960	33	46870	46630	1000	0,23
7	46740	33	46960	33	46870	4628	1000	0,11
8	46740	33	46960	33	4628	45960	1000	0,07
9	46740	33	4628	33	46960	46870	1000	0,09
10	4628	33	46740	33	8450	9960	33	0,42
Error promedio								0,34%

Esta validación se ha realizado únicamente en circuitos físicos y no en medios acero-hormigón. Esta comprobación se realizará en el Apartado 3.4. Aun así, se puede afirmar que la utilización del nuevo circuito propuesto incrementará la exactitud de la técnica de medida sin implicar un aumento significativo en la complejidad del procesado de estas.

3.3.2. Valor de los escalones de potencial

Una vez modificado el circuito, el segundo parámetro sobre el que se decidió intervenir fue el valor de los escalones del tren de pulsos aplicados mediante la técnica PSV. A raíz de diferentes trabajos en

laboratorio se pudo comprobar cómo, en algunas muestras, el primer escalón, aplicado para un potencial de ± 70 mV, todavía no se sitúa en el tramo recto de las pendientes de Tafel. En la Figura 3.21 se muestra la representación de las curvas de polarización de una probeta a través de la aplicación de pulsos con diferentes valores [35,70,105,140,175,210,245,280,315 mV].

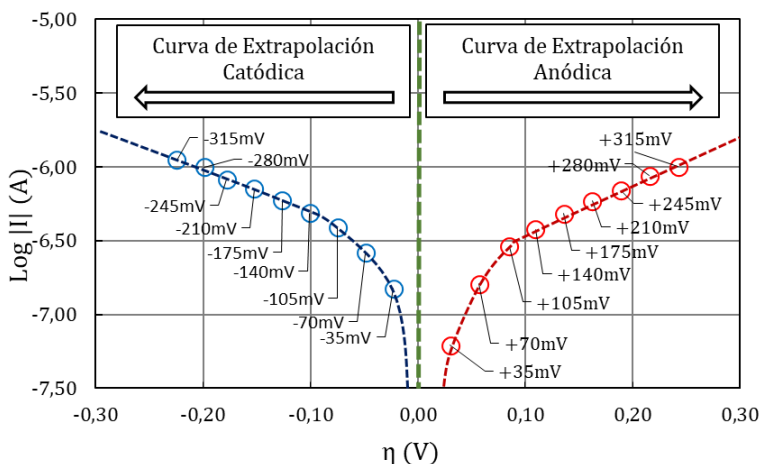


Figura 3. 21- Construcción de las curvas de polarización anódica y catódica a partir de 9 escalones de pulsos potenciostáticos. Elaboración propia.

La figura anterior muestra el riesgo que conlleva asumir el pulso de ± 70 mV como parte de la región lineal de la pendiente de Tafel. Tal y como se muestra en las gráficas de la Figura 3.22, este hecho contribuye a un ajuste menos preciso de las rectas [p.ej., en las curvas catódicas $R^2= 0,9658$ vs. $R^2= 0,9954$] y, por tanto, a la obtención de valores de la intensidad de corrosión más bajos. Esta desviación conduce a un análisis de la intensidad de corrosión con un factor de error más alto.

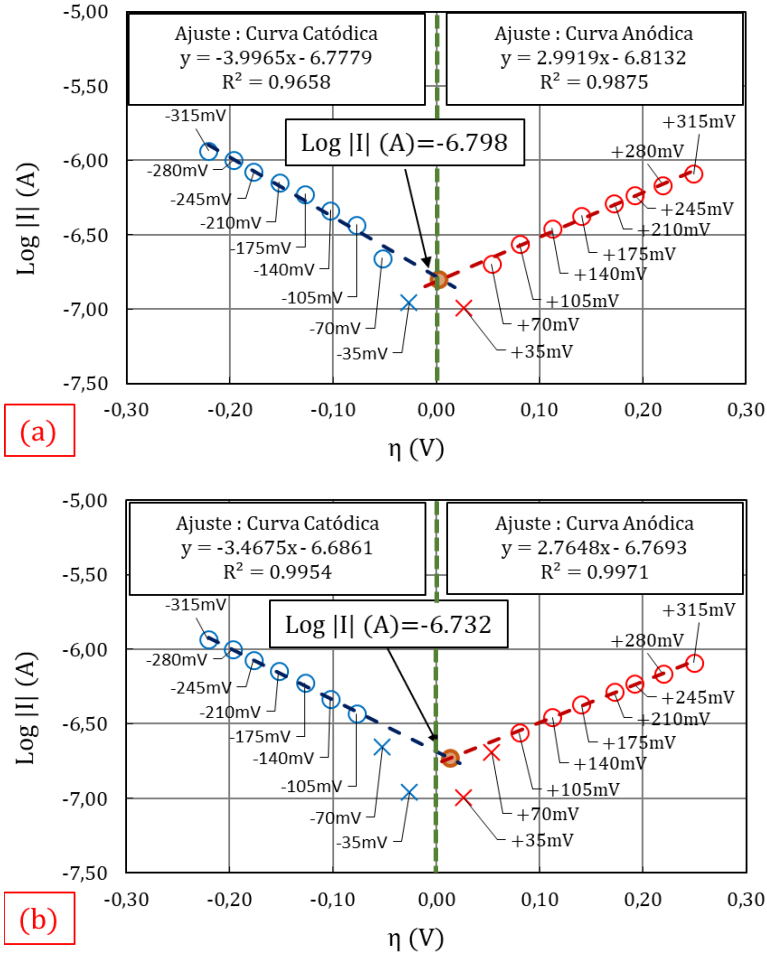


Figura 3.22- Ajuste de los tramos lineales de las curvas de polarización: (a) considerando el pulso de ± 70 mV y (b) sin tenerlo en cuenta. Elaboración propia.

Aunque en el Apartado 3.2.2 se demostró a través de varios ejemplos de curvas de extrapolación de Tafel que a partir de 60 mV las muestras presentaban tramos rectos, la práctica indicó lo contrario. Este hecho se debe a lo que se señaló anteriormente

respecto al valor del sobrepotencial real aplicado. En este caso, el sobrepotencial se calculaba según:

$$\eta = \Delta V - (I_F \cdot R_{s3}) \quad 3.14$$

donde ΔV es el valor del escalón de potencial (originalmente ± 70 mV), un valor fijo, y, por tanto, I_F y R_{s3} son los valores que condicionan el sobrepotencial real aplicado. Nótese que el valor de R_s en la Ecuación 3.14 corresponde a R_{s3} ya que se toma el circuito equivalente propuesto en el Apartado 3.3.1. Para el caso de hormigones con una alta resistencia eléctrica, como el caso del hormigón C90 o el C150 que en este trabajo se utilizan, el valor de R_s (R_{s3}) es entre uno y dos órdenes de magnitud mayor que en hormigones convencionales⁴⁷⁰. Aunque el valor de I_F para estos hormigones es bajo, la resistencia eléctrica del hormigón es quien condiciona el resultado en la Ecuación 3.14 y reduce significativamente el sobrepotencial real respecto al potencial aplicado originalmente. Por tanto, con el pulso de ± 70 mV se corre el riesgo de que el sobrepotencial realmente aplicado no sea lo suficientemente alto para obtener un punto en el tramo recto de las curvas de polarización (mayor de 60 mV).

Como consecuencia de este hecho, la segunda modificación que se planteó llevar a cabo fue la modificación del valor de los escalones de potencial aplicados. El primer escalón de potencial considerado fue de ± 105 mV, y la secuencia de pulsos se completó con los escalones de potencial de ± 140 y ± 175 mV, tal y como se define en la Figura 3.27.

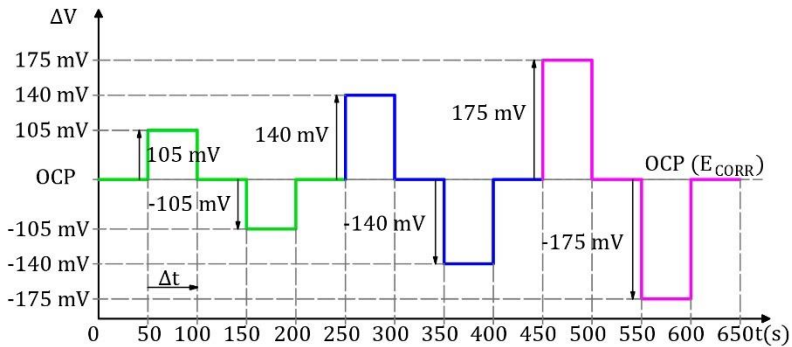


Figura 3. 23- Cambio del valor del tren de pulsos propuesto inicialmente. Elaboración propia.

3.3.3. Secuencia de pulsos completa

A raíz del cambio detallado en el apartado anterior, y la secuencia de pulsos completa que se describe en la Figura 3.21, la siguiente modificación que se decidió implementar fue la utilización de un tren de pulsos con 9 escalones de potencial

Esta estrategia también surge debido a la detección de problemas en la automatización de la medida. En muchas ocasiones, debido al ruido eléctrico o anomalías en el procesado (realizado automáticamente), era frecuente obtener puntos anómalos que conducían a resultados erróneos, tal y como se muestra las gráficas de la Figura 3.24.

Con la finalidad de evitar este tipo de errores, que, en principio, sin supervisión humana, no se pueden detectar, se modificó el procedimiento de medida aplicando una serie de 9 pulsos potencioestáticos como los descritos en la Figura 3.25, tanto positivos como negativos. El valor inicial del primer pulso fue de ± 35 mV, y el último de ± 310 mV [9 escalones con una diferencia de 35 mV entre cada uno]. El diferencial de tiempo establecido inicialmente de 50 segundos por pulso se mantuvo. La configuración final resultante se muestra en la Figura 3.25.

VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

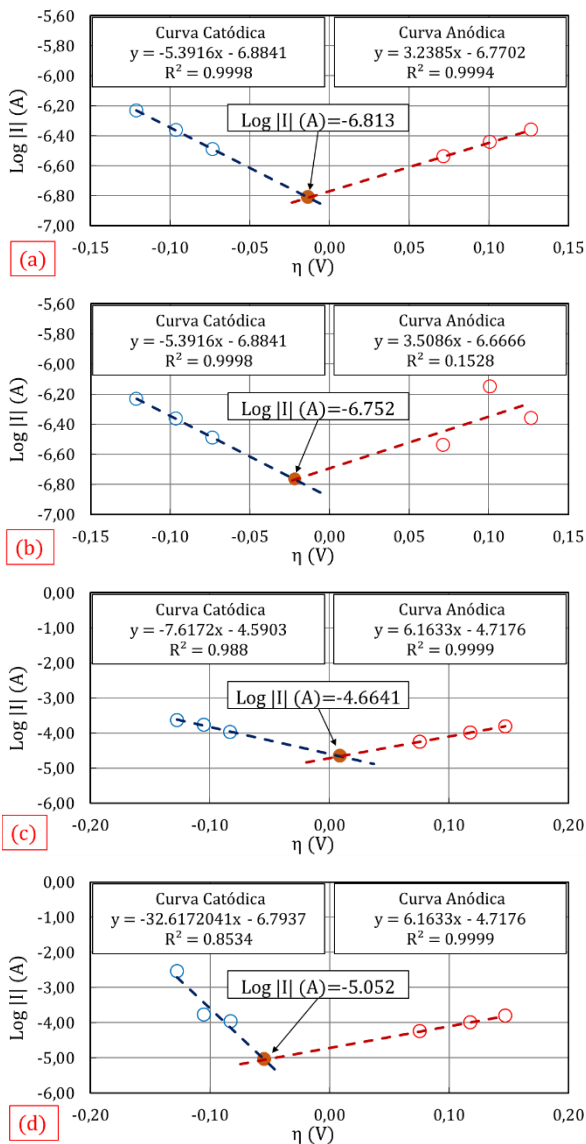


Figura 3. 24- Procesado de dos probetas: [a y b] con corrosión baja y [c y d] corrosión alta. Ejemplo con puntos anómalos y variación en el resultado de la intersección de ambas rectas. Elaboración propia.

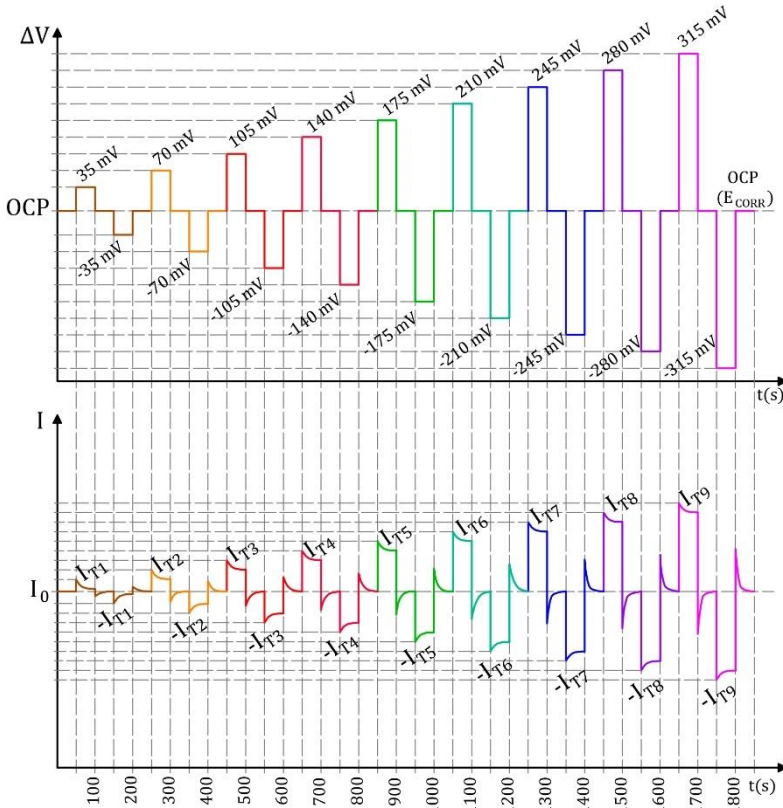


Figura 3. 25- Pulsos potenciostáticos con 9 escalones de potencial. Elaboración propia.

La construcción de las curvas de Extrapolación de Tafel con la respuesta obtenida a partir de este nuevo procedimiento de medida se muestra en la Figura 3.26. A diferencia del método original, esta aproximación permite construir toda la rama de polarización (anódica y catódica) y no únicamente los tramos rectos:

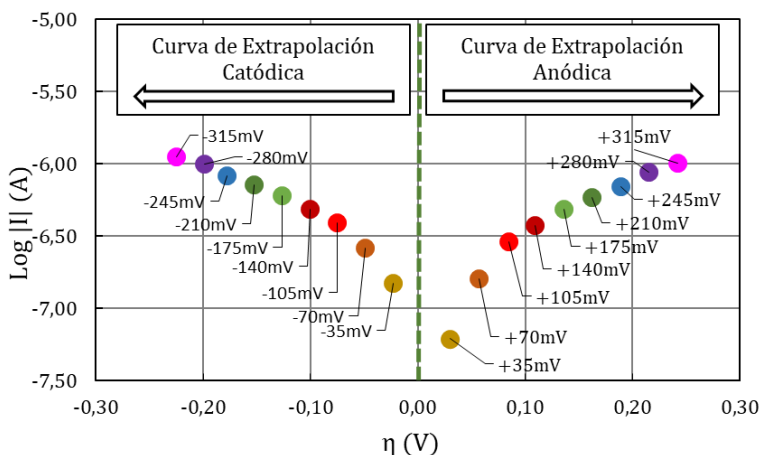


Figura 3. 26- Construcción de las curvas de Extrapolación de Tafel a partir de los 9 puntos obtenidos para las ramas anódica y catódica respectivamente. Elaboración propia.

De igual manera que el método original, la respuesta de cada uno de los escalones de potencial se procesa de modo individual, para obtener de esta forma un punto sobre el que construir las pendientes de Tafel (este proceso se realiza mediante la herramienta Solver-Excel y el ajuste por mínimos cuadrados). Una vez obtenidos estos puntos, la estructura de la hoja de procesado puede ser programada para descartar automáticamente los dos primeros pulsos (± 35 y ± 70 mV) ya que se demostró anteriormente que no son valores que entren en la zona recta de las pendientes de Tafel. El resto de los puntos (7 para la rama anódica y catódica respectivamente) son los que se utilizan para construir las pendientes en los tramos rectos, tal y como se muestra en la Figura 3.27.

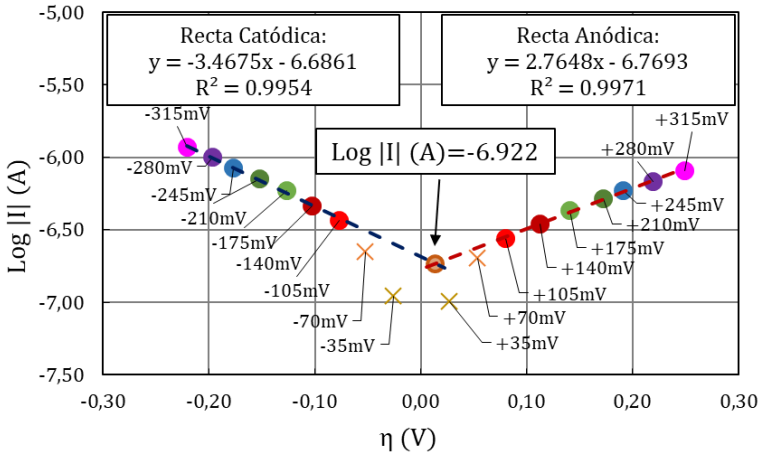


Figura 3. 27- Procesado de los puntos obtenidos descartando los dos primeros valores (pulsos de 35 y 70 mV). Elaboración propia.

Igual que ocurría anteriormente con 3 únicos puntos, es posible que se generen puntos anómalos en alguno de los procesados, en este caso, de los 14 nuevos pulsos (7 positivos y 7 negativos) que se tienen en cuenta para el cálculo de la intensidad de corrosión. Sin embargo, al tratar de construir una recta con más puntos (no únicamente 3) el procesado de la señal se pudo programar para descartar automáticamente aquellos puntos que se desviarán un porcentaje determinado de la recta inicial (en este caso, se consideró adecuado establecer un valor del 3% respecto a la recta inicial). Esta estrategia permite descartar automáticamente puntos anómalos y ajustar una recta con más precisión, y así obtener valores de I_{CORR} con mayor fiabilidad. En la Figura 3.28 se muestran varios ejemplos de procesado de datos automatizados.

VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

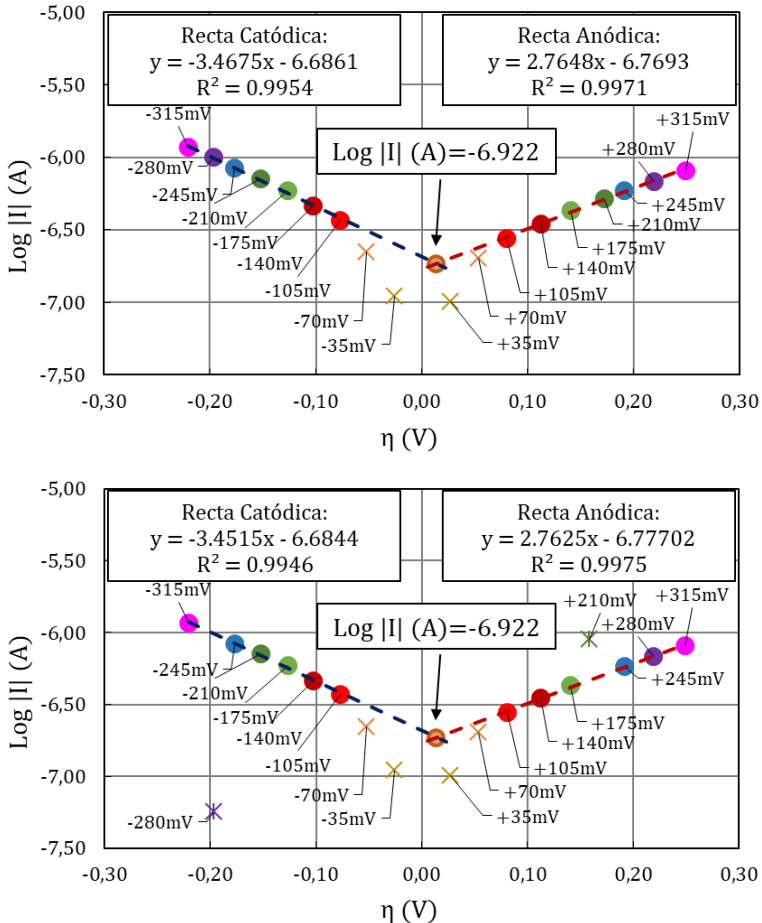


Figura 3. 28- Procesado autónomo del sistema PSV con descarte automático de puntos anómalos. Elaboración propia.

La R^2 de las cuatro pendientes construidas muestra valores por encima de 0,99, lo que demuestra el buen ajuste que realiza el sistema, incluso cuando aparecen puntos anómalos en la serie.

Sin embargo, esta nueva modificación propuesta va en contra de uno de los objetivos que se propusieron inicialmente cuando se

diseñó la técnica de voltimetría mediante escalones de potencial: ser una herramienta que permita obtener la medida de la I_{CORR} de manera rápida. En este caso, la propuesta conduce a multiplicar por 3 el tiempo de medida. Además, el procesado requiere de una mayor dedicación, ya que, aunque se automatiza parte del proceso (construcción de las rectas), cada uno de los puntos deben procesarse manualmente mediante los iterativos ajustes cuadráticos.

Pese a mejorar los resultados obtenidos previamente y aumentar la fiabilidad, la nueva propuesta requería implementar una última modificación que la simplificara debido a la complejidad en el procesado adquirida con el último cambio. En este caso, la solución surgió a través del análisis de la carga acumulada durante el proceso de medida.

3.3.4. Estudio de la carga

Los investigadores que desarrollaron el método de medida original se sirvieron de la carga acumulada para validar el circuito empleado y compararlo con el resto de los esquemas eléctricos que plantearon³⁵. Sin embargo, no analizaron la posibilidad de estudiar el valor de I_{CORR} a partir de este parámetro.

El estudio de la carga acumulada a partir de la respuesta del sistema (curvas corriente-tiempo) se obtiene según:

$$Q_n = \sum_{i=0}^n \left(\frac{I_{n-1} + I_n}{2} \right) \cdot (t_n + t_{n-1}) \quad 3.15$$

donde la carga [Q] se expresa en Culombios, la intensidad [I] en Amperios y el tiempo [t] en segundos. Gráficamente la Figura 3.29 muestra el escalón de pulsos aplicado para un ΔV_j (positivo y negativo), la intensidad de corriente que corresponde a la respuesta del sistema a la perturbación aplicada, y la carga transferida durante la aplicación del escalón de potencial empleado.

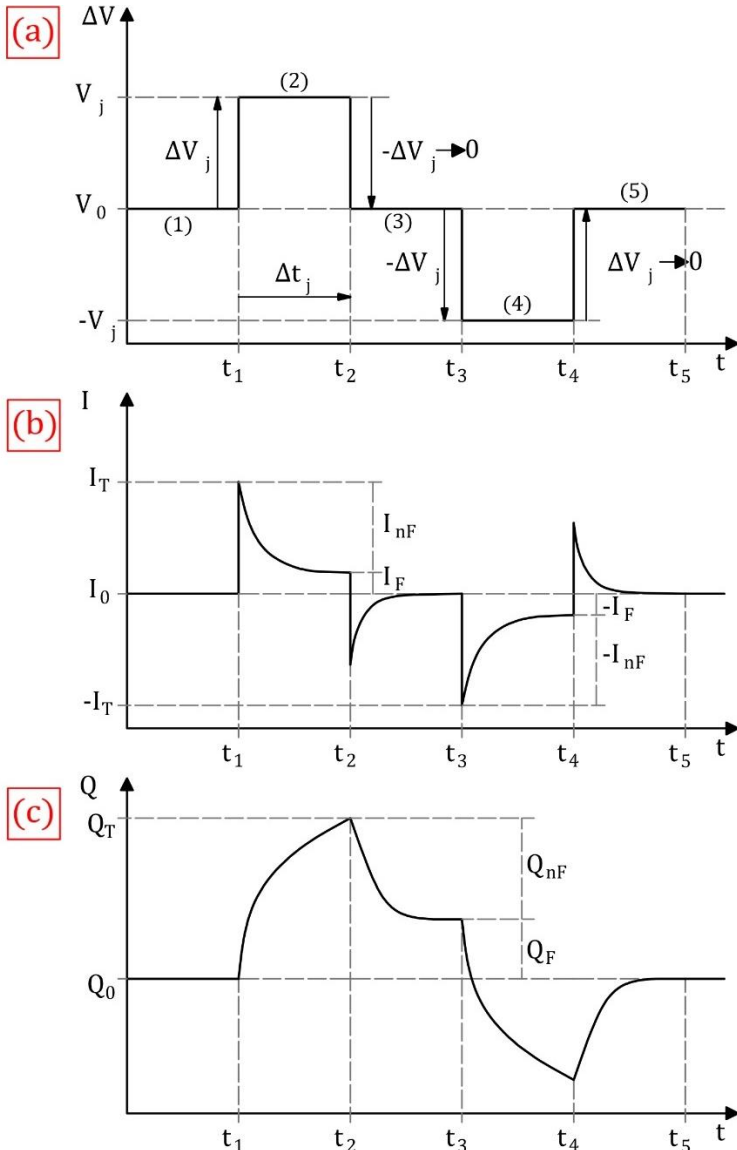


Figura 3. 29- Respuesta de un sistema a [a] un tren de pulsos potencióstáticos según: [b] intensidad-tiempo y [c] carga transferida-tiempo. Elaboración propia.

La Figura 3.29c permite apreciar gráficamente el valor de la carga total (Q_T), la carga no farádica (Q_{nF}) y la carga farádica (Q_F). En el Apartado 3.2.6 ya se demostró que la intensidad farádica es el valor utilizado para el cálculo de los puntos con los que construir las pendientes de Tafel. Por tanto, el valor de la carga farádica (Q_F) será el que se utilice para los cálculos que a continuación se detallan, ya que se cumple:

$$Q_F = \left(\frac{I_F}{\Delta t} \right) \quad 3.16$$

La demostración que indica el proceso para construir las pendientes de Tafel a partir de la carga acumulada se realizará sobre un único escalón potencioestático y la respuesta que ofrece la carga (Figura 3.30).

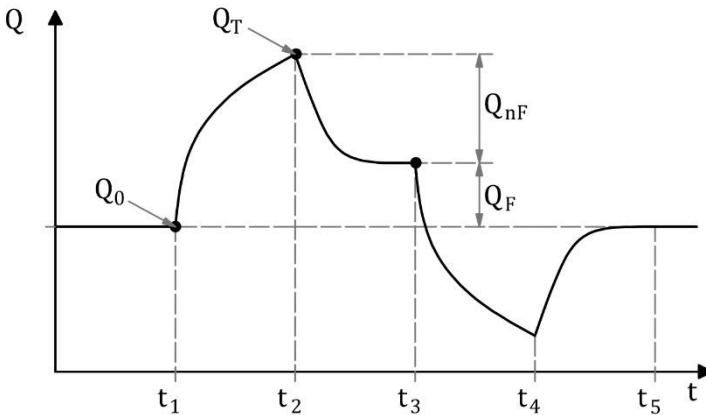


Figura 3.30- Carga acumulada para un primer pulso. Elaboración propia.

Gráficamente es muy sencillo obtener el valor de la carga farádica (Q_F) según:

$$Q_F = Q_T - Q_{nF} \quad 3.17$$

Sin embargo, la Ecuación 3.17 no tiene en cuenta que el valor de la carga antes del escalón de potencial (Q_0) no fuera cero debido a la

existencia de una corriente residual inicial. Esto provocaría una deriva lineal de la carga que conduciría a errores en el cálculo de los valores de la intensidad farádica. La corrección que debería tenerse en cuenta para el cálculo de la carga farádica corregida (Q_{Fc}) sería:

$$Q_{Fc} = Q_T - Q_0 - Q_{nF} = Q_T - Q_0 - (Q_T - Q_F) \quad 3.18$$

En el primer pulso el valor de la carga inicial es relativamente bajo, sin embargo, para el pulso posterior, como el que se muestra en la Figura 3.31, ya no se puede considerar despreciable debido a que corresponde al valor de la carga farádica del escalón de potencial anterior. Si no se realiza la corrección descrita en la Ecuación 3.18, los cálculos y valores obtenidos posteriormente no serían correctos.

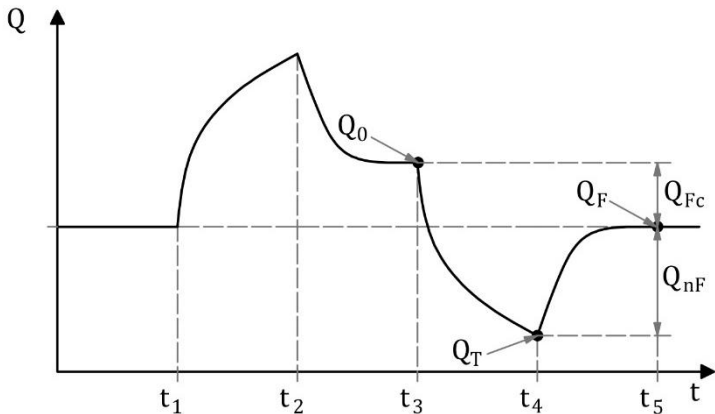


Figura 3. 31- Carga acumulada para un pulso posterior. Elaboración propia.

Con el valor de la carga farádica corregido, y a partir de la Ecuación 3.18., es posible calcular la intensidad farádica:

$$I_F = \left(\frac{Q_F}{\Delta t} \right) \quad 3.19$$

El logaritmo del valor absoluto de la intensidad farádica obtenida permitirá situar cada uno de los puntos que se obtengan respecto al escalón de potencial aplicado en la gráfica, y, de este modo, construir las ramas anódicas y catódicas de Tafel.

Sin embargo, todavía falta por calcular el sobrepotencial que corresponde a cada uno de los puntos obtenidos mediante el procesado anterior. Sin este dato los puntos no se podrían introducir en las curvas de Extrapolación de Tafel. En el Apartado 3.2.6 ya se indicó que no se puede asumir que el sobrepotencial aplicado (η) es el valor del pulso aplicado, sino que se debe hacer una corrección previa debido a la resistencia óhmica del sistema. La ecuación que permite corregir este valor ya se presentó en dicho apartado y es:

$$\eta = \Delta V - (I_F \cdot R_{S3}) = \Delta V - \left(\frac{Q_F}{\Delta t} \cdot R_{S3} \right) \quad 3.20$$

donde ΔV es el valor del escalón o pulso aplicado. La intensidad farádica ya se había calculado previamente I_F y la resistencia eléctrica del hormigón en el estado cuasi estacionario (R_{S3}) es un valor que en este caso se desconoce, ya que no se realiza un ajuste para conocer el valor de cada uno de los parámetros del circuito. Sin embargo, se trata de un parámetro que se podría obtener mediante técnicas complementarias como la espectroscopía de impedancia. En el Apartado 3.3.5 se profundizará en el cálculo de la R_S del sistema con este nuevo método de procesado propuesto. Sin embargo, antes de continuar, ya es posible presentar gráficamente las modificaciones propuestas, tanto el nuevo tren de pulsos diseñado, como las respuestas del sistema en forma intensidad-tiempo y carga acumulada-tiempo [Figura 3.32].

Como se demostró en apartados anteriores, los dos primeros puntos que surgen de los escalones de potencial (± 35 y ± 70 mV) no siempre se encuentran en la zona lineal de las ramas anódicas de Tafel, por lo que no se utilizan para construir las pendientes. Por otro lado, los puntos anómalos que puedan surgir durante el procesado se pueden eliminar mediante la programación en Excel. En la Figura 3.33 se muestran algunos ejemplos de la construcción de las pendientes de Tafel a partir de este sistema.

VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

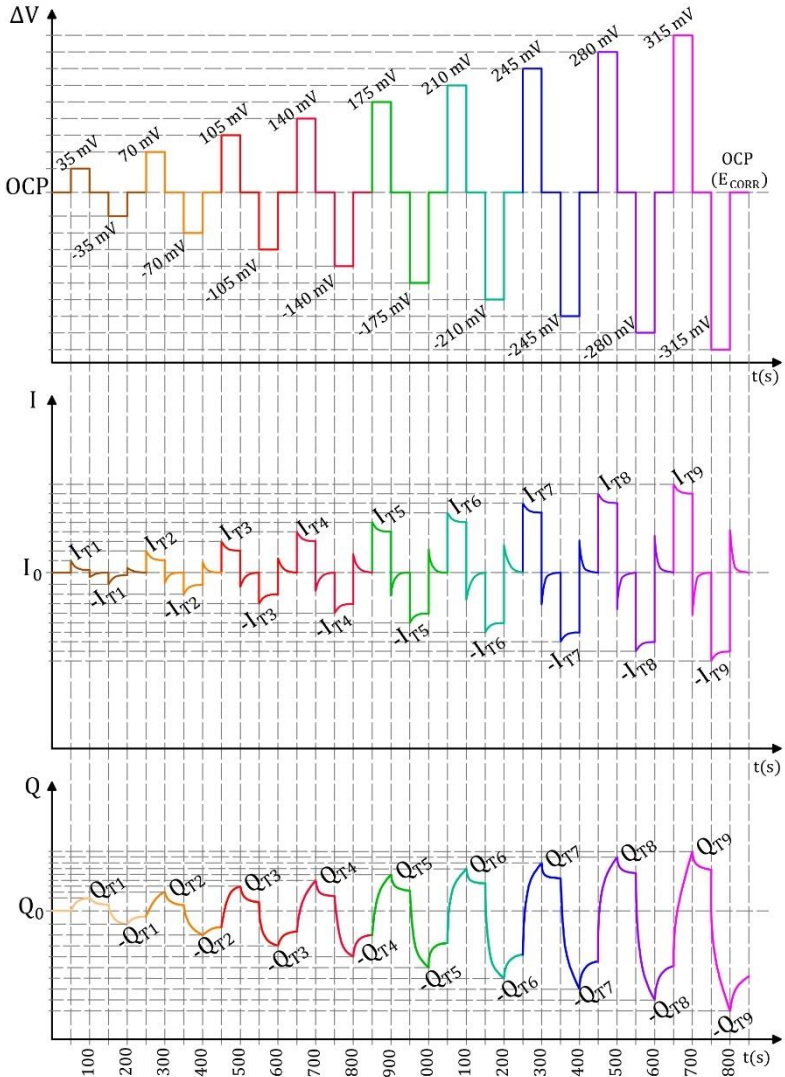


Figura 3. 32- Respuesta de la intensidad y la carga acumulada a partir de la perturbación en forma de tren de pulsos potencioestáticos propuesto. Elaboración propia.

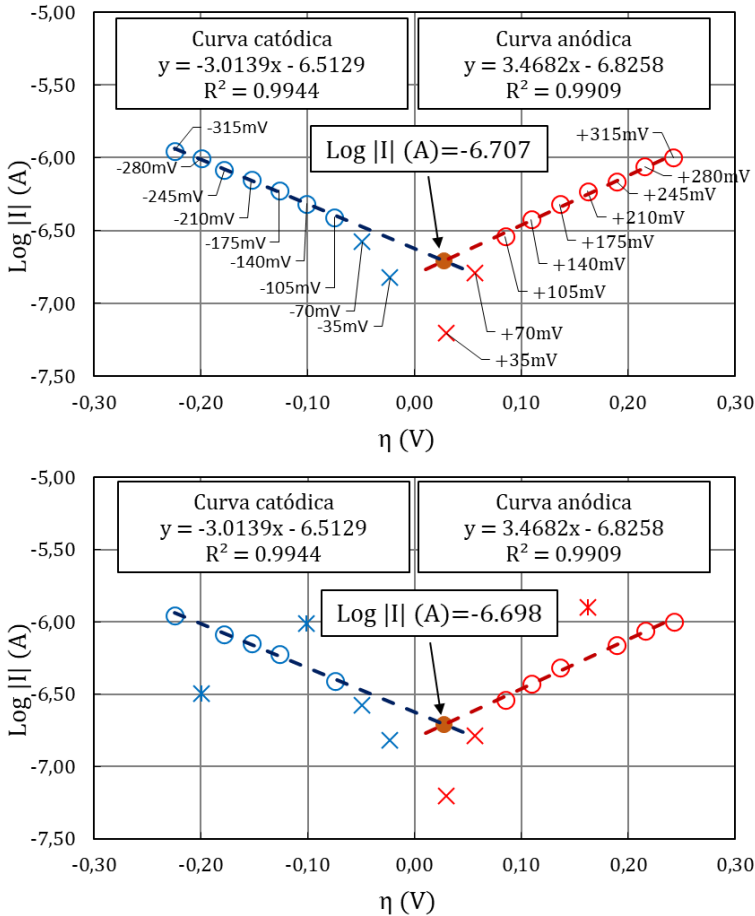


Figura 3. 33- Ejemplos de procesamiento y construcción de las pendientes de Tafel a partir del estudio de la carga acumulada frente a una perturbación de tipo "Tren de Pulsos Potenciostáticos". Elaboración propia.

A diferencia de la técnica original, utilizar más de tres puntos permite ajustarse mejor a las rectas de Tafel y poder descartar de manera automática los puntos anómalos. Con tres únicos puntos, la presencia de un dato anómalo únicamente permite construir la recta con dos puntos, lo que implica un margen de error importante y que requiere la supervisión humana durante el procesamiento.

Con todos estos cambios se ha conseguido generar un tren de pulsos que requiere un mayor tiempo de medida, pero un procesado mucho más simple, sencillo y con mayor fiabilidad. Este procesado permite su automatización mediante hojas Excel con operaciones sencillas, evitando errores derivados de utilizar ajustes por mínimos cuadrados con el comando Solver-Excel. Sin embargo, una limitación de este método es la ausencia de información sobre los distintos parámetros que configuran el circuito eléctrico utilizado [R_{s1} , R_{s2} , R_{s3} , R_p , C_{dl1} , C_{dl2} y C_{dl3}]. Para poder conocer estos parámetros sí que se deberá recurrir al ajuste por mínimos cuadrados con las ecuaciones que se detallan a continuación:

$$Q_{nF,1,i} = \left(Q_{nF,1,0} \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}}} \right) + \left(C_{dl1} \cdot \Delta V_T \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}}} \right) \quad 3.21$$

$$Q_{nF,2,i} = \left(Q_{nF,2,0} \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{s2} \cdot C_{dl2}}} \right) + \left(C_{dl2} \cdot \Delta V_T \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{s2} \cdot C_{dl2}}} \right) \quad 3.22$$

$$Q_{nF,3,i} = \left(Q_{nF,3,0} \cdot e^{-\frac{(t_i-t_0)}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \cdot \frac{1+\frac{R_{s3}}{R_p}}{R_{s3} \cdot C_{dl3}}} \right) + \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{1 + \frac{R_{s3}}{R_p}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{(t_i-t_0)}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \cdot \frac{1+\frac{R_{s3}}{R_p}}{R_{s3} \cdot C_{dl3}}} \right) \quad 3.23$$

$$Q_{F,3} = Q_{nF,3,0} + \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot (t_i - t_0)}{R_{s3} + R_p} \right) + \left(\frac{Q_{nF0,3} \cdot R_{s3}}{R_{s3} + R_p} \cdot \left(1 - e^{-\frac{(t_i-t_0)}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \cdot \frac{1+\frac{R_{s3}}{R_p}}{R_{s3} \cdot C_{dl3}}} \right) \right) + \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot R_{s3} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right)^2} \cdot \left(e^{-\frac{(t_i-t_0)}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \cdot \frac{1+\frac{R_{s3}}{R_p}}{R_{s3} \cdot C_{dl3}}} - 1 \right) \right) \quad 3.24$$

El desarrollo matemático que modeliza la respuesta de un pulso potencioestático a través del estudio de la carga para el circuito propuesto en el Apartado 3.3.1 y que conduce a las Ecuaciones 3.21-3.24 se recoge en el Anexo 1 de este trabajo.

Gracias a las ecuaciones presentadas anteriormente es posible conocer los parámetros que componen el circuito propuesto, lo que puede ser de gran utilidad para comprender mejor el proceso al que se ve sometido un sistema o analizar determinados componentes. Uno de los parámetros que se citó anteriormente y que era necesario para el cálculo del sobrepotencial real aplicado en cada pulso es la resistencia eléctrica del sistema (R_s). Como se demostró en el Apartado 3.2.6, el valor de la resistencia óhmica del sistema para el instante cuasi estacionario corresponde al valor de la resistencia R_{s3} (Ecuación 3.25).

$$R_s = \frac{1}{\frac{1}{R_{s3}}} \rightarrow R_s = R_{s3} \quad 3.25$$

Por tanto, al conocer ahora sí el valor de cada una de las resistencias del sistema, obtenidas mediante el ajuste por mínimos cuadrados, es posible calcular la resistencia eléctrica total. Este hecho permitiría no tener que utilizar técnicas complementarias como la Espectroscopía de Impedancia (EIS) para el cálculo de R_s . Sin embargo, un detalle que se pudo apreciar en los trabajos de laboratorio es el tiempo necesario para procesar mediante ajuste todo el tren de pulsos, corregido a través del procesado con la carga acumulada. Por tanto, la última de las modificaciones que se planteó para el nuevo método de medida fue la simplificación del cálculo de la resistencia eléctrica (R_s) para agilizar el procesado en la medida de la intensidad de corrosión (I_{CORR}).

3.3.5. Cálculo de la caída óhmica

La caída óhmica existente en el estudio de un sistema puede llevarse a cabo mediante métodos de corriente continua o alterna.

La técnica de medida utilizada como referencia es la Espectroscopía de Impedancia [EIS]^{520,521}. Este método se sirve del estudio de una perturbación mediante corriente alterna a altas frecuencias (10⁵ Hz) (ver Apartado 1.8.2), es decir, a tiempos de medida de la intensidad muy cortos. Este primer condicionante puede modificar el valor obtenido si se compara con técnicas de corriente continua. A las intensidades empleadas en el método EIS (periodos de tiempo muy cortos) los condensadores del circuito (en este caso, el propuesto en el Apartado 3.3.1) no se encuentran cargados, por lo que la resistencia neta en ese instante corresponde a un valor promedio de las 3 resistencias R_s según:

$$R_s = \frac{1}{\frac{1}{R_{s1}} + \frac{1}{R_{s2}} + \frac{1}{R_{s3}}} \quad 3.26$$

Sin embargo, si se emplean frecuencias muy bajas en este mismo método, o se utiliza una técnica de medida que se sirve de corriente continua, como la técnica propuesta en este capítulo, el sistema varía. En este caso el sistema alcanza un estado cuasi estacionario, donde los condensadores se cargan completamente y la corriente circula casi únicamente a través de la rama farádica ($R_{s3} + R_p$). Estas condiciones se describen gráficamente en la Figura 3.34.

En el instante inicial (Figura 3.34a) los condensadores se han representado como un interruptor cerrado (*), permitiendo el paso de corriente por las tres ramas no farádicas. Sin embargo, en el estado cuasi estacionario (Figura 3.34b), tras una perturbación (en este caso el escalón de potencial aplicado), los condensadores se encuentran totalmente cargados, adoptando el comportamiento de un interruptor abierto (*) y que limita el paso de corriente únicamente a través de la rama farádica. En estas condiciones, el valor de R_{s3} corresponde al valor de la resistencia que condiciona la caída óhmica del sistema analizado (procedimiento ya descrito en el Apartado 3.2.6).

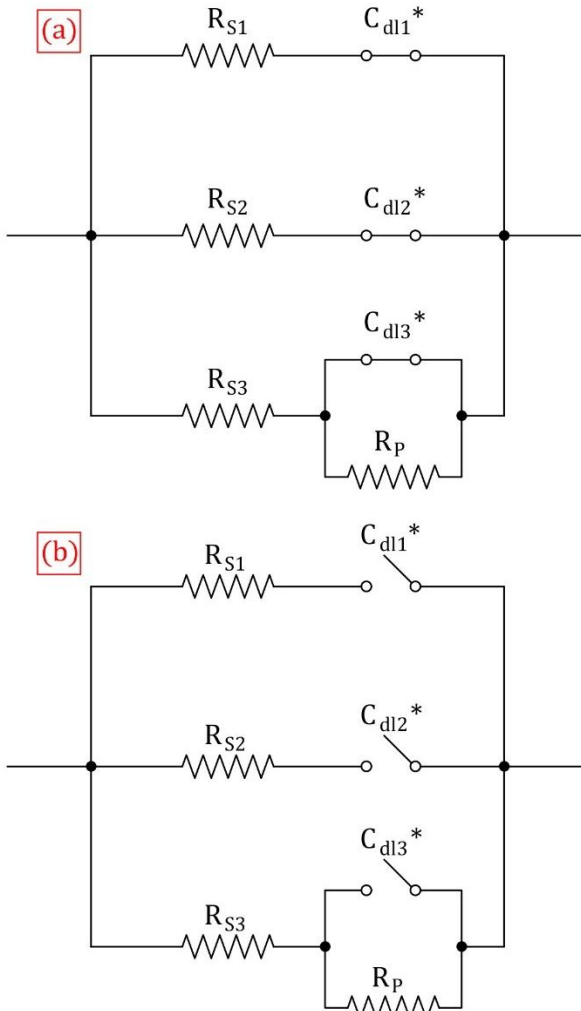


Figura 3. 34- Circuito propuesto [a] en el instante inicial y [b] en el instante final [cuando se alcanza el estado cuasi estacionario]. Elaboración propia.

Este hecho muestra que no es correcta la metodología que se emplea normalmente para el análisis de circuitos equivalentes mediante corriente alterna, donde se asume que el valor de la

resistencia óhmica (R_s) corresponde a la inversa del sumatorio de las resistencias del circuito [Ecuación 3.26].

La demostración de esta diferencia se realizó mediante el estudio de la caída óhmica (R_s) de diferentes probetas empleando la técnica de EIS y el método de cálculo de la R_s que emplea el método de voltametría mediante escalones de potencial descrito en este capítulo. Este análisis se realizó sobre probetas cilíndricas ($\varnothing 5$ cm y altura 10 cm) con una armadura (B500SD $\varnothing 1$ cm y altura 10 cm) embebida, tal y como se muestra en la Figura 3.35.

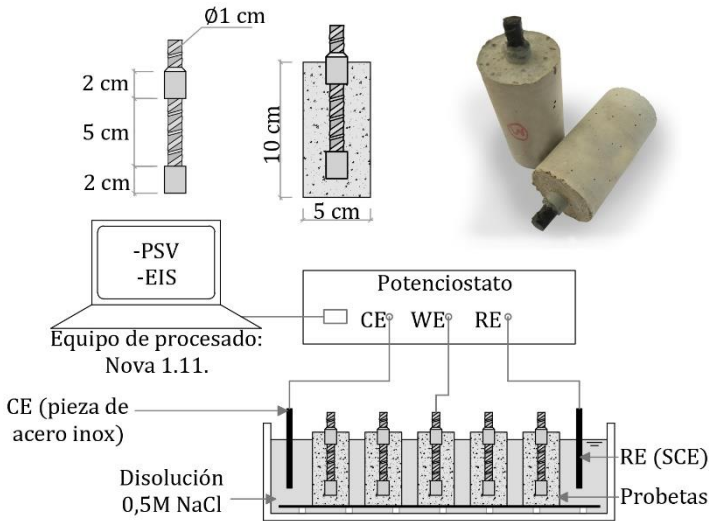


Figura 3. 35- Descripción de las probetas utilizadas, esquema de ensayo e imágenes de las medidas realizadas. Elaboración propia.

Estas muestras fueron fabricadas con los cinco hormigones presentados en el Capítulo 2 (C30, C40, C50, C90 y C150) y tras su curado [28 días en cámara $20\pm 2^\circ\text{C}$ y H.R.>90%] fueron sumergidas en una disolución **0,5M NaCl**. Durante más de un año las muestras fueron analizadas periódicamente mediante las dos técnicas citadas anteriormente. En primer lugar, se aplicó la técnica de voltametría (en este caso el método original de 3 pulsos) y a los cinco minutos de finalizar esta primera medida se aplicó el método EIS con un barrido entre frecuencias de 100 Hz a 1 MHz. El valor efectivo de la tensión aplicada fue de 10 mV. Ambas medidas se realizaron con una configuración de celda a tres electrodos: el electrodo de trabajo lo componían cada una de las armaduras analizadas, como electrodo auxiliar se utilizó una pieza de acero inoxidable parcialmente sumergida en la disolución y como referencia se empleó un electrodo SCE en contacto con la disolución (Figura 3.35). La Figura 3.36 recoge la regresión entre los valores obtenidos con ambos métodos utilizados.

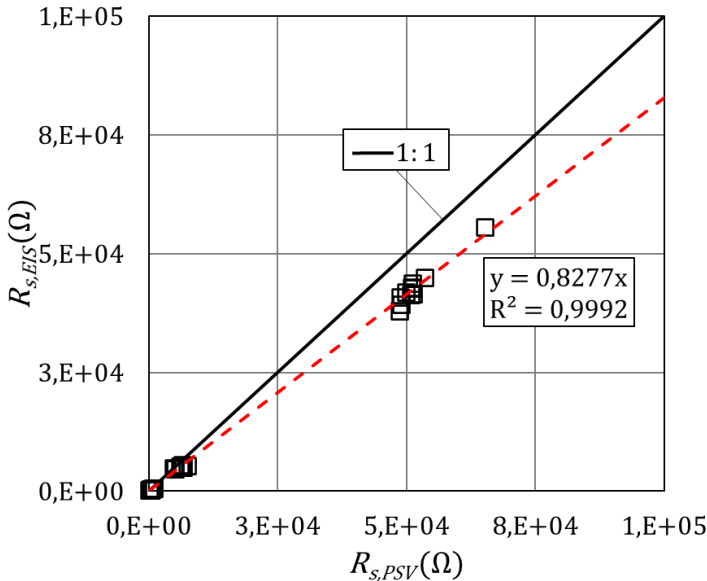


Figura 3.36- Validación del estudio mediante comparativa de los valores de R_s mediante EIS y PSV. Elaboración propia.

El valor del coeficiente R^2 de regresión está por encima de 0,99 lo que indica una buena correlación entre ambos métodos de medida. Sin embargo, la pendiente de la recta ajustada es de 0,83, lo que denota una minoración de un 17% del valor de R_s cuando es calculado mediante EIS. El porcentaje, pese a no ser relativamente bajo, no ha impedido la utilización del método de EIS para el cálculo de R_s . Debido a esto, la propuesta para calcular de manera rápida, sencilla y sin necesidad de procesado de la caída óhmica se basó en el estudio de la corriente en el instante inicial de la perturbación, de la misma manera que lo considera la técnica de espectroscopía de impedancia, pero en este caso, mediante corriente continua.

Para poder llevar a cabo esta tarea se diseñó un tren de pulsos de muy corta duración, como el que se muestra en la Figura 3.37, junto con la respuesta [intensidad-tiempo] que ofrece el sistema frente a la perturbación propuesta.

El patrón de pulsos diseñado se compone de dos pulsos de 1 segundo de duración cada uno y con un valor de $\Delta V = \pm 35$ mV. La selección de un valor tan bajo para llevar a cabo el desplazamiento del sistema de su estado de equilibrio se debe a la escasa polarización que puede suponer y el bajo riesgo que se corre con la posible alteración de las medidas que se realicen posteriormente. La respuesta del sistema se corresponde a la descrita en Figura 3.37b, y que posee la misma morfología que las presentadas en el método PSV. Sin embargo, la escasa duración del pulso [1 segundo] impide al sistema alcanzar el estado cuasi estacionario. Este hecho no supone un inconveniente ya que el análisis en este caso, y como se adelantó anteriormente, se centrará en el instante inicial del pulso y no en el final. Además, con el objetivo de recopilar información precisa en el primer instante tras la perturbación aplicada, la toma de datos de cada medida se realizó cada $5 \cdot 10^{-3}$ segundos [normalmente se toma cada 0,5 segundos].

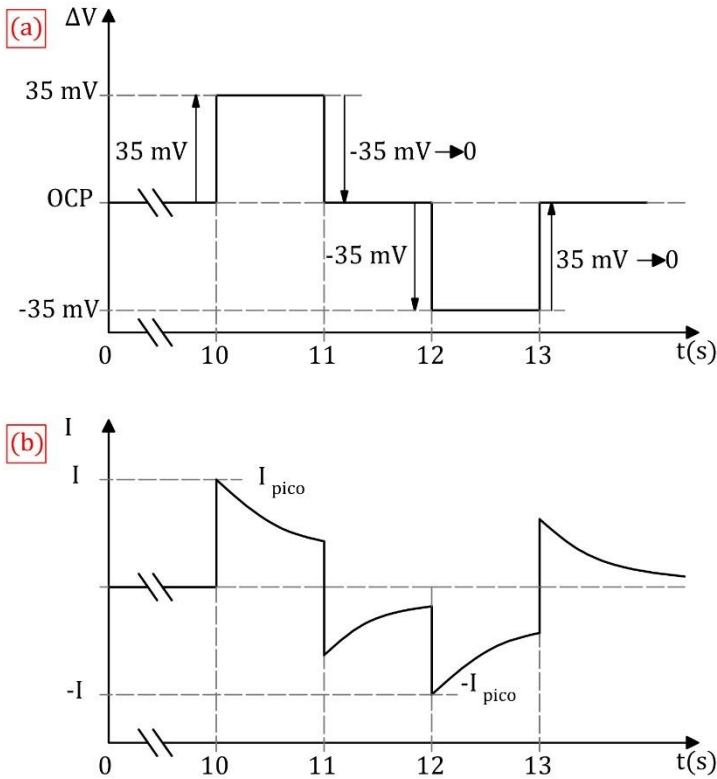


Figura 3.37- Representación de (a) el patrón de los escalones de potencial empleados y (b) respuesta intensidad-tiempo. Elaboración propia.

Otro de los detalles que se debe tener en cuenta en este procedimiento de cálculo de R_s mediante el paso de corriente en el instante inicial es que el valor de I_{pico} obtenido no se corresponde realmente al valor de I_0 ya que en toda medición siempre existirá un diferencial de tiempo que impida obtener el valor en el mismo instante $t = 0$. Por tanto, y debido a que la respuesta de la intensidad en función del tiempo cuando se aplica el pulso se asemeja a una función polinómica, el valor de la corriente en el instante $t = 0$ se puede calcular mediante el ajuste a una ecuación

polinómica de grado n . El grado de esta ecuación depende de la precisión que se desee conseguir. Derivado de los trabajos en laboratorio se pudo comprobar que una ecuación de grado 6 se puede programar en Excel de manera sencilla y mejora la respuesta de ecuaciones de segundo y tercer grado ($R^2= 0,9999$). Por tanto, resolviendo esta ecuación que se muestra gráficamente en la Figura 3.38, es posible obtener un valor de I_0 con gran precisión, tanto en el pulso positivo como negativo. Este método de cálculo permite evitar realizar un ajuste iterativo por mínimos cuadrados mediante la herramienta Solver-Excel, más laborioso y con el riesgo de cometer errores de procesado que impidan alcanzar un valor fiable de la caída óhmica del sistema.

En las gráficas de la Figura 3.38. se ha resaltado el valor de la función en el origen, y que corresponde a la corriente en el instante inicial (I_0). El promedio de ambos valores se utiliza posteriormente para el cálculo de la resistencia eléctrica a partir del valor del incremento de potencial aplicado ($\Delta V= 35$ mV).

$$R_s = \frac{\Delta V}{I_0} = \frac{35}{\frac{I_{0(35)} + I_{0(-35)}}{2}} \quad 3.27$$

Este ajuste descrito (ecuación de sexto grado) se pudo automatizar en Excel mediante la función “estimación.lineal”, que permite el ajuste de funciones polinómicas. De esta forma, y sin emplear métodos basados en mínimos cuadrados, el procesado de la señal, y posterior obtención de la caída óhmica, se pudo realizar de manera autónoma.

Además, debe considerarse que este cálculo podría llevarse a cabo considerando un único pulso, pero para conseguir reducir el margen de error, se implementaron dos escalones opuestos. Asimismo, la utilización de dos pulsos con distinto signo facilita el retorno del sistema a su estado de equilibrio.

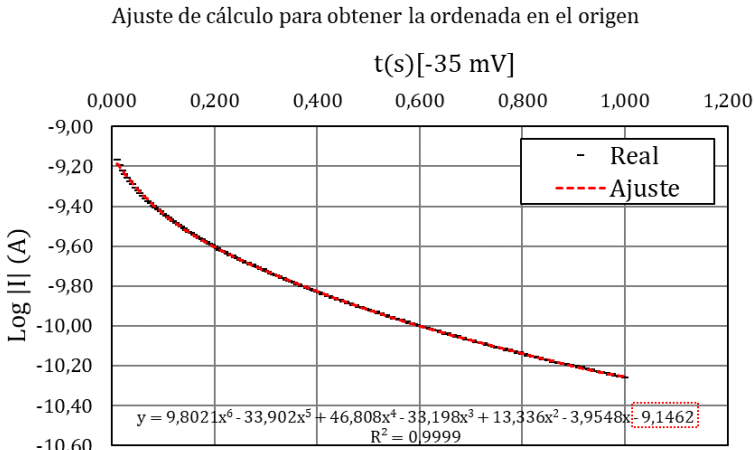
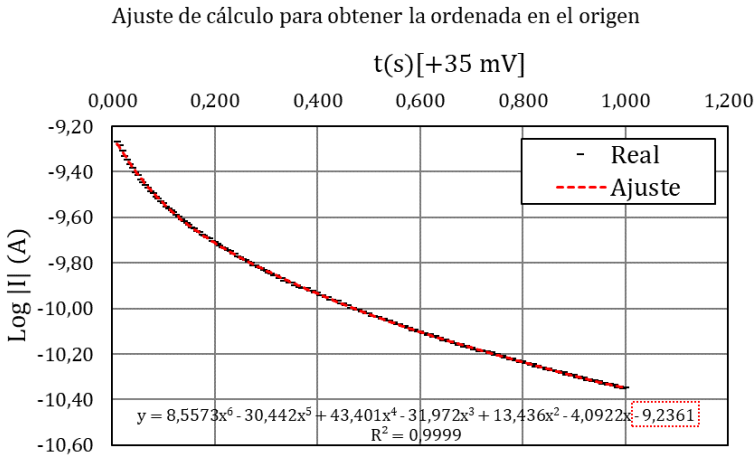


Figura 3. 38- Ejemplo de respuesta de un sistema tras los pulsos de 1 segundo con los incrementos de potencial de 35 y -35mV. Elaboración propia.

Otra de las alternativas a este procedimiento podría haber sido tomar directamente el valor de I_0 en las gráficas y evitar emplear funciones polinómicas para calcular R_s . La razón para no asumir I_0 como I_{pico} , aparte del error que se podría cometer, obedece a la dispersión que se genera en los análisis sobre los hormigones que

incluyen fibras metálicas (por ejemplo, el hormigón C150 presentado en este trabajo). En la Figura 3.39 se comparan dos estudios de la caída óhmica mediante la técnica descrita en dos muestras con una armadura embebida, en este caso, una fabricada con un hormigón convencional (C40) y otra fabricada con el hormigón C150.

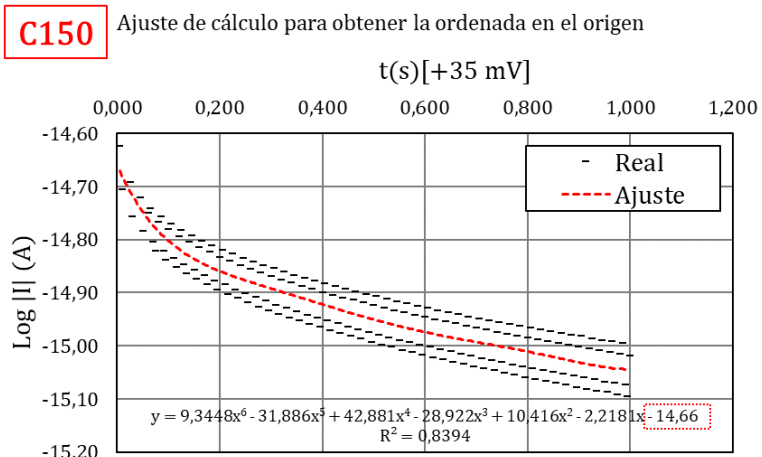
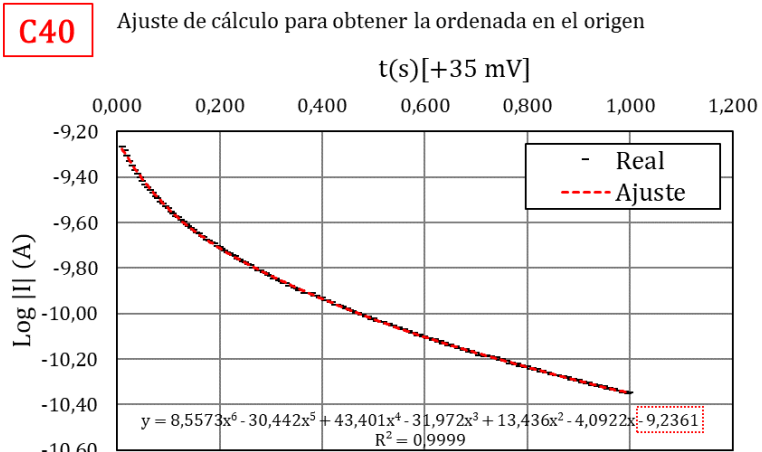


Figura 3. 39- Pulsos de corta duración sobre armaduras embebidas en hormigón convencional (C40) y en hormigón C150 (con fibras metálicas). Elaboración propia.

El estudio sobre el hormigón con mejor calidad muestra que la toma de datos presenta un amplio rango de oscilación con un acoplamiento sinusoidal [como consecuencia de las bajas corrientes que se generan, la sensibilidad del equipo de medida y el ruido eléctrico existente]. En el caso de asumir I_{pico} como la I_0 el error asumido, sobre todo en hormigones de ultra alta resistencia, sería importante.

En el caso del análisis sobre muestras fabricadas con hormigón de ultra alta resistencia (C150), el R^2 presenta un valor más bajo debido a la oscilación y acoplamiento sinusoidal existente de la propia medida. Sin embargo, para validar que el método propuesto favorecía el cálculo de la caída óhmica de una manera sencilla y rápida se realizó un ejercicio de validación. Este estudio se realizó sobre el mismo grupo de probetas utilizadas para el análisis comparativo del cálculo de R_s mediante EIS y PSV. Se trataba de probetas cilíndricas (Ø5 cm y altura 10 cm) con una armadura embebida en su eje central (B500SD Ø1 cm y altura 10 cm) y que se definen en la Figura 3.40. Estas probetas fueron fabricadas con los cinco hormigones presentados en el Capítulo 2 (C30, C40, C50, C90 y C150). Tras su curado estas muestras fueron sumergidas durante casi un año en una disolución con cloruros para generar la aparición de procesos de corrosión. Periódicamente se realizó un estudio de la caída óhmica de cada muestra mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia (barrido entre frecuencias de 100 Hz y 1 MHz) ($R_{s,EIS}$) y el método propuesto con micro pulsos ($R_{s,PSV-CA}$). Ambas medidas se realizaron con un Autolab PGSTAT 100 y como software de procesado se utilizó el programa Nova 1.11. La celda de medida para ambos casos estuvo configurada por un electrodo de referencia (SCE), un electrodo auxiliar formado por una pieza de acero inoxidable y como electrodo de trabajo cada una de las probetas. Los tres elementos estaban sumergidos en una disolución $0,5M NaCl$. La regresión entre los resultados obtenidos por EIS y por el método definido anteriormente se muestra en la Figura 3.41.

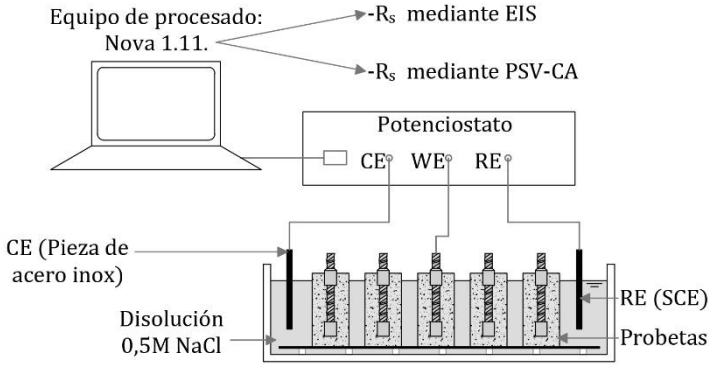


Figura 3. 40- Medida de $R_{s,PSV-CA}$ y $R_{s,EIS}$ sobre probetas fabricadas con distintos tipos de hormigón. Elaboración propia.

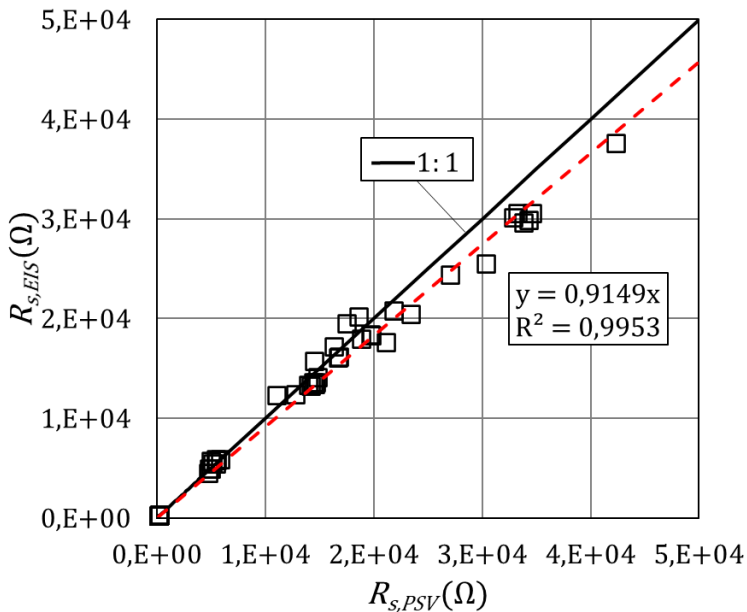


Figura 3. 41- Regresión entre la resistencia eléctrica del hormigón calculada mediante la técnica de pulsos potencióstáticos ($R_{s,PSV-CA}$) y la técnica de espectroscopía de impedancia ($R_{s,EIS}$). Elaboración propia.

La comparativa entre ambos métodos de estudio de la caída óhmica [Figura 3.41] mostró la precisión de la técnica propuesta (R^2 por encima de 0,99). De acuerdo con la pendiente de la línea de regresión, el procedimiento propuesto tiende a sobreestimar la resistencia eléctrica menos de un 8%. Teniendo en cuenta que el cálculo de R_s mediante el método EIS sobreestimaba en un 18% el método más preciso (mediante procesado de pulsos), la diferencia entre la técnica de referencia y el método propuesto es inferior al 9%. Esta desviación entre ambos métodos de cálculo de la caída óhmica puede ser considerada aceptable.

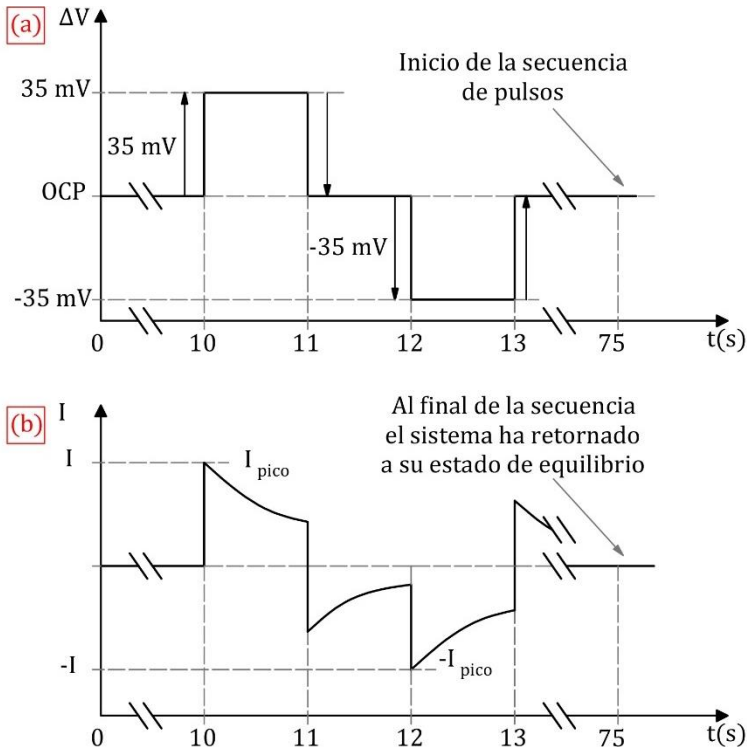


Figura 3. 42- Patrón de la secuencia propuesta (a) para el cálculo de R_s mediante pulsos de corta duración y (b) respuesta tipo obtenida. Elaboración propia.

De este modo, se definió un procedimiento acelerado basado en el método de voltametría de escalones de potencial para el cálculo de R_s de manera autónoma y sin requerir de ningún procesado. Para poder llevarlo a cabo, se generó un patrón de pulsos como el que se describe en la Figura 3.42. Se trata de una perturbación previa al tren de 9 escalones de potencial compuesto de un primer tramo de 10 segundos para que el sistema y el equipo de medida se equilibren, y, posteriormente, el escalón de ± 35 mV con un diferencial de tiempo de un segundo. Al finalizar los dos pulsos se permitió al sistema recuperar el equilibrio inicial con un periodo de 60 segundos más libres de perturbación. La experiencia en laboratorio ha demostrado que con menos de 10 segundos sería posible alcanzar el equilibrio, sin embargo, se amplió esta etapa con un margen de seguridad importante. Al finalizar este procedimiento se iniciaría el patrón de pulsos de 9 escalones de potencial para el cálculo de I_{CORR} mediante el estudio de la carga acumulada, sin necesidad de procesado ni ajuste por mínimos cuadrados, facilitando su automatización y eliminando la necesidad de supervisión humana para comprobar el correcto procesado de los datos analizados.

3.3.1. Resumen

A partir de las mejoras planteadas en los apartados anteriores se propone un nuevo procedimiento de medida denominado **"Voltametría mediante escalones de potencial y análisis de la carga acumulada (PSV-CA)"**. Los rasgos que lo diferencian del método original se pueden resumir en:

- utilización de un circuito equivalente con la introducción de una nueva rama no farádica para la mejora en la representación de los desplazamientos de iones que se producen durante la medida.
- modificación del patrón de escalones de potencial original. El sistema PSV original utilizaba tres escalones de 70, 105 y 140 mV con signo positivo y negativo. Una vez se detectó que el pulso de ± 70 mV podría no encontrarse en el tramo recto de

las ramas anódicas y catódicas de Tafel, se decidió modificar el valor de los escalones a ± 105 , ± 140 y ± 175 mV. Sin embargo, en modificaciones posteriores se decidió ampliar el tren de pulsos a 9 escalones que permitieran obtener un mayor número de puntos para construir las curvas de Extrapolación de Tafel de una manera mucho más completa. Los valores del tren de pulsos propuesto fueron de 35, 70, 105, 140, 175, 210, 245, 280 y 315 mV. Esta estrategia conduce a una medida de la corrosión que consume el triple de tiempo que el sistema original, pero que, tal y como se demostró en este capítulo, permite incrementar la fiabilidad de la medida;

- procesado de la medida mediante el estudio de la carga acumulada en vez del estudio de la respuesta de la intensidad. Este hecho permite sustituir el procesado mediante ajustes por mínimos cuadrados por un análisis basado en operaciones sencillas, más simple y con menos posibilidad de error. De esta forma, se favorece de nuevo un aumento de la fiabilidad del método para su procesado de manera autónoma, clave para sistemas de medida autónomos;
- implementación de dos pulsos cortos al inicio de la medida, de valor ± 35 mV para el cálculo de R_s . Este sistema permite obtener la resistencia eléctrica del sistema de manera fiable con una sobreestimación del parámetro inferior al 9% respecto al cálculo mediante ajuste, y una mayor precisión que la técnica de referencia EIS. Además, debido a que el método propuesto emplea una morfología similar a la técnica original, permite ser implementado con relativa sencillez en el sistema de monitorización remoto y autónomo de estructuras ya existente.

La Figura 3.43 recoge un resumen gráfico de todos los cambios que conlleva respecto al método original, la nueva técnica de medida "Voltametría mediante escalones de potencial -Análisis de la carga acumulada: PSV-CA".

VOLTAMETRÍA MEDIANTE ESCALONES DE POTENCIAL: ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

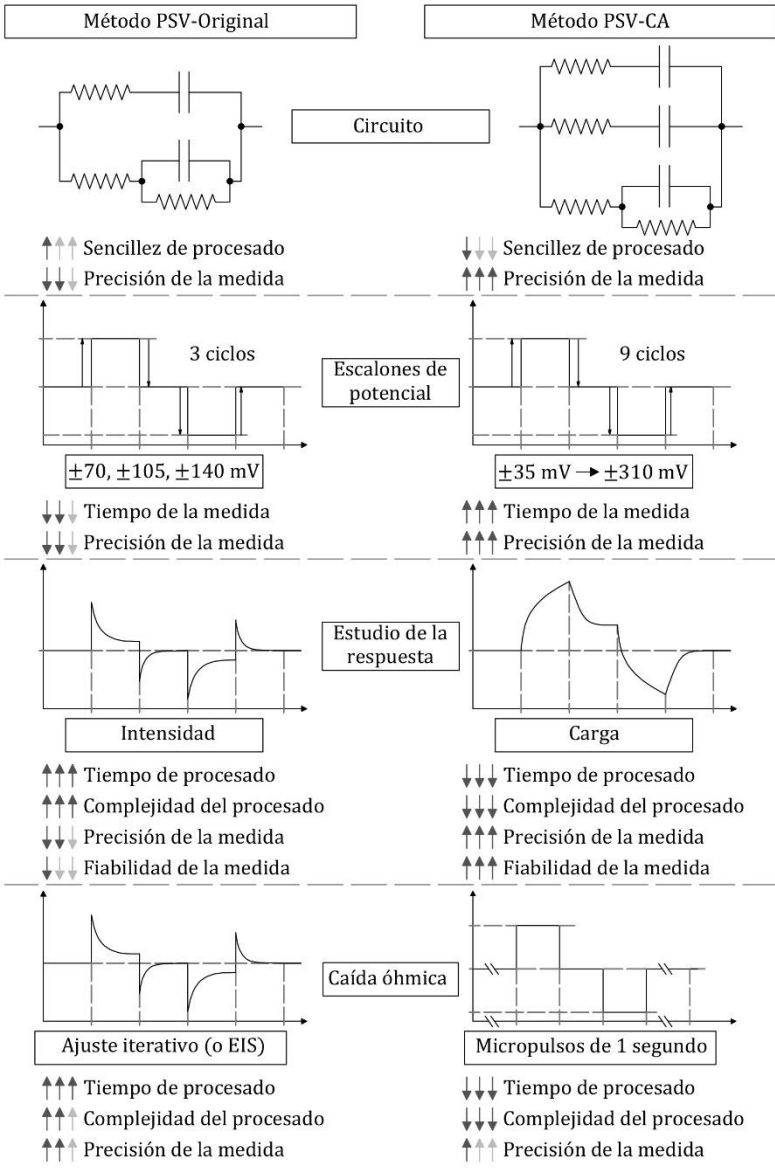


Figura 3. 43- Resumen de los cambios que supone el método propuesto (PSV-CA) frente al método original. Elaboración propia.

3.4. Caso práctico

En este apartado se presenta un caso práctico de monitorización de la corrosión de armaduras embebidas en diferentes tipos de hormigón, que fue realizado empleando distintas técnicas de medida. La finalidad de este ejercicio fue demostrar la idoneidad de las modificaciones propuestas y detalladas a lo largo de este capítulo.

3.4.1. Materiales

La monitorización de la intensidad de corrosión se realizó sobre una serie de armaduras embebidas en hormigón, tal y como se describe en la Figura 3.44. Se trata de probetas cilíndricas ($\varnothing 50$ mm y altura 100 mm) con una armadura embebida en su eje longitudinal de acero corrugado (B500SD) de $\varnothing 10$ mm y 100 mm de longitud. Cada armadura fue protegida parcialmente con un encamisado fabricado con tubería de PVC ($\varnothing 16$ mm) relleno con resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹ y masilla elástica (Sikaflex®-111)⁴⁵¹. El extremo superior del armado se dejó descubierto para permitir la conexión eléctrica. La superficie en contacto con el hormigón quedó delimitada a 5 cm lineales (15,71 cm²). El recubrimiento con el que contaba cada armadura fue de 2 cm.

Previo su fabricación, las armaduras se cepillaron mecánicamente para retirar cualquier resto de producto u óxido que pudiera alterar las medidas. Además, antes de hormigonar todas las muestras fueron pesadas, con la finalidad de validar el estudio por gravimetría una vez finalizara el ensayo.

Las probetas fueron fabricadas con los cinco hormigones descritos en el capítulo 2 (C30, C40, C50, C90 y C150). Por cada dosificación se fabricaron 5 probetas, 25 probetas en total. Tras los 28 días de curado en cámara húmeda ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ y Humedad Relativa por encima del 90%), la parte superior de las probetas fue pintada con resina epoxi y el saliente de la armadura protegido con vaselina. Las 25 probetas fueron sumergidas en una disolución **0,5 NaCl**, tal y como

muestran en la Figura 3.45. Una vez sumergidas todas las muestras se analizó periódicamente la intensidad de corrosión de cada armadura mediante diferentes técnicas.

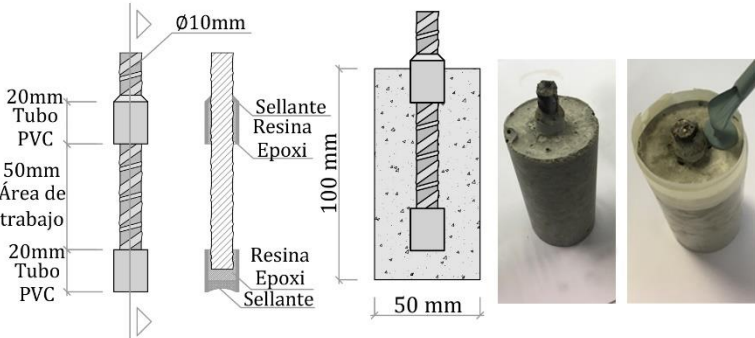


Figura 3. 44- Probetas utilizadas para la validación del método de medida propuesto. Elaboración propia.

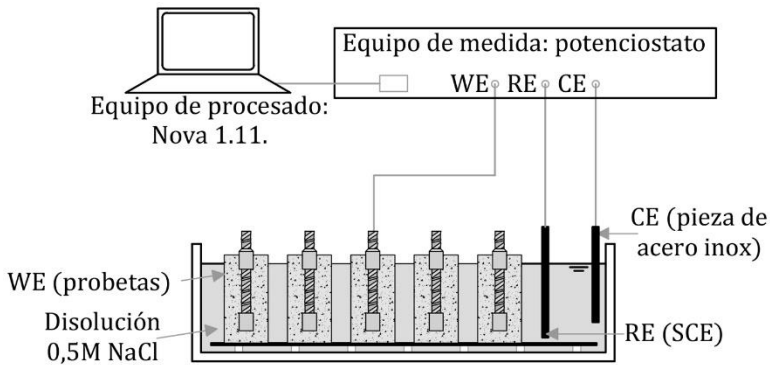


Figura 3. 45- Montaje y medida. Elaboración propia.

3.4.2. Métodos de medida

A diferencia del caso práctico descrito en el Apartado 2.3.10, en este ejercicio se realizó una monitorización de la corrosión con cinco técnicas distintas que se describen a continuación.

- Voltametría mediante escalones de potencial (PSV-Método original), técnica de medida presentada en la Tesis de Ramón-Zamora³⁵ y desarrollada y patentada por investigadores de la UPV⁵⁰¹. Este método de medida se sirve de un tren de pulsos potencioestáticos para construir los tramos rectos de las curvas de Extrapolación de Tafel anódicas y catódicas. La secuencia de pulsos utilizada cuenta con una duración de cada pulso (Δt) de 50 segundos y un incremento de potencial (ΔV) de ± 70 , ± 105 y ± 140 mV.
- Voltametría mediante escalones de potencial extendida (PSVx9), técnica de medida adaptada a los cambios propuestos en los apartados anteriores en la que se utilizan nueve pulsos (en vez de los tres empleados originalmente) y se analiza la respuesta de la intensidad frente al tiempo del sistema ante dicha perturbación. La duración de los pulsos (Δt) es la misma que en el método original, 50 segundos, pero el valor del incremento de potencial (ΔV) utilizado en este caso es de ± 35 , ± 70 , ± 105 , ± 140 , ± 175 , ± 210 , ± 245 , ± 280 y ± 315 mV.
- Voltametría mediante escalones de potencial y análisis de la carga acumulada (PSV-CA), técnica de medida propuesta y que se sirve del estudio de la carga acumulada frente a una perturbación de tipo potencioestático para determinar la intensidad de corrosión de una muestra. Este método incorpora el procesado de R_s mediante el uso de 2 escalones de potencial de corta duración ($\Delta V = \pm 35$ mV y $\Delta t = 1$ s), tal y como se describió en el Apartado 3.3.6. El patrón de pulsos empleado es idéntico al descrito para la técnica PSVx9 y se corresponde con el método propuesto en este capítulo.
- Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), técnica de medida extensamente utilizada hoy en día para el análisis de la corrosión, y que se encuentra definida en la norma UNE-112072²³⁴.

- Extrapolación de Tafel [TE], técnica de referencia. Este método de medida servirá de base para comparar todas las técnicas definidas anteriormente. Tal y como se describió en el Apartado 3.2.2, este método de medida se basa en el desplazamiento del metal analizado ± 140 mV desde su potencial de equilibrio a una velocidad de 0,2 mV/s. El valor de la intensidad de corrosión del elemento analizado se obtiene a partir de la extrapolación de los tramos lineales de cada curva de polarización.

Para poder llevar a cabo todas las medidas se utilizó una configuración de celda a 3 electrodos: un electrodo de referencia SCE parcialmente sumergido en la disolución, un electrodo auxiliar constituido por una pieza de acero inoxidable parcialmente sumergida en la disolución, y como electrodo de trabajo cada una de las armaduras embebidas en las diferentes probetas. En la Figura 3.46. se muestra una imagen del proceso de medida que se llevó a cabo. Estas medidas se realizaron cada 15 días y se empleó un potenciostato Autolab PGSTAT 100 y el software de procesado Nova 1.11.

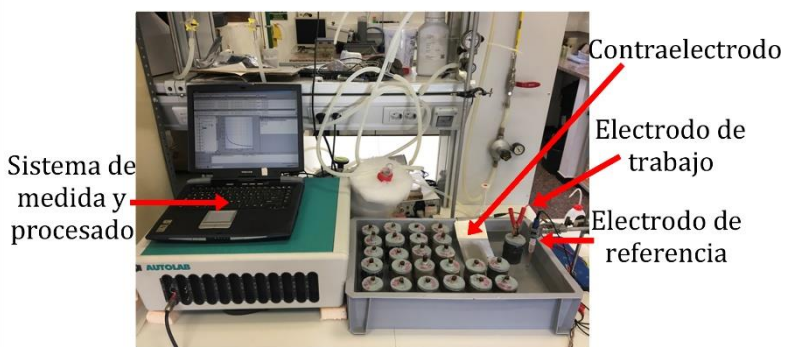


Figura 3. 46- Montaje y medida. Elaboración propia.

3.4.3. Resultados

3.4.3.1. Validación de las técnicas de medida

Las Figuras 3.47-3.50 muestran la regresión lineal entre las distintas técnicas de medida empleadas y el método de la Extrapolación de Tafel, seleccionado como método de referencia.

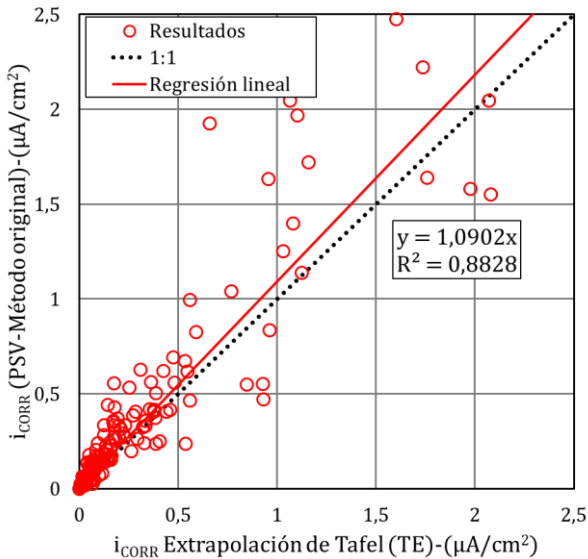


Figura 3. 47- Regresión lineal de la intensidad de corrosión obtenida por Extrapolación de Tafel (TE) y PSV-Método original. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de medida PSV-Método original mostraron una ligera sobreestimación (9%) de la densidad de corrosión respecto al método de referencia (Extrapolación de Tafel) (Figura 3.47). En los trabajos de validación esta sobreestimación se estimó en un 3% respecto al método de Tafel. Por otro lado, es posible apreciar un R^2 por debajo de 0,90, lo que denota una dispersión de resultados importante, sobre todo en valores de de corrosión por encima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este valor de R^2 se

repite [0,89] si se estudia la regresión entre la técnica de Extrapolación de Tafel (TE) y el método PSV, pero en este caso, compuesto por un tren de pulsos de 9 escalones de potencial (PSVx9) (Figura 3.48). La presencia de puntos anómalos obtenidos a través del ajuste por mínimos cuadrados favorece una mayor dispersión de valores. Además, esta dispersión incrementa la sobreestimación del valor de la intensidad de corrosión que se produce cuando se emplea la técnica propuesta, en este caso, el doble del método original, un 18%.

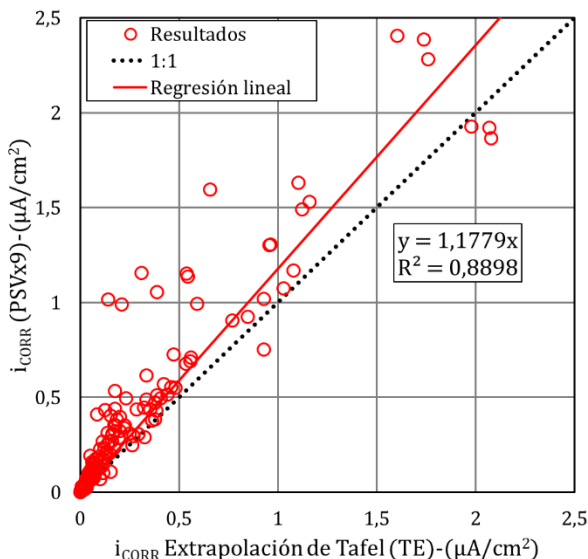


Figura 3. 48- Regresión lineal de la intensidad de corrosión obtenida por Extrapolación de Tafel [TE] y PSV con 9 escalones de potencial. Elaboración propia.

El análisis de la intensidad de corrosión mediante el estudio de la carga acumulada mostró una sobreestimación de la intensidad de corrosión por debajo de las técnicas presentadas anteriormente (<6%) (Figura 3.49). Este dato indica la idoneidad de la técnica de medida propuesta por su precisión. Sin embargo, uno de los

objetivos marcados durante el método de análisis de la corrosión mediante la carga acumulada era aumentar la fiabilidad de la técnica original. En este caso, como se muestra en la Figura 3.49, el R^2 muestra una mejor correlación (0,95), superior a los métodos precedentes (0,883 y 0,889). Este dato muestra como la sustitución del procesado mediante ajuste por mínimos cuadrados por un procesado matemático basado en sumas y restas permite reducir el error que se puede cometer en el procesado de cada pulso. Además, este sistema incrementa la velocidad de procesado de cada señal. Estos resultados permiten demostrar la validez de la técnica de medida propuesta.

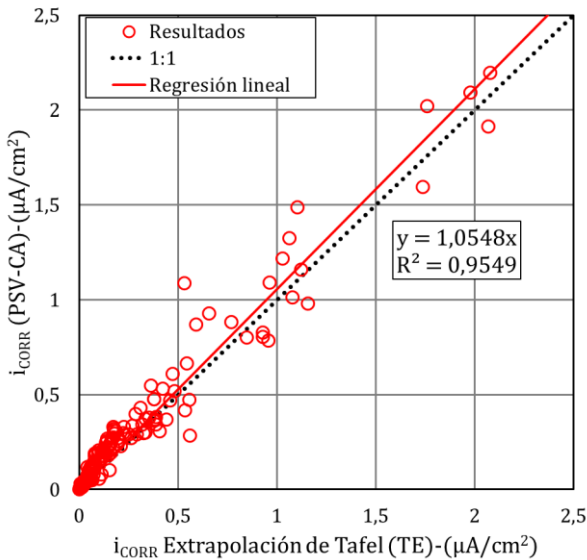


Figura 3. 49- Regresión lineal de la intensidad de corrosión obtenida por Extrapolación de Tafel (TE) y PSV con 9 escalones de potencial. Elaboración propia.

El estudio de la intensidad de corrosión mediante el análisis de la resistencia a la polarización lineal (LPR) (Figura 3.50) evidenció el factor de error que induce esta técnica en los valores obtenidos.

Para el caso de estudio que se describe en este apartado se obtuvo una subestimación del valor de I_{CORR} de casi un 35%, superior al 20% obtenido en el caso práctico descrito en el Capítulo 2, Apartado 2.3.10. Esta minoración obtenida mediante la técnica LPR ya ha sido demostrada por diferentes autores²³³, sin embargo, sigue siendo una de las técnicas más empleadas en la medida de la corrosión por su sencillez y rapidez.

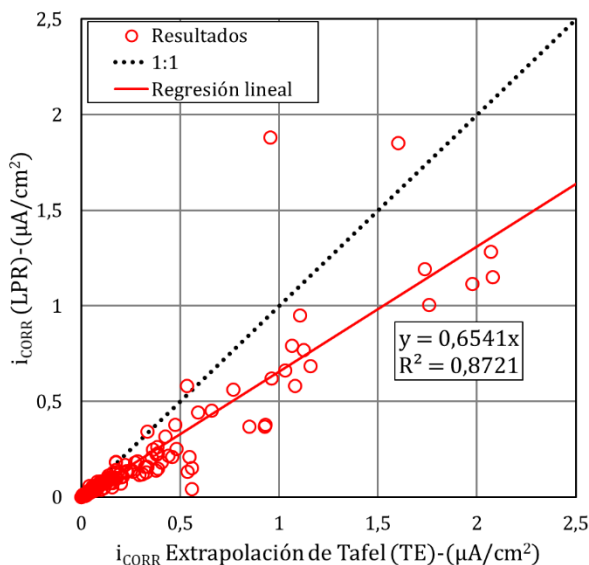


Figura 3. 50- Regresión lineal de la intensidad de corrosión obtenida por Extrapolación de Tafel (TE) y LPR. Elaboración propia.

3.4.3.2. Análisis de los coeficientes de Tafel

Uno de los objetivos marcados en el diseño del método PSV original y en la técnica presentada en este capítulo era la no alteración de la muestra. Esta característica es una de las desventajas del método de Extrapolación de Tafel. Para poder comprobar este hecho se analizaron los coeficientes anódicos y catódicos de Tafel (las pendientes de los tramos lineales) obtenidos con tres técnicas: la

voltametría mediante escalones de potencial original (PSV-Método original), la Extrapolación de Tafel (TE) y el método propuesto en este capítulo de la voltametría con un mayor número de pulsos y el estudio a través de la carga acumulada (PSV-CA).

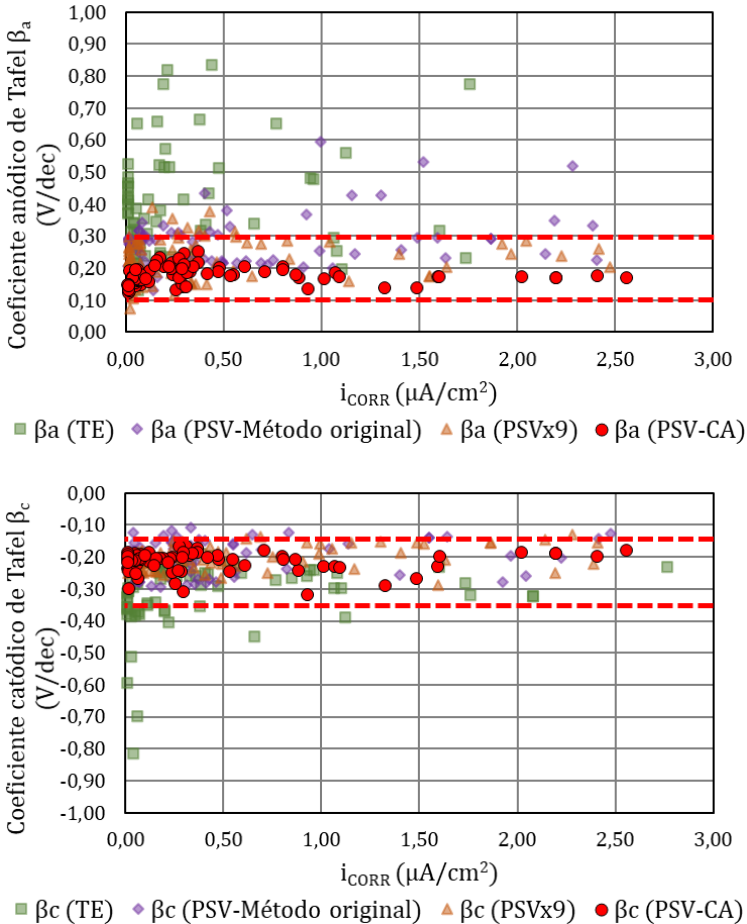


Figura 3. 51- Coeficientes β anódicos y catódicos obtenidos durante el periodo de monitorización mediante distintas técnicas. Elaboración propia.

Los valores de las pendientes de Tafel (coeficientes β anódicos y catódicos) obtenidos mediante las técnicas PSV-Método original y TE muestran un rango de valores bastante amplio tanto en la pendiente anódica como en la catódica. En el caso del método TE esta dispersión (valores entre 0,9 y 0,1, y -0,2 y -0,8 V/dec en las ramas anódicas y catódicas respectivamente) se debe a la velocidad de polarización a la que se realiza el ensayo (0,2 mV/s). Esta polarización gradual favorece que la pendiente a partir de los 60 mV no se mantenga constante, sino que tienda a curvarse progresivamente. Por otro lado, la dispersión observada en los resultados obtenidos mediante la técnica PSV-Método original obedecen al error que se comete con la utilización de tres únicos puntos para construir una recta. A pesar de la supervisión humana, la ligera desviación de uno de los puntos puede alterar la pendiente de manera significativa. Sin embargo, la dispersión observada (valores entre 0,4 y 0,1, y -0,1 y -0,3 V/dec en las ramas anódicas y catódicas respectivamente) es inferior a la obtenida mediante TE, lo que indica la menor alteración que se ejerce sobre las muestras con el método propuesto.

Los coeficientes anódicos y catódicos de Tafel obtenidos mediante el método propuesto (PSV-CA) reducen la dispersión obtenida de manera significativa. Para la rama anódica se obtuvieron valores comprendidos entre 0,1 y 0,2 V/dec para un amplio rango de valores de i_{CORR} . En el caso de la rama catódica los valores obtenidos se concentraron en el rango entre 0,150 y 0,350 V/dec negativos. Estos datos reflejan la mejora que supone la utilización de más puntos para la construcción de las ramas anódica y catódica del sistema. Además, el procesado mediante la carga permite precisar la obtención de estas curvas de polarización con mayor precisión que si se emplearan los puntos obtenidos con el procesado mediante ajuste por mínimos cuadrados (PSVx9). Otro dato que se puede extraer de estos resultados es la no alteración de la muestra mediante el método propuesto, ya que permite la construcción de

las pendientes de Tafel incluso empleando sobrepotenciales por encima de 300 mV.

3.4.3.3. Validación por gravimetría

La última fase del caso práctico fue la validación gravimétrica de las muestras analizadas. Para ello, en paralelo a las medidas de validación con las diferentes técnicas presentadas anteriormente, se realizó un estudio del seguimiento de i_{CORR} con los cinco métodos (TE, PSV-Método original, PSVx9, PSV-CA y LPR). En la Figura 3.52 se muestra el ejemplo de la evolución de la intensidad de corrosión realizado con los valores obtenidos mediante el método propuesto en este capítulo: voltametría mediante escalones de potencial y estudio a través de la carga acumulada.

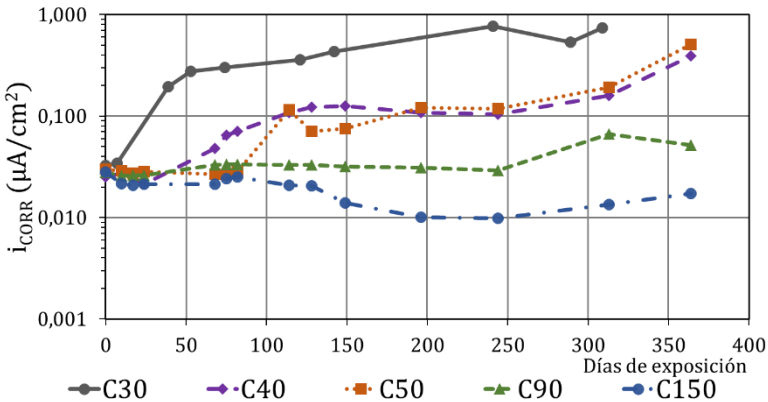


Figura 3.52- Evolución de la intensidad de corrosión a partir de los valores obtenidos mediante PSV-CA. Elaboración propia.

Del mismo modo que en el Capítulo 2, Apartado 2.3.10, para poder determinar por gravimetría la pérdida de masa de acero por corrosión, las probetas fueron sometidas a un ensayo de tracción indirecta (brasileño) para la extracción de las armaduras. Todas las armaduras fueron sometidas a un proceso de limpieza compuesto por un cepillado inicial para la retirada de los restos de hormigón

adheridos, dos ciclos de inmersión en ácido fosfórico [0,1M H_3PO_4], y, por último, un cepillado mediante medios no invasivos (ver Figura 2.45). Posteriormente las armaduras fueron pesadas. Los resultados obtenidos [mg] se compararon con los valores obtenidos a través del proceso de monitorización de la i_{CORR} [$\mu A/cm^2$] y mediante la ecuación propuesta por Faraday:

$$\Delta m = \frac{i_{CORR} \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad 3.28$$

donde M es la masa atómica del metal (55,845 g/mol), n el número de electrones liberados o adquiridos en el proceso de la corrosión (2 para este caso) y F la constante de Faraday (96845 C/mol). En la Figura 3.52 se muestra la regresión entre los valores obtenidos mediante las distintas técnicas ($\Delta m, calc$) y la pérdida de masa real ($\Delta m, real$).

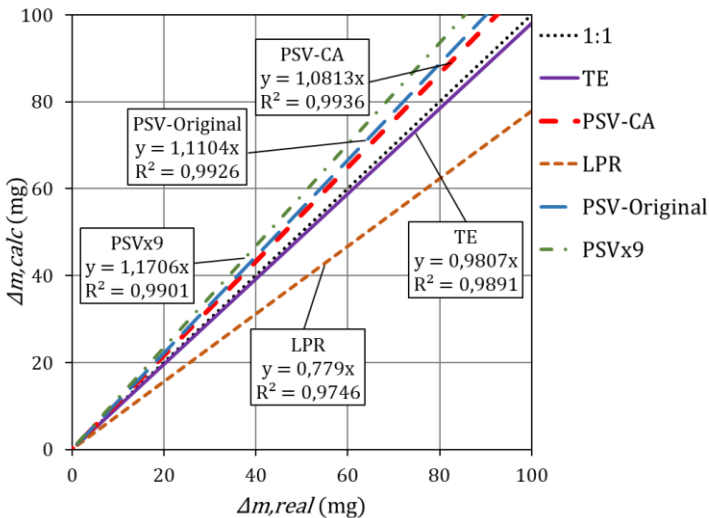


Figura 3.53- Regresión entre los valores de pérdida de masa obtenidos por distintas técnicas y la pérdida de masa real. Elaboración propia.

En la Figura 3.53, para construir la regresión de los valores de la pérdida de masa teórica obtenida con las distintas técnicas de medida y la pérdida de masa real, se han representado únicamente las líneas de tendencia. Las ecuaciones que definen estas rectas permiten apreciar la tendencia de cada técnica de medida a la sobrestimación o subestimación del daño.

La técnica empleada como método de referencia, la Extrapolación de Tafel (TE) mostró el mejor ajuste, con una desviación mínima, inferior al 2%. La precisión de esta técnica ya ha sido demostrada previamente²²². Por otro lado, el factor de error que se comete con la utilización del método LPR se evidenció con la mayor desviación, una subestimación superior al 22%. Estos datos coinciden con los valores presentados en el Apartado 3.4.3.1 de validación de las técnicas, donde se obtuvo una desviación superior al 40%. La utilización de un valor estimado $B=26$ mV favorece la existencia de un factor de error importante con esta técnica.

Las tres técnicas utilizadas basadas en la voltametría mediante escalones de potencial mostraron la misma tendencia, la sobreestimación del daño, pero con diferente desviación. El método original mostró una desviación superior al 11%, lo que coincide con los datos obtenidos durante la validación de la técnica y trabajos de otros autores (9%)³⁵. El método propuesto como una extensión del método original en el que se utilizan 9 pulsos ajustados posteriormente mediante mínimos cuadrados (PSVx9) mostró una tendencia de desviación superior (>17%). Sin embargo, la técnica propuesta en este trabajo, y con el mismo patrón de pulsos que el PSVx9, pero un procesado más sencillo (a partir de la carga acumulada) mostró el mejor ajuste, una desviación del 8%. Estos datos indican una correlación más próxima con la realidad que el método original. Estos datos permiten afirmar la idoneidad de las modificaciones implementadas para la mejora en fiabilidad y precisión de la técnica de medida propuesta de **“Voltametría mediante escalones de potencial -Análisis de la carga acumulada: PSV-CA”**.

3.4.4. Conclusiones

El seguimiento de la corrosión de armaduras embebidas en distintos hormigones realizado con diferentes técnicas de medida ha permitido validar el método propuesto de voltametría mediante escalones de potencial procesado mediante la carga acumulada (PSV-CA).

La exactitud del método de medida se ha validado frente a la técnica de Extrapolación de Tafel, con una sobreestimación del parámetro inferior al 6%, lo que denota su precisión. Además, el coeficiente R^2 obtenido de la regresión entre ambos métodos fue superior a 0,95, lo que indica una fiabilidad alta (superior al método original, que alcanzó un valor de 0,89).

La idoneidad de la técnica de medida propuesta también se demostró a través de la comparativa de los coeficientes anódico y catódico de Tafel obtenidos con los métodos empleados. El método de Extrapolación de Tafel muestra una gran dispersión en estos parámetros como consecuencia de la polarización ejercida sobre las muestras. Esta dispersión también se apreció en los valores obtenidos mediante PSV-Método original como consecuencia del error que se genera en el procesado de los pulsos. Sin embargo, tanto para el coeficiente anódico como catódico, los valores obtenidos mediante el método PSV-CA mostraron una menor dispersión. La construcción de las pendientes mediante el estudio de la carga acumulada favorece una construcción de las ramas anódicas y catódicas más precisa y fiable, incluso empleando escalones de potencial superiores a 300 mV.

Tras casi un año de seguimiento de la corrosión en las muestras analizadas se llevó a cabo una validación de los resultados a través del estudio gravimétrico. Los datos obtenidos evidenciaron la precisión del método PSV-CA frente al resto de técnicas propuestas, con una desviación inferior al 9%.

3.5. Conclusiones del capítulo

En la primera parte de este capítulo se ha descrito la técnica de medida "Voltametría mediante escalones de potencial (PSV)", desarrollada y patentada por investigadores de la UPV⁵⁰¹. En esta revisión se han descrito las principales características de este método.

Posteriormente, se han detallado las modificaciones propuestas para el desarrollo de una técnica de medida basada en el método original pero enfocada a mantener su alta precisión y aumentar su fiabilidad. Las modificaciones introducidas fueron:

- modificar el circuito original incluyendo una rama no farádica nueva que permita modelizar el sistema de una manera más adecuada;
- incrementar el número de pulsos, para poder tener más puntos con los que poder construir las regiones lineales de las ramas anódica y catódica de Tafel con mayor fiabilidad;
- procesar la respuesta del sistema mediante el análisis de la carga acumulada frente al tiempo evitando así utilizar el ajuste por mínimos cuadrados de la curva de intensidad-tiempo;
- implementar en la secuencia de pulsos establecida una pequeña secuencia previa de dos pulsos cortos para el estudio de la resistencia eléctrica del hormigón. Este recurso permitirá a su vez, evitar recurrir a técnicas complementarias como la EIS o el ajuste por mínimos cuadrados de la respuesta del sistema para el cálculo de este parámetro.

El Apartado 3.4. de este capítulo se ha presentado la validación del nuevo método de medida. Para ello, se ha realizado un seguimiento de la corrosión con distintas técnicas de un grupo de armaduras embebidas en diferentes tipos de hormigón y expuestas a un ambiente marino agresivo durante casi un año. Los resultados obtenidos han permitido demostrar el aumento de la precisión del

método frente a la técnica original (< 2%). Además, mediante el estudio del valor de R^2 obtenido con esta técnica en la regresión con los valores obtenidos a través de la técnica de Extrapolación de Tafel (de referencia), se ha podido demostrar el aumento de la precisión que supone esta técnica frente al método original ($R^2 = 0,95$).

Por tanto, se ha diseñado y validado una nueva técnica de medida basada en el método original (PSV) para estudiar procesos de corrosión con una gran exactitud, precisión y fiabilidad. La técnica propuesta requiere de un tiempo de medida superior al método original, pero reduce significativamente el procesamiento de los datos y permite automatizar este punto con la seguridad de reducir significativamente el error que aparece cuando se emplean ajustes por mínimos cuadrados.

CORRIENTES DE MACROCELDA

4. CORRIENTES DE MACROCELDA

4.1. Introducción

En el Capítulo 1 de este trabajo se describió el fenómeno de la corrosión como un proceso “*redox*”, expresión que hace referencia a la doble reacción, por un lado, de reducción del oxígeno en la zona catódica y, por otro lado, de oxidación en la zona anódica.

En ese mismo capítulo [Apartado 1.3], se realizó una revisión bibliográfica en la que se describía este fenómeno a partir del concepto de “electrodo en estado de equilibrio”. Para explicar el caso de la corrosión de las armaduras embebidas en hormigón, este elemento se definió como un segmento de armadura aislado eléctricamente del resto del armado. Sobre ella se realizaba una medida electroquímica para conocer la intensidad de corrosión del metal. Mediante los casos prácticos de seguimiento de la corrosión [Apartados 2.3.10 y 3.4, de los Capítulos 2 y 3 respectivamente] se demostró la validez de realizar el seguimiento de este fenómeno sobre segmentos de armadura para conocer la evolución del daño que sufren las barras embebidas en hormigón. Sin embargo, las armaduras de las estructuras de hormigón armado no se componen de pequeños segmentos aislados, sino que son elementos continuos que, durante el proceso de ejecución, quedan conectados eléctricamente. Por tanto, es fácil que existan tramos del armado situados en entornos fisicoquímicos distintos, lo que genera la aparición de diferentes potenciales electroquímicos a lo largo del armado. Este fenómeno genera la existencia de macroceldas de corrosión, provocando un flujo de electrones desde la zona con el potencial más negativo (ánodo) hacia zonas con potenciales más positivos (cátodos). Estas corrientes dan lugar a un incremento de la densidad de corrosión de las áreas anódicas y favorecen el aumento de la protección de las regiones catódicas. Su intensidad depende de diferentes factores, como la temperatura, la humedad,

la relación de superficies cátodo-ánodo o la resistencia eléctrica del hormigón.

En este capítulo se analizarán detalladamente estas corrientes de macrocelda. En primer lugar, se utilizarán dos aproximaciones teóricas para describirlas: las ecuaciones de Butler-Volmer, y las Curvas de Polarización o diagramas de Evans. Posteriormente, se analizarán las diferentes situaciones en las que se pueden desarrollar o producir las corrientes de macrocelda, sus causas, sus consecuencias y como analizarlas o medirlas. Todas estas definiciones se apoyarán con diferentes experimentales realizados en laboratorio. La última parte de este capítulo corresponde a un caso práctico de monitorización de la corrosión y las corrientes de macrocelda sobre armaduras embebidas en distintos hormigones y con distintos recubrimientos.

4.2. Aproximaciones teóricas

4.2.1. Ecuaciones de Butler-Volmer

En el Apartado 1.8.2.4 [Capítulo 1] ya se introdujeron las ecuaciones de Butler-Volmer para describir el comportamiento de un electrodo y comprender cómo analizar su intensidad de corrosión. Para el caso de las estructuras de hormigón armado, este electrodo se definió ya anteriormente como un segmento de armadura aislado del resto del armado. La ecuación que define su estado (intensidad de corrosión neta, I_{NET}) corresponde al sumatorio de las semirreacciones anódicas y catódicas que se desarrollan en su superficie según^{32,522,523}:

$$I_{NET} = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_a}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_c}{R \cdot T}} \right) \quad 4.1$$

donde I_{CORR} se refiere al valor de la intensidad de corrosión que se genera en la superficie de la armadura. El resto de los parámetros corresponden a:

-el coeficiente α , que hace referencia a la transferencia de carga para la semirreacción anódica y $(1 - \alpha)$ para la semirreacción catódica. Se trata de un parámetro adimensional;

-los parámetros R y T hacen referencia a la constante de los gases perfectos [$8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] y la temperatura absoluta en grados Kelvin respectivamente;

-el valor de n se corresponde con el número de electrones que participan en la reacción, 2 para el caso del hierro;

-y F es la constante de Faraday [$96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$]³⁵.

Los valores de η_a y η_c corresponden a la diferencia entre el potencial de polarización aplicado (E_a y E_c según corresponda) y el potencial del electrodo en estado de equilibrio (E_{CORR})³²:

$$\eta_a = E_a - E_{CORR} \quad 4.2$$

$$\eta_c = E_c - E_{CORR} \quad 4.3$$

La representación gráfica de la ecuación de Butler-Volmer (Figura 4.1) sirve, en el caso de armaduras embebidas en hormigón, para conocer el estado de un segmento de armadura de manera sencilla³².

La respuesta de la armadura en estado de equilibrio y modelizada mediante la ecuación de Butler-Volmer (Figura 4.1, trazo negro) está constituida por la suma algebraica de las corrientes anódica (trazo rojo, Ecuación 4.4) y catódica (trazo azul, Ecuación 4.5)³²:

$$I_a = I_{CORR,a} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta_a}{R \cdot T}} \right) \quad 4.4$$

$$I_c = I_{CORR,c} \cdot \left(-e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \eta_c}{R \cdot T}} \right) \quad 4.5$$

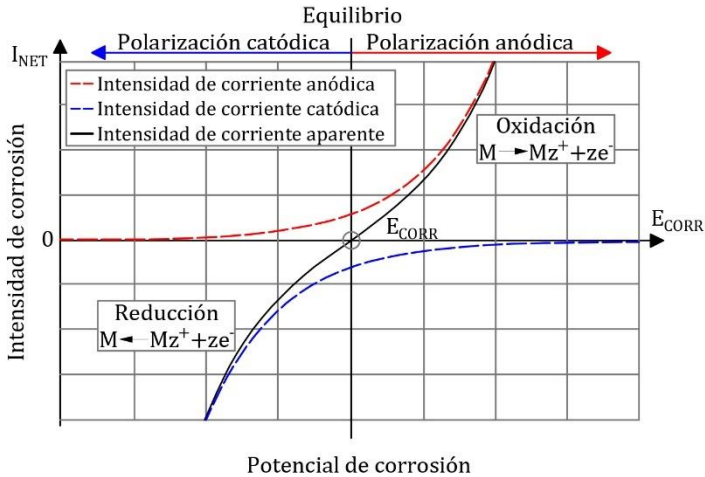


Figura 4. 1- Representación gráfica de la Ecuación de Butler-Volmer para un segmento de armadura (negro) a través del estudio de las semirreacciones anódica (rojo) y catódica (azul). Adaptación³².

Si este electrodo se encuentra en estado de equilibrio, es decir, no se le aplica ninguna polarización (E_a y $E_c = E_{CORR}$), resultaría:

$$\eta_a = E_a - E_{corr} = 0 \quad 4.6$$

$$\eta_c = E_c - E_{corr} = 0 \quad 4.7$$

y, por tanto:

$$I_{NET} = I_{CORR} \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot 0}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot 0}{R \cdot T}} \right) \rightarrow I_{NET} = 0 \quad 4.8$$

Esto se traducía, tal y como se vio en el Capítulo 1, en que no era posible calcular la intensidad de corrosión neta de un segmento de armadura embebido en hormigón sin aplicar una polarización. Esta perturbación servía para desplazar al metal de su estado de equilibrio y obtener una intensidad de corrosión medible.

En este capítulo se estudiará la polarización que sufren las armaduras por la conexión eléctrica entre regiones del armado con

diferente potencial químico, fenómeno precursor de las corrientes de macrocelda⁴⁰. Debido a la heterogeneidad del entorno y del acero utilizado en las armaduras a nivel microestructural, esta condición se puede producir entre zonas en estado pasivo, pero su intensidad es despreciable como consecuencia de la escasa diferencia electroquímica entre elementos. Estas corrientes se intensifican cuando existen zonas de la armadura que se han despasivado y están en contacto eléctrico con zonas que se mantienen pasivas como consecuencia del mayor gradiente electroquímico existente. Para la descripción teórica de las corrientes de macrocelda se tomará este último ejemplo, que es el más común en las estructuras de hormigón armado, y que se describe gráficamente en la Figura 4.2.

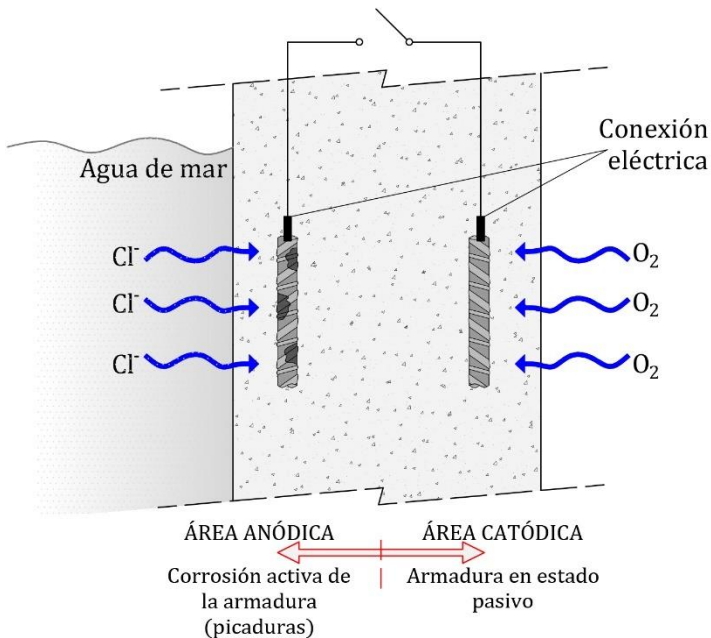


Figura 4.2- Dos segmentos de armadura embebidos en hormigón, en diferentes condiciones electroquímicas y aislados eléctricamente. Elaboración propia.

La Figura 4.2 muestra el ejemplo de un muro de hormigón armado con una exposición diferente en cada una de sus caras y con dos segmentos de armadura embebidos. Nótese que existe una conexión eléctrica entre ambos elementos, y que está abierta, es decir, se mantienen aislados eléctricamente.

Si se analizasen las zonas anódicas [acero en estado activo de corrosión] o catódicas [acero pasivo] a nivel local, el estado de cada una ellas correspondería a la suma de las semirreacciones anódicas y catódicas que se producen en sus superficies⁴⁰, que como se vio anteriormente, corresponde a la ecuación de Butler-Volmer para cada uno de los electrodos [armaduras]⁵²²:

$$I_{NET}^a = I_{CORR}^a \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E_a^a - E_{CORR}^a)}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E_c^a - E_{CORR}^a)}{R \cdot T}} \right) = 0 \quad 4.9$$

$$I_{NET}^p = I_{CORR}^p \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E_a^p - E_{CORR}^p)}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E_c^p - E_{CORR}^p)}{R \cdot T}} \right) = 0 \quad 4.10$$

Las Ecuaciones 4.9 y 4.10 están referidas con los superíndices "a" y "p", correspondientes a las armaduras bajo los efectos de procesos de corrosión activa y armaduras que mantienen su estado pasivo inicial respectivamente. La representación gráfica del estado de cada uno de los fragmentos de armadura se muestra en la Figura 4.3, que se encuentran aislados eléctricamente y en diferente estado electroquímico: uno en condiciones de corrosión activa (línea roja) y otro en condiciones de pasividad (línea azul). Como se puede apreciar, el valor del potencial E_{CORR}^a y E_{CORR}^p de cada armadura corresponde al punto donde se compensan las corrientes de corrosión (I_{CORR}^a y I_{CORR}^p). Esto vuelve a demostrar que no es posible en condiciones de equilibrio observar un flujo de corriente efectiva⁴⁰.

En esta figura también se han señalado las intensidades de corriente anódica y catódica para cada una de las armaduras.

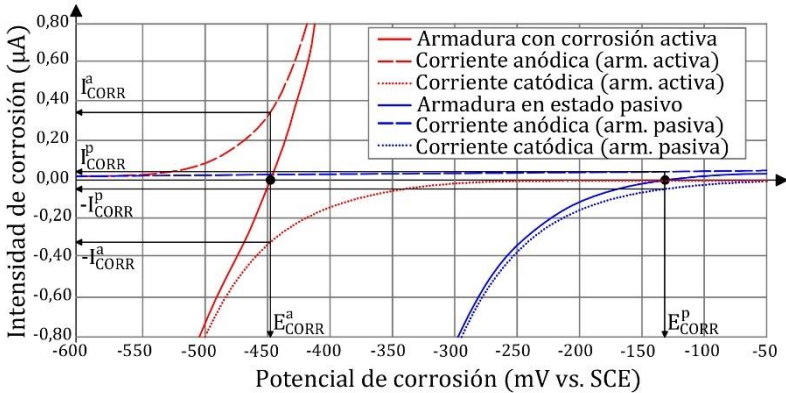


Figura 4. 3- Diagrama de Butler-Volmer para dos armaduras en distintas condiciones electroquímicas y aisladas eléctricamente. Adaptación³².

Lo expuesto anteriormente se produce a nivel local, es decir, sobre armaduras aisladas. En cambio, a nivel macroestructural, en las estructuras de hormigón armado, conviven regiones con distintos potenciales de corrosión y que se encuentran conectadas eléctricamente generando pilas electroquímicas que intensifican las corrientes de corrosión debido a un fuerte fenómeno de polarización⁵²⁴ (Figura 4.4). Esta situación, denominada como macrocelda de corrosión, provoca un flujo de electrones desde la zona con el potencial más negativo [ánodo] hacia la zona cuyo potencial es más positivo [cátodo], incrementando la densidad de corrosión de una zona concreta del armado. Mediante pruebas con armaduras sumergidas en distintas disoluciones, Andrade et al.¹⁵³ demostraron en sus estudios que, en función de la relación de áreas de cada uno de los elementos, este incremento puede suponer una corrosión entre 2 y 5 veces mayor respecto al caso en que esa misma barra se viese afectada únicamente por el entorno electroquímico local más inmediato.

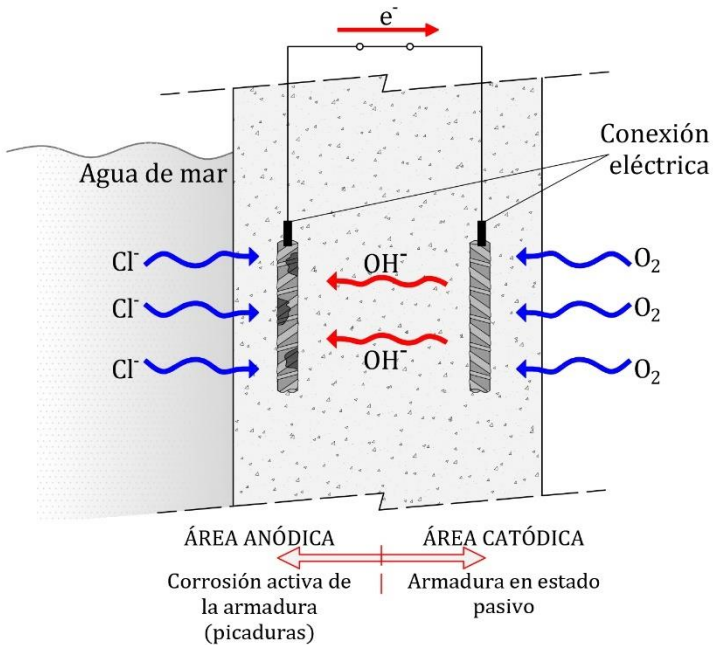


Figura 4. 4- Dos segmentos de armadura embebidos en hormigón, en diferentes condiciones electroquímicas y conectados eléctricamente. Elaboración propia.

Tras la conexión eléctrica de las dos armaduras con distinto potencial electroquímico y descritas anteriormente:

- el metal con un estado de corrosión activo y un potencial más electronegativo es polarizado hacia potenciales más positivos, lo que genera una intensidad de corriente positiva I_a ;

- la región todavía en estado pasivo o con un potencial electroquímico más positivo se ve polarizada tras la conexión eléctrica hacia potenciales más negativos, generándose una intensidad de corriente negativa I_c .

En este caso, las ecuaciones de Butler-Volmer presentadas anteriormente ya no equivalen a valores nulos⁵²³:

$$I_a = I_{CORR}^a \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E_a^a - E_{CORR}^a)}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E_c^a - E_{CORR}^a)}{R \cdot T}} \right) \neq 0 \quad 4.11$$

$$I_p = I_{CORR}^p \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E_a^p - E_{CORR}^p)}{R \cdot T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E_c^p - E_{CORR}^p)}{R \cdot T}} \right) \neq 0 \quad 4.12$$

La representación gráfica de estas ecuaciones se recoge en la Figura 4.5⁵²³:

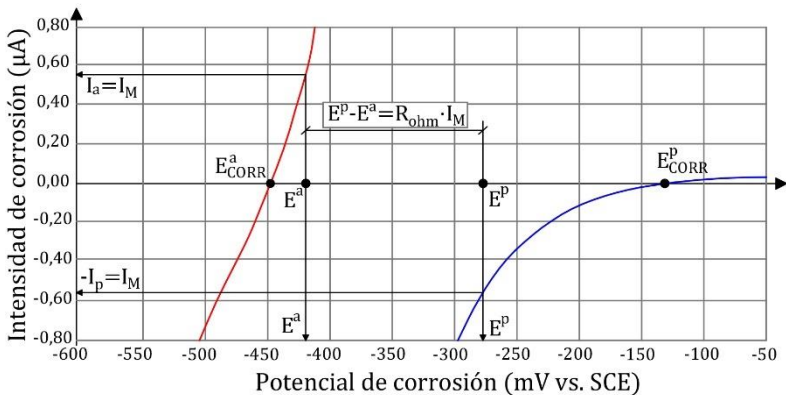


Figura 4. 5- Diagramas de Butler-Volmer para dos armaduras en distintas condiciones electroquímicas y conectadas eléctricamente. Adaptación³².

Como resultado de la conexión eléctrica, en el sistema generado ambos metales alcanzan un nuevo estado electroquímico que se traduce en la aparición de una intensidad de corriente igual, pero de signos opuestos, en cada una de las armaduras (I_a e I_p). En el caso del metal activo, la intensidad de corriente resultante es positiva y equivale al flujo de corriente que emerge de la interfaz acero-hormigón, mientras que en el acero pasivo este flujo es de valor opuesto (negativo). En un sistema ideal, sin resistencia aparente

entre ambas armaduras, los potenciales de cada elemento se encontrarían en un punto intermedio y tendrían igual valor.

$$E^p - E^a = 0 \quad 4.13$$

Sin embargo, el sistema que se genera internamente en las estructuras de hormigón armado no corresponde a un estado ideal, sino que existe una resistencia óhmica entre las armaduras que se corresponde con la resistencia electroquímica del medio, en este caso, del hormigón. Por eso, tal y como se definió en la Figura 4.5, los potenciales no se encuentran en un punto intermedio y la diferencia de ambos ya no resulta un valor nulo⁵²³:

$$E^p - E^a \neq 0 \quad 4.14$$

Para este nuevo equilibrio el sistema generado cumple la Ley de Ohm según:

$$E^p - E^a = R_{ohm} \cdot I_M \quad 4.15$$

donde R_{ohm} hace referencia a la resistencia del medio. La intensidad de corriente generada (I_M) equivale a las intensidades que aparecen sobre cada una de las armaduras descritas anteriormente:

$$I_a = -I_p = I_M = I_{MACRO} \quad 4.16$$

El valor de la intensidad de corriente que se produce tras la conexión de ambas armaduras corresponde a la **intensidad de corriente de macrocelda (I_{MACRO})**.

Las corrientes de macrocelda se producen de manera constante en las estructuras de hormigón armado debido a que el conjunto de las armaduras se encuentra conectado eléctricamente y sobre su superficie se generan distintas regiones cuyo estado de equilibrio no es igual (Figura 4.6).

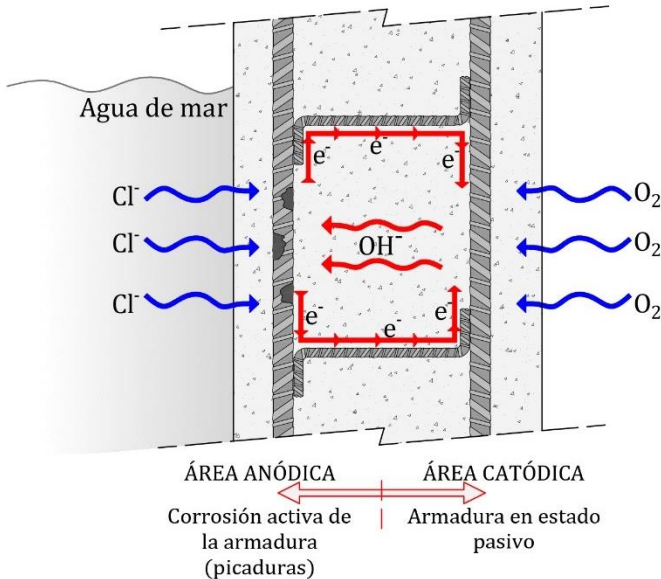


Figura 4. 6- Esquema de macrocelda en muro de hormigón armado. Elaboración propia.

En esta descripción de las corrientes de macrocelda se ha utilizado el ejemplo más común que se produce en las estructuras de hormigón armado, la convivencia de zonas pasivas en contacto eléctrico con armaduras en estado activo de corrosión. En los siguientes apartados se expondrán otros ejemplos que también pueden aparecer en los armados embebidos en hormigón.

Sin embargo, antes de continuar, se debe presentar el segundo enfoque teórico utilizado por numerosos autores^{40,158,159} y que también se emplea para describir el fenómeno de las corrientes de macrocelda: las curvas de polarización o diagramas de Evans. Este método gráfico de representación de las curvas que definen el estado de un metal presenta dos grandes diferencias frente a la representación mediante el método de Butler-Volmer³² descrito anteriormente:

- los ejes “x” e “y”, inicialmente de potencial e intensidad de corrosión se permutan. Además, el eje “x” se grafía mediante el logaritmo del valor absoluto de la intensidad de corrosión;
- únicamente se representan las pendientes de Tafel de cada uno de los electrodos que se analizan, simplificando la representación de cada sistema.

Es decir, la representación gráfica de este modelo es equivalente a los ejemplos definidos para la representación de la extrapolación de Tafel [ver Apartado 1.8.2.4, Capítulo 1], pero a ejes cambiados y de manera simplificada. En la Figura 4.7 se muestra un ejemplo de la transición entre el diagrama de Butler-Volmer para un electrodo y su representación mediante los diagramas de Evans.

Esta representación corresponde a una simplificación básica del método, también definido en bibliografía como curvas de polarización. En el siguiente apartado se definirá con más profundidad esta aproximación teórica al estudio de las corrientes de macrocelda.

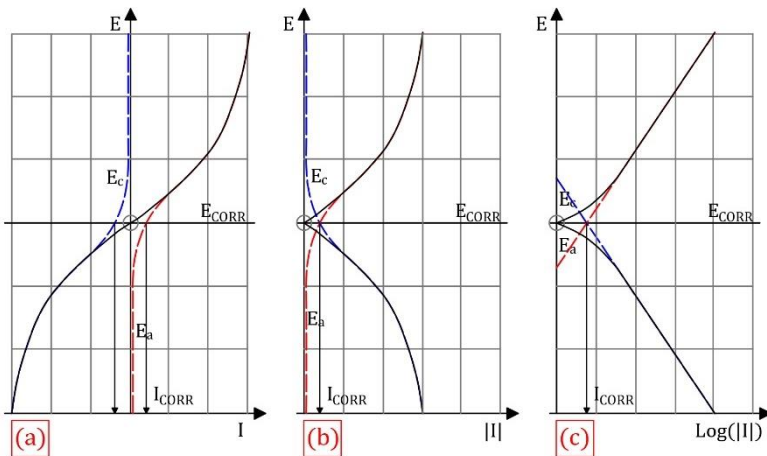


Figura 4.7- Representación esquemática de los diagramas de Evans a partir de la representación de Butler-Volmer: [a] permutación de los ejes; [b] intensidad de corrosión en valor absoluto; y [c] logaritmo del valor absoluto de la intensidad de corrosión. Adaptación⁴.

4.2.2. Curvas de polarización

Como se avanzaba anteriormente, otro de los métodos para describir el comportamiento del acero embebido en hormigón y las corrientes de macrocelda es mediante las Curvas de Polarización o diagramas de Evans. Este método de estudio del acero fue propuesto a mediados de los años 50 por el investigador británico Ulick Richardson Evans⁵²⁵.

Cuando la corrosión se desarrolla sobre la superficie de un metal, se producen dos procesos electroquímicos, uno anódico y otro catódico, ambos caracterizados por poseer un potencial de equilibrio distinto. El potencial de un metal equivale a un potencial intermedio entre los dos equilibrios de potencial anteriores (potencial de corrosión, E_{CORR}) (ver Apartado 1.3.2, Capítulo 1). Para este potencial, los procesos anódicos y catódicos se desarrollan a la misma intensidad, la intensidad de corrosión (I_{CORR}).

Los diagramas de Evans están basados en la representación gráfica de dichas curvas de polarización, cuya intersección permite definir el estado de las armaduras embebidas en hormigón (intensidad de corrosión, I_{CORR} y potencial de corrosión, E_{CORR}).

Sin embargo, el estudio del acero en hormigón presenta una gran dificultad, ya que no existen ánodos y cátodos separados físicamente que se puedan analizar con la suficiente precisión. Debido a esto, autores como Glass et al.⁵²⁶, Page et al.⁵²⁷ o Bertolini et al.^{40,528} optaron por trabajar con el electrodo (segmento de armadura) sumergido en diferentes soluciones, simulando la disolución de poro de la pasta de cemento. De esta forma, es posible estudiar el estado de una armadura en diferentes ambientes electroquímicos.

En los siguientes apartados se analizarán cada una de las situaciones en las que se puede encontrar el acero en el hormigón, y, posteriormente, se verá el comportamiento cuando se unen eléctricamente metales en distintos estados de equilibrio.

- **Curvas de polarización del acero en estado pasivo**

El diagrama que define el estado de un acero embebido en hormigón y que no se ha visto afectado por la presencia de cloruros ni fenómenos de carbonatación (en estado pasivo) se muestra en la Figura 4.8:

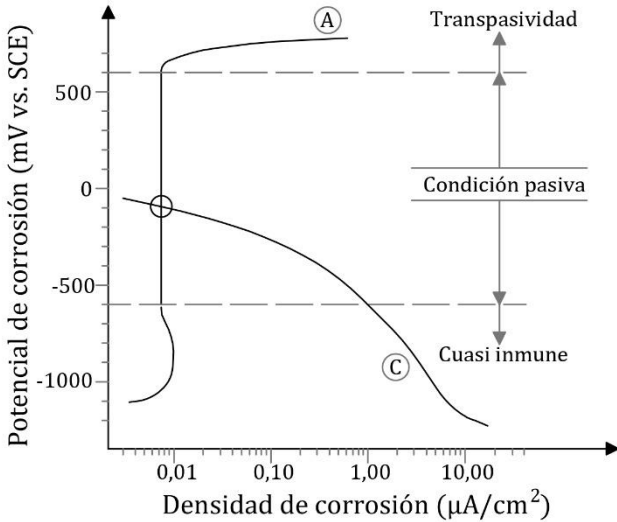


Figura 4. 8- Condiciones de corrosión del acero en estado pasivo embebido en hormigón. Adaptación ^{40,528}.

La curva anódica [A-Figura 4.8] representa la oxidación del metal, mientras que la reducción del oxígeno se ilustra mediante la curva catódica [C-Figura 4.8]. La intersección de ambas curvas define el estado cinético y electroquímico del metal.

Respecto a la curva anódica, y según se aprecia en la Figura 4.8, para potenciales por debajo de +600 mV vs. SCE, la densidad de corriente de corrosión (intensidad de corrosión normalizada por la superficie de la armadura) es muy baja [$<0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$]³⁵⁹. Esto se debe a la existencia de la capa pasiva, capa de óxidos que se origina tras el hormigonado y que reduce la actividad cinética en la

superficie del acero, otorgando al metal una "condición de pasividad"⁴⁰.

Cuando se alcanzan potenciales por debajo de -600 mV vs. SCE la capa pasiva no se puede formar de manera espontánea. Esta condición ya no está considerada como "estado pasivo" y, por tanto, teóricamente, el metal se corroería. Sin embargo, al encontrarse tan cerca de la zona de equilibrio, el rango de valores de los procesos anódicos es todavía despreciable, adquiriendo una condición denominada "cuasi inmune"⁴⁰.

Para valores por encima de los +600 mV vs. SCE, el acero alcanza un estado denominado "transpasividad". En estas condiciones se puede desarrollar sobre la superficie del acero la reacción de formación del oxígeno ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$). Esta situación únicamente se produce mediante la utilización de fuentes de polarización externas, como la presencia de corriente impresa sobre el metal. Debido a esto, no se desarrolla una corrosión activa, y la capa pasiva sigue protegiendo el acero. Sin embargo, esta reacción produce una acidificación del medio y, si la reacción persiste a lo largo del tiempo, puede propiciar la destrucción de la capa pasiva y desencadenar una corrosión activa⁴⁰.

Anteriormente se adelantó que la curva catódica [C-Figura 4.8] representa la reducción del oxígeno sobre la superficie de la armadura. La disponibilidad de oxígeno altera esta curva modificando el estado en el que se encuentra el acero según se representa en la Figura 4.9. La diferente casuística se puede resumir en:

- curva C.1; en ausencia de oxígeno, como en las piezas saturadas, donde el único proceso catódico que se puede producir es la evolución del hidrógeno. Este fenómeno incrementa el valor de la intensidad de corrosión ligeramente, pero sin exceder el umbral de corrosión baja³⁵⁹;

- la curva C.2 define el proceso catódico cuando la disponibilidad de oxígeno es baja. La intersección con la curva anódica sitúa la

corrosión del acero en valores más bajos a los presentados en el caso anterior. Esta situación representa el caso de piezas prácticamente saturadas;

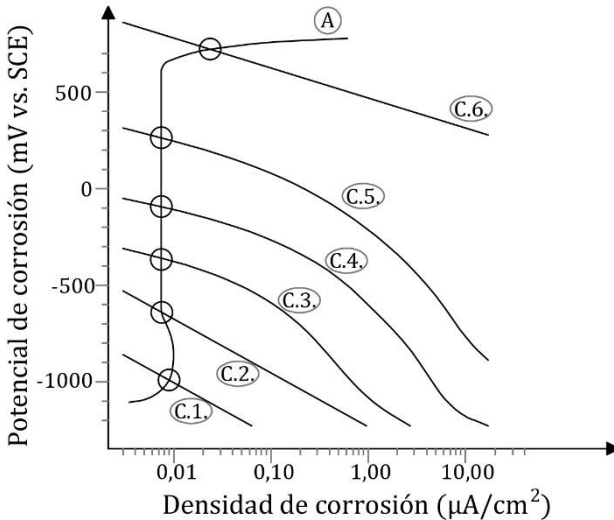


Figura 4. 9- Variaciones de la curva catódica en función de la disponibilidad de oxígeno en la superficie del metal. Adaptación ⁵²⁹.

-en el caso de incrementarse la disponibilidad de oxígeno, los procesos catódicos desarrollados en la superficie del metal se definen mediante la curva C.3. En este caso, la intersección de ambas curvas mantiene al metal en estado pasivo. Estas condiciones se producen en aquellos elementos con un contenido de humedad alto;

-si el contenido de oxígeno aumenta, como puede ser por un descenso en la humedad (curva C.4) o en piezas aireadas (curva C.5), los procesos catódicos se modifican de manera significativa. Bajo estas condiciones, el metal mantiene su estado pasivo y las intensidades de corrosión apreciadas se mantienen en valores bajos, variando únicamente el valor del potencial;

-únicamente si existe la presencia de especies oxidantes fuertes que son capaces de desplazar al metal a la zona de transpasividad se producirá la corrosión [curva C.6]. Como se adelantó, estas condiciones únicamente se producen por la imposición de corriente impresa sobre el metal analizado.

- **Acero activo por la acción de los cloruros**

La presencia de cloruros en la superficie del metal implica modificaciones de la curva anódica como las que se definen en la Figura 4.10.

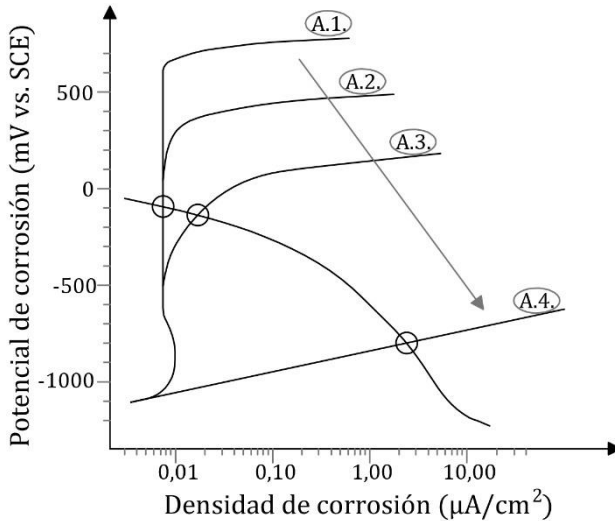


Figura 4. 10- Evolución de la curva anódica de un metal con el progresivo aumento del contenido de cloruros. Adaptación ⁵³⁰.

Los cloruros penetran a través del recubrimiento mediante un proceso de difusión alcanzando las armaduras. El incremento del contenido de cloruros a la altura del armado modifica progresivamente la curva de polarización anódica de A.1 hasta A.3 (Figura 4.10). Cuando el contenido de cloruros alcanza un valor superior al contenido crítico (C_{crit} , ver Apartado 1.4.2, Capítulo 1), la zona pasiva de la curva anódica desaparece, la armadura pierde su

estado inicial de pasividad y se inicia la corrosión activa (Curva A.4)^{530,531}. La intersección de la curva anódica resultante con la curva catódica existente según las condiciones descritas anteriormente define el estado cinético y electroquímico de la armadura analizada.

- **Acero activo por carbonatación**

En el caso del acero embebido en hormigón carbonatado se produce un cambio similar en la curva anódica al descrito anteriormente. Sin embargo, en esta ocasión, el paso de A.1 a A.2 es mucho más brusco (Figura 4.11) ya que el frente de carbonatación alcanza las armaduras de manera uniforme y no de manera gradual, como en el caso del cloruro.

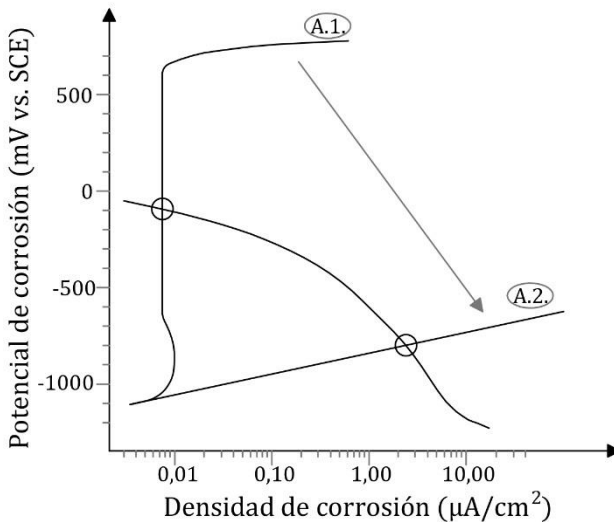


Figura 4. 11- Variación de la curva anódica en los procesos de corrosión de armaduras embebidas en hormigón carbonatado. Adaptación⁴⁰.

Tanto en el acero afectado por la presencia de cloruros, como en el acero embebido en hormigón carbonatado, se ha podido comprobar que la curva de polarización anódica varía hasta alcanzar una posición que define la despasivación del acero y el inicio de la corrosión activa de la armadura. En este caso, la curva adquiere la

forma de una línea recta [escala semilogarítmica E vs. $\log |i|$] con una pendiente de 60-120 mV/década para un amplio rango de valores de intensidad de corrosión⁴⁰.

Alcanzadas estas condiciones, la única variación que se puede apreciar en el comportamiento del acero se produce en la curva catódica. Tal y como se describió anteriormente, y se resume en la Figura 4.12, esta reacción se verá afectada por la variación en el contenido de humedad y de la disponibilidad de oxígeno (paso de C.4. en condiciones de humedad alta y disponibilidad de oxígeno alta, a C.1. donde la presencia de oxígeno está mucho más limitada). Este hecho genera que sea la reacción catódica quien gobierna el fenómeno de la corrosión y limita la intensidad de este proceso electroquímico⁵³².

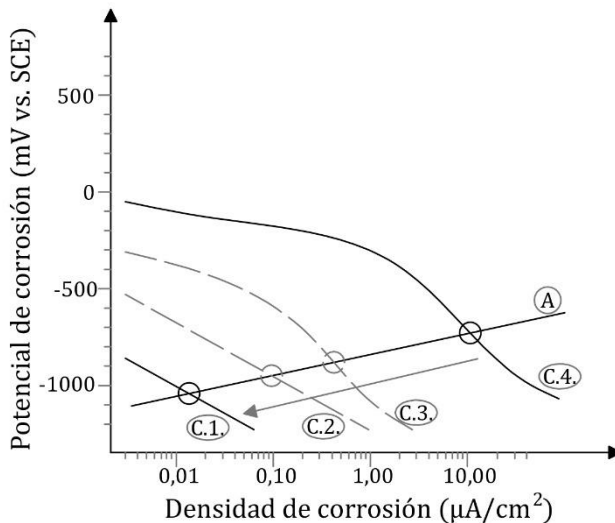


Figura 4.12- Variación de la curva catódica en los procesos de corrosión de armaduras despasivadas embebidas en hormigón. Adaptación⁵³²

A partir de estas representaciones, en el siguiente apartado se describirán las corrientes de macrocelda mediante las curvas de

polarización cuando se conectan dos armaduras en distintos estados.

- **Macroceldas**

Tal y como se describió mediante las ecuaciones de Butler-Volmer, las corrientes de macrocelda se producen por la conexión eléctrica de dos metales con distintos potenciales de equilibrio y embebidos en un mismo electrolito. En el caso de las armaduras embebidas en hormigón armado, la situación más frecuente es la conexión eléctrica de una zona de la armadura en estado pasivo con una región cuya corrosión se ha iniciado por la carbonatación del hormigón o la presencia de cloruros.

En la Figura 4.13 se representan mediante los Diagramas de Evans esta situación: dos segmentos del armado como los descritos en la Figura 4.2, en el que uno mantiene su condición de pasividad inicial y otro se encuentra bajo fenómenos de corrosión activa. Ambos metales se encuentran aislados eléctricamente.

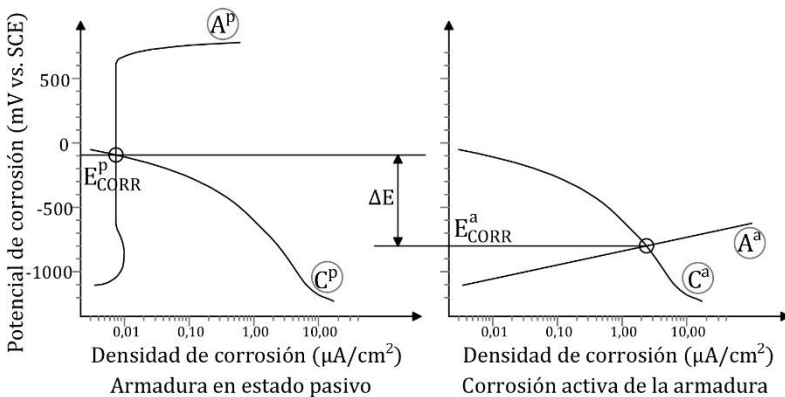


Figura 4. 13- Diagramas de Evans para dos armaduras en diferentes condiciones y aisladas eléctricamente. Adaptación⁴⁰.

Como se puede apreciar, existe una diferencia de potencial entre ambas armaduras como consecuencia de los distintos ambientes electroquímicos en los que estas se encuentran:

$$\Delta E = E_{CORR}^p - E_{CORR}^a \quad 4.17$$

Sin embargo, al no encontrarse conectadas eléctricamente, las armaduras no interactúan entre ellas, por lo que mantienen su estado de equilibrio. En el caso de que ambas armaduras estuvieran en contacto eléctrico, como ocurre normalmente en las estructuras de hormigón armado, la diferencia de potencial existente generaría una pila electroquímica y una polarización mutua entre cada armadura, lo que las desplazaría de su estado de equilibrio, tal y como se describió en los diagramas de Butler-Volmer. La corriente de macrocelda generada se describe gráficamente a partir de los Diagramas de Evans según se muestra en la Figura 4.14.

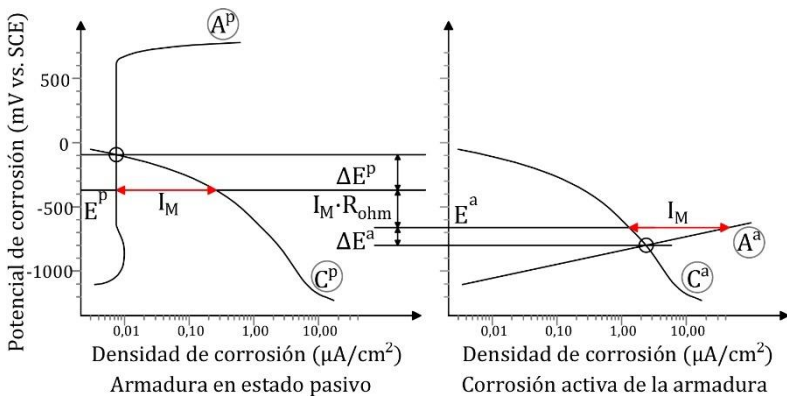


Figura 4.14- Diagramas de Evans para dos armaduras en diferentes condiciones y conectadas eléctricamente. Adaptación⁴⁰.

La Figura 4.14 muestra la polarización que sufren ambos electrodos. Este hecho repercute en una polarización del metal con un nivel de corrosión activo hacia valores más positivos y de la armadura en estado pasivo hacia valores más negativos.

$$\Delta E^p = E_{CORR}^p - E^p \quad 4.18$$

$$\Delta E^a = E^a - E_{CORR}^a \quad 4.19$$

La existencia de una resistencia óhmica (resistencia electroquímica del hormigón) impide que ambas armaduras adquieran un mismo potencial. Es esta diferencia de potenciales y la presencia de una resistencia eléctrica quien genera la existencia de **la intensidad de corriente de macrocelda (I_{MACRO})**.

$$E^p - E^a = R_{ohm} \cdot I_{MACRO} \quad 4.20$$

Por tanto, la diferencia de potenciales existente previamente a la conexión de ambas armaduras se reparte de la siguiente manera:

$$\Delta E = \Delta E^p + \Delta E^a + (R_{ohm} \cdot I_{MACRO}) \quad 4.21$$

Autores como Bertolini et al.⁴⁰ estudiaron a través del análisis mediante las curvas de polarización la repercusión que puede tener la relación de superficies ánodo-cátodo en la intensidad de las corrientes de macrocelda. Estos autores⁴⁰ indicaron que para el caso de una ratio 1 es 1 (ánodo y cátodo con una misma superficie), el proceso de macrocelda se encuentra bajo control catódico y se generan intensidades prácticamente despreciables. Sin embargo, en el caso opuesto en el que la superficie catódica es mucho mayor que la anódica, las intensidades de macrocelda son mucho mayores y se encuentran reguladas por la resistencia óhmica y la resistencia a la polarización que opone la región anódica. Todas estas afirmaciones se matizarán mediante el estudio sobre ejemplos prácticos en el Apartado 4.4. Sin embargo, antes de continuar se deben presentar los casos más frecuentes que pueden originar los fenómenos de macrocelda a nivel interno en las estructuras de hormigón armado.

4.3. Macrocelas en estructuras de hormigón armado

Como se definió en los apartados anteriores, el origen de las corrientes de macrocelda se debe a la conexión eléctrica de distintas zonas del armado con diferente potencial electroquímico. Por tanto, para que se produzca una macrocelda deben existir dos regiones, una anódica, donde se desarrolla la reacción de oxidación,

y otra catódica, donde se produce la reducción del oxígeno. En este apartado se analizarán los casos más comunes, ya que la casuística que puede originar las macroceldas es bastante amplia. Para ello se han distinguido dos grupos, aquellos casos en los que la totalidad de las armaduras están en estado pasivo y aquellos en los que parte de la armadura ya ha sido despasivada. Además, también se presentarán los casos en los que la presencia de fisuras o reparaciones propician la aparición de este fenómeno.

4.3.1. Armaduras en estado pasivo

En los ejemplos para describir las aproximaciones teóricas de Butler-Volmer y los Diagramas de Evans se utilizó el caso de una macrocelda originada por la conexión eléctrica entre una zona en estado pasivo y otra en estado activo de corrosión (ver Apartado 4.2). Las diferencias en el entorno fisicoquímico de ambas regiones dan lugar a la existencia de un gradiente de potencial, origen de la corriente de macrocelda. En el caso de dos regiones en estado pasivo es posible apreciar pequeñas variaciones de potencial en el armado como consecuencia de una exposición diferencial. En la Figura 4.15 se presenta una pieza de hormigón armado (pilar) parcialmente enterrada. El armado se ha simplificado a dos elementos aislados que se encuentran conectados eléctricamente por un circuito externo.

La armadura situada en la parte inferior de la pieza se encuentra en un ambiente con una humedad alta (humedad del terreno), mientras que el entorno de la armadura superior es mucho más seco debido a que se trata de una zona aireada. La diferencia entre ambos entornos puede generar una diferencia de potencial y ser el origen de una macrocelda. En este caso, la intensidad de corriente de la macrocelda generada es muy baja. Este hecho se puede comprobar mediante el estudio de ambas armaduras a través de la representación de los diagramas de Butler-Volmer (Figura 4.16).

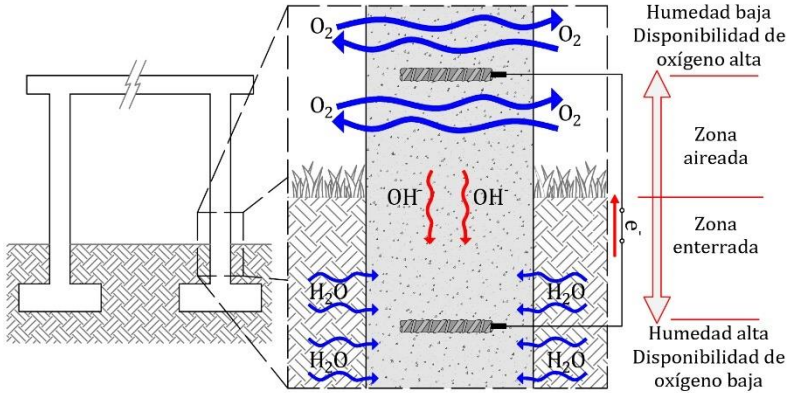


Figura 4. 15- Ejemplo de un pilar parcialmente enterrado y, por tanto, con variaciones en el entorno físico de sus armaduras. Elaboración propia.

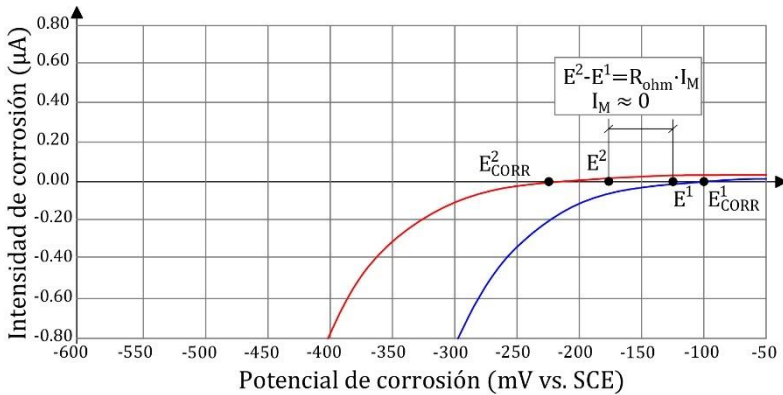


Figura 4. 16- Diagramas de Butler-Volmer para dos armaduras en estado pasivo con distinto potencial electroquímico. Elaboración propia.

Si se considera que ambos elementos se encuentran en un estado de pasividad [p.ej. potenciales de -100 y -250 mV vs. SCE] el estudio gráfico de ambos elementos a través de los diagramas de Butler-Volmer (Figura 4.16) permite apreciar la escasa repercusión de la macrocelda en esta situación. Además, debe tenerse en cuenta que la resistencia óhmica en este caso puede tener un peso importante ya que una parte del hormigón está relativamente seca, lo que

aumenta la resistencia eléctrica. La intensidad de macrocelda es inversamente proporcional a esta resistencia según la Ley de Ohm, por tanto, conduciría a valores de este fenómeno prácticamente nulos.

$$E^2 - E^1 = R_{ohm} \cdot I_M \quad 4.22$$

También se pueden encontrar fenómenos de exposición diferencial como consecuencia de errores durante la ejecución de los elementos de hormigón armado. La colocación inadecuada de las armaduras y la existencia de diferentes recubrimientos puede generar que una región del armado esté más expuesta al ambiente en el que se encuentra la pieza que otra, mucho más protegida, originando de nuevo diferencias de potencial⁴⁰. Otro error bastante común que se comete durante la ejecución de las estructuras es el mal compactado o vibrado, sobre todo en piezas hormigonadas verticalmente. Este problema origina la acumulación de poros de aire ocluido en la zona inferior de las armaduras por el asentamiento y sangrado del hormigón, lo que modifica el entorno fisicoquímico del metal y genera regiones con un potencial electroquímico distinto al resto del armado. Soylev et al.⁵³³ demostraron este hecho con el estudio por microscopía de la interfaz acero-hormigón de piezas hormigonadas a 10, 100 y 190 cm de altura (Figura 4.17). Estos trabajos sirvieron a los autores para demostrar la pérdida de adherencia y anclaje que se produce entre las diferentes barras afectadas por esta circunstancia. Sin embargo, fueron Nasser et al.⁵²⁴ quienes se centraron en analizar las corrientes de macrocelda a causa de estos defectos. Estos autores también utilizaron grandes piezas de hormigón armado para realizar una comparativa de los defectos entre armaduras hormigonadas a 10 y a 100 cm de altura. Los resultados obtenidos permitieron comprobar la tendencia de la zona con defectos a convertirse en un ánodo por su potencial más electronegativo. En cambio, mientras el conjunto del armado se mantenga en estado pasivo, las corrientes de macrocelda originadas tienen una repercusión prácticamente despreciable⁵²⁴.

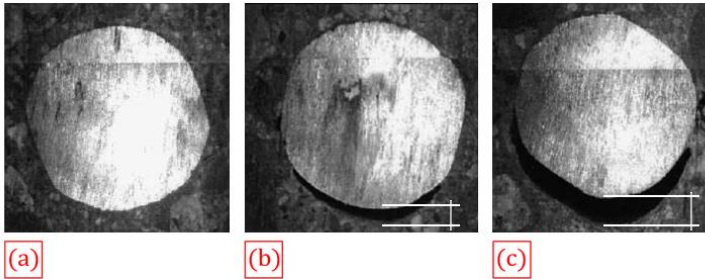


Figura 4. 17- Secciones con el defecto debido al asentamiento y sangrado del hormigón en barras horizontales situadas a: (a) 10 cm, (b) 100 cm y (c) 190 cm de profundidad de la superficie de hormigonado⁵³³.

Una de las conclusiones en la que coinciden ambos trabajos es la situación que se produce tras el despasivado del armado de estas piezas. Las zonas con defectos se convertirán en un área propensa a la corrosión con mayor facilidad que su entorno.

4.3.2. Armaduras despasivadas

Las pequeñas diferencias de potencial que pueden aparecer mientras el armado se mantiene en estado pasivo generan corrientes de macrocelda de intensidad despreciable, tal y como se demostró en el apartado anterior. Sin embargo, la convivencia de regiones en estado pasivo con zonas afectadas por fenómenos de corrosión activa (regiones despasivadas) incrementa la diferencia de potencial existente por los cambios que se producen en el entorno fisicoquímico de las armaduras. Este aumento de la diferencia de potencial repercute en la intensidad de la macrocelda originada, dando lugar a corrientes capaces de intensificar de manera importante la corrosión propia de una armadura. En los siguientes apartados se describen los casos más comunes que se pueden encontrar en las estructuras de hormigón armado.

4.3.2.1. Carbonatación del hormigón

Como se vio en el Apartado 1.4.1 [Capítulo 1], la carbonatación del hormigón genera un descenso de la alcalinidad de la disolución de

poro, reduciendo el pH desde valores en torno a 12 hasta valores del orden de 8-9⁸. Como consecuencia de esto, la región de una armadura alcanzada por el frente de avance de carbonatación sufrirá un cambio en su potencial electroquímico hacia valores más negativos, mientras que su entorno, todavía en estado pasivo, mantendrá potenciales más positivos. Esta diferencia de potencial generada conducirá a la creación de macroceldas cuya intensidad de corriente ya no puede ser obviada. Una situación representativa es la que se muestra en la Figura 4.18 y que corresponde a un muro con una exposición diferencial. Una de las caras está abierta a la atmósfera (disponibilidad de oxígeno para la reacción de reducción), mientras que la cara opuesta se encuentra expuesta a un ambiente con un alto contenido de CO_2 , como podría ser una zona de tráfico de vehículos, por ejemplo, un aparcamiento.

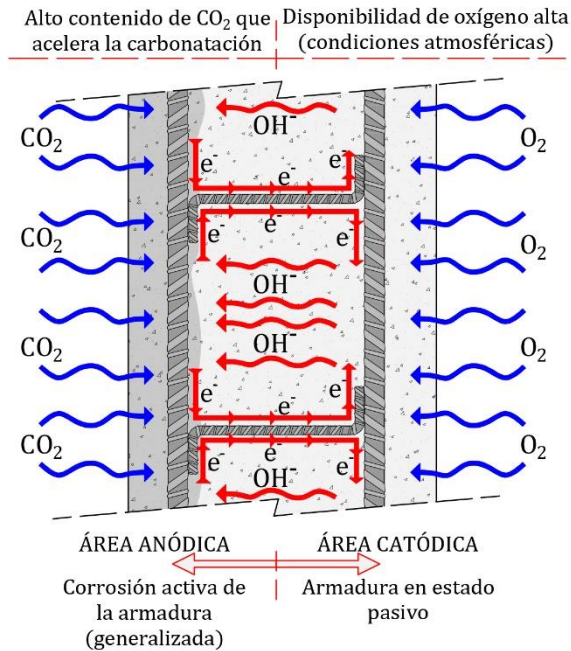


Figura 4. 18- Muro de hormigón armado carbonatado parcialmente. Elaboración propia.

El diagrama de la Figura 4.18 permite apreciar como el frente de avance de carbonatación es uniforme. En este caso, la carbonatación genera la despasivación total de la armadura de la cara más expuesta y, por tanto, se generan dos grandes regiones anódicas y catódicas compuestas por el armado de cada una de las caras del muro. Bertolini et al.⁴⁰ demostraron a través de sus estudios que en este caso es la resistividad del hormigón quien controla la intensidad de macrocelda, ya que es el limitante de la movilidad iónica entre los armados de cada cara. Estas afirmaciones se justificarán también en los siguientes apartados.

También existe la posibilidad de que se generen macroceldas por la presencia de defectos en el recubrimiento o la existencia de regiones de la armadura con menor recubrimiento que el resto de las barras que la rodean. En estos casos se propicia la despasivación de una zona concreta del armado previamente al resto, generando un área anódica en un entorno todavía en estado pasivo y, por tanto, catódico. Esta situación (Figura 4.19) es mucho más crítica que la descrita en la Figura 4.18 ya que las zonas anódica y catódica conviven muy próximas y la resistividad no limita, como anteriormente, la macrocelda originada. Este hecho favorece el aumento de la intensidad de este fenómeno.

Otro caso particular, similar a este último, fue el descrito por Clément et al.⁵²⁴, quienes se centraron en el estudio de la corriente de macrocelda cuando el frente de avance de la carbonatación alcanza las armaduras, pero no las sobrepasa. En este caso, la despasivación se produce en una de las caras de la armadura, mientras que la cara opuesta, todavía en estado pasivo, mantiene su condición de cátodo. La proximidad de ambos elementos induce a la creación de una macrocelda cuya intensidad puede ser también significativa. Tanto las modelizaciones numéricas realizadas por los autores, como el análisis visual (Figura 4.20) de las armaduras en esta condición, muestran como el daño se acumuló en la cara de la armadura en contacto con el hormigón carbonatado. Este daño genera importantes pérdidas de sección (en la imagen se puede

apreciar la pérdida parcial de las corrugas en dicha zona]. Según los mismos autores, la existencia de defectos en la interfaz acero-hormigón puede acelerar también la gravedad del daño, incrementando la pérdida de sección en la zona afectada⁵²⁴.

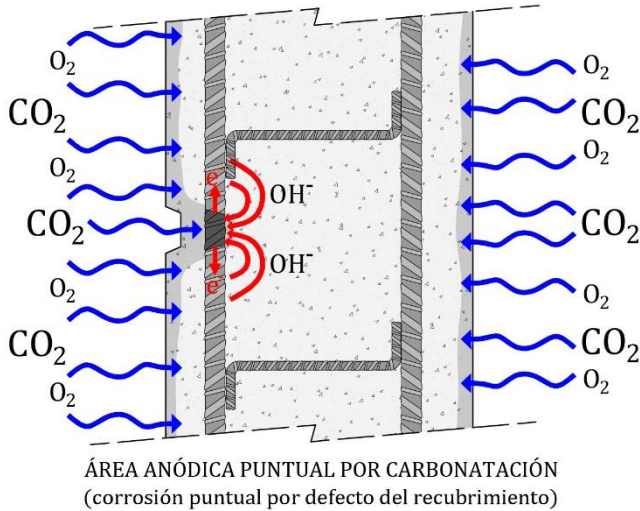


Figura 4. 19- Muro de hormigón armado con defecto en el recubrimiento expuesto a carbonatación. Elaboración propia.



Figura 4. 20- Inspección visual de una armadura afectada por la carbonatación en una de sus caras.⁵²⁴

4.3.2.2. Presencia de cloruros

El segundo de los principales agentes agresivos precursores de la corrosión es el ion cloro. La penetración de este anión se produce fundamentalmente por difusión⁵³⁴, y debido a la heterogeneidad del hormigón, alcanza las armaduras localmente, desencadenando la corrosión por picaduras. Tal y como se describió en el Apartado 1.4.2 [Capítulo 1], aunque se tiende a creer que esta región actúa como un ánodo puro, se ha observado que en estas zonas conviven áreas anódicas y catódicas⁵³⁵⁻⁵³⁷. La corriente generada en estos puntos está apoyada por la originada debido a la macrocelda, tal y como se describe en el diagrama de la Figura 4.21. La proximidad a la que se encuentran ánodo y cátodo intensifica la corriente de macrocelda y agrava el daño producido por este fenómeno⁵³⁸. En este caso, la relación de superficies cátodo-ánodo es la reguladora de la intensidad de corriente producida por la macrocelda que, a su vez, depende de la resistividad del hormigón (se describirá en el Apartado 4.4).

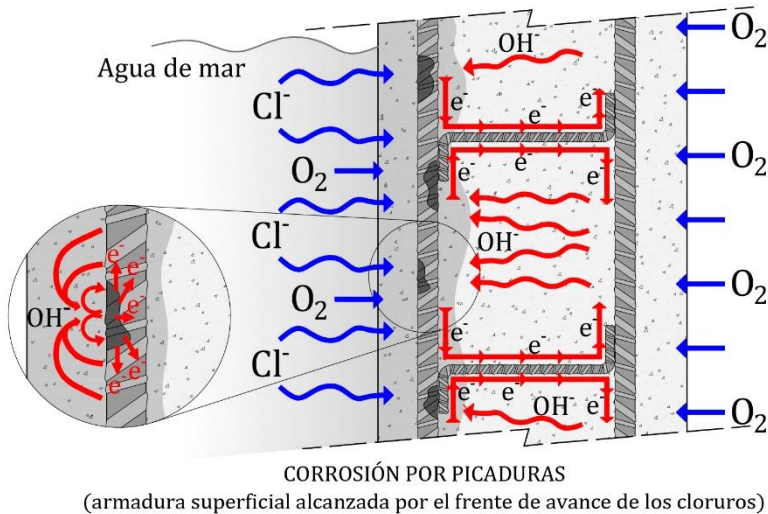


Figura 4. 21- Muro de hormigón armado con daños por picaduras. Elaboración propia

Las consecuencias de este fenómeno conducen a pérdidas de sección importantes en la zona de la picadura de manera acelerada, lo que se traduce en una merma de la capacidad mecánica en dicha zona y la creación de un punto débil en la armadura. Esta región será más susceptible de fallo ante esfuerzos mecánicos que su entorno⁵³⁹.

A pesar de ser la carbonatación y los cloruros los dos casos más representativos, en las estructuras de hormigón armado existen otras causas que pueden originar la creación de las macroceldas.

4.3.2.3. Armaduras con revestimiento de protección

Una de las soluciones para incrementar la vida útil de las estructuras de hormigón armado por la que optan muchos especialistas es la utilización de armaduras con revestimiento de protección. Este recurso se utiliza en estructuras expuestas a ambientes muy agresivos para evitar así la despasivación temprana de las barras. El sistema más utilizado para llevar a cabo esta protección es la aplicación de una resina epoxi sobre las armaduras más expuestas. Son varias las normativas y recomendaciones existentes (la mayoría ASTM) respecto al uso, inspección o puesta en obra de este tipo de piezas⁵⁴⁰⁻⁵⁴⁴. La resina epoxi genera una barrera que, a diferencia de la capa pasiva, puede mantener su estabilidad frente a variaciones en el pH como consecuencia de la carbonatación o la acidificación por la acción de los cloruros. En la Figura 4.22 se muestran algunos ejemplos de armaduras sobre las que se aplicó esta protección.



Figura 4. 22- Ejemplos de armaduras protegidas con resina epoxi^{545,546}.

El principal problema de esta solución técnica aparece cuando existen pequeños desperfectos [Figura 4.23a], como la pérdida de pintura en una zona concreta. Si esta región se ve afectada por la llegada del frente de avance de carbonatación o la acción de los cloruros [Figura 4.23b] se puede generar un ánodo puntual⁵⁴⁷. En el caso de que el armado protegido se encuentre conectado eléctricamente a otro sin protección y con disponibilidad de oxígeno suficiente para desarrollar la reacción de reducción, se puede originar una macrocelda. En este caso, la intensidad de corriente entre ambas regiones puede ser significativa debido a la ratio cátodo-ánodo existente.

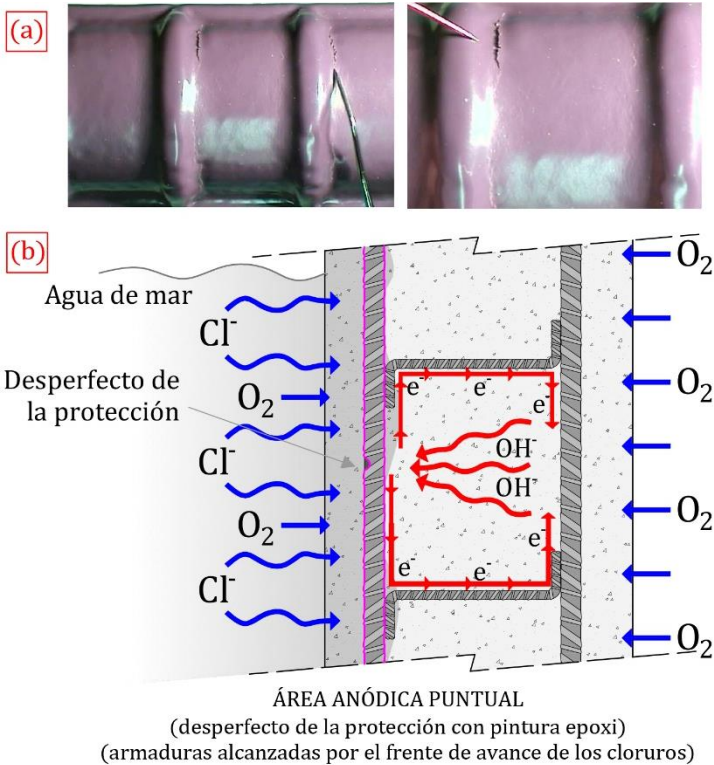


Figura 4. 23- Descripción gráfica de: (a) armadura protegida con resina epoxi con defectos⁵⁴⁷, y (b) macrocelda originada. Elaboración propia.

Esta solución como respuesta para aliviar el daño en ambientes muy agresivos se ha implementado en diferentes obras⁵⁴⁸⁻⁵⁵⁵, y las últimas estadísticas demuestran un continuo aumento en la utilización de barras protegidas con epoxi (datos obtenidos del CRSI, del inglés "*Concrete Reinforcing Steel Institute*")⁵⁵⁶. Sin embargo, en algunas de las estructuras donde se utilizó este recurso se detectaron, de manera prematura, daños como consecuencia de la corrosión. Uno de los ejemplos más representativos de estructura de hormigón armado con esta solución fueron los puentes construidos en los Cayos de Florida, con daños graves a los 7 años de su ejecución. Las investigaciones posteriores revelaron que la resina epoxi presentaba desperfectos como consecuencia de la manipulación defectuosa durante el encofrado y hormigonado. Estos daños, como los descritos en la Figura 4.23a, sirvieron para la formación de macroceldas, que según los técnicos responsables de la inspección, agravaron el daño y aceleraron el deterioro⁵⁵⁷.

Estos datos demuestran que en esta solución es muy importante cuidar la ejecución, pues de lo contrario, el resultado puede ser contraproducente. Algunos autores proponen que las barras que queden protegidas con pinturas deben estar aisladas eléctricamente del resto de la armadura para reducir la posible superficie catódica de la macrocelda⁴⁰. En cualquier caso, para evitar daños, las diferentes regulaciones en Europa obligan a realizar el tratamiento con epoxi una vez la ferralla se encuentra montada y soldada completamente⁵⁵¹. Este hecho ha reducido las posibilidades de uso de esta solución a elementos prefabricadas.

4.3.2.4. Armaduras en contacto con otros metales

Otra de las soluciones por las que optan numerosos especialistas es la utilización de metales resistentes a la corrosión en las zonas más expuestas, como el acero inoxidable⁴⁰. El hecho de utilizar este metal en favor del acero al carbono empleado normalmente se debe a su alta resistencia a la corrosión, obtenida gracias a la capa pasiva rica en cromo que se genera sobre su superficie⁵⁵⁸.

La alta resistencia del acero inoxidable ha sido estudiada por varios autores, quienes apuntan que este metal puede alcanzar valores críticos de contenido de cloruros del 5% respecto al peso de cemento⁹. Los casos en los que se alcanzan concentraciones tan altas son muy poco frecuentes. Estos mismos estudios apuntan que dicho valor podría bajar hasta el rango del 3-4% si la presencia de cloruros se produce en una zona carbonatada⁵⁵⁹ o si se trabaja con temperaturas superiores a 40°C⁵⁶⁰. Los valores del C_{crit} para el acero al carbono se presentaron en el Capítulo 1 (ver Apartado 1.4.2), y, a pesar de la dispersión de valores existente referente a este parámetro, la mayoría de los autores señalaban contenidos críticos entre 0,6 y 1% respecto al peso de cemento. Estos datos ponen de manifiesto la mejora que supone la utilización de acero inoxidable frente a ambientes con cloruros.

Gracias a su buen comportamiento frente a la corrosión, es frecuente encontrar obras que incluyan el acero inoxidable como armado, pero únicamente en las zonas con mayor riesgo de corrosión. El resto del armado se ejecuta con acero al carbono por cuestiones económicas (el coste del acero inoxidable puede ser entre 5 y 10 veces superior al del acero al carbono)⁸. Este hecho implica la creación de un par galvánico (macrocela generada por el contacto entre dos aleaciones metálicas distintas) y la problemática que ello conlleva⁵⁶¹.

Los estudios experimentales realizados hasta el momento demuestran que los efectos producidos por este par galvánico no son significativos como consecuencia de la similitud de potenciales entre el acero al carbono en estado pasivo y el acero inoxidable. Incluso, es posible bajo esta condición apreciar que el acero al carbono presenta un grado de nobleza ligeramente superior al acero inoxidable⁵⁶⁰.

Sin embargo, el acero al carbono, y bajo condiciones de corrosión activa, sí que presenta un potencial más electronegativo que el acero inoxidable. En cualquier caso, la repercusión de la macrocela

en esta situación no es tan significativa como la descrita en apartados anteriores ya que la corriente generada se mantiene en valores moderados. Esto se debe a que el acero inoxidable presenta un carácter catódico pobre a causa de que el sobrepotencial necesario para que se produzca la reacción de reducción del oxígeno en su superficie es mucho más alto que en el acero al carbono⁵⁶¹⁻⁵⁶³. Como se muestra en la Figura 4.24, la curva de polarización catódica del acero inoxidable (azul) es más baja que la del acero al carbono (morado)⁵⁶⁰. Este hecho reduce la diferencia de potencial entre los metales y, por tanto, la intensidad de la corriente de macrocelda que se podría generar.

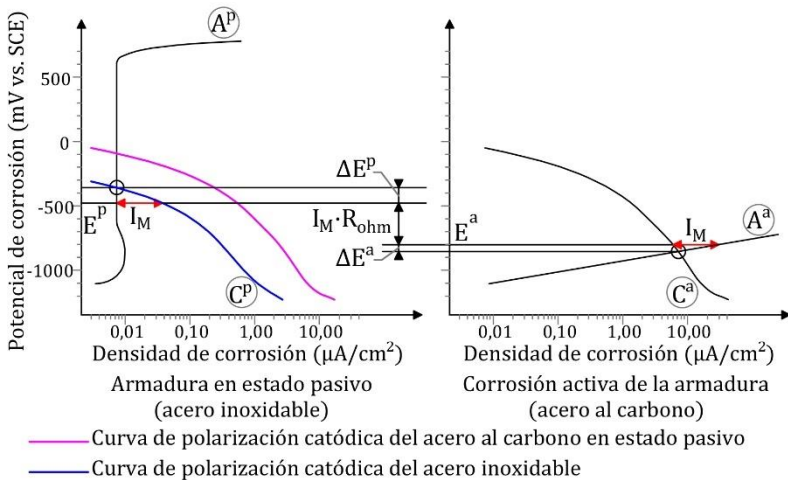


Figura 4. 24- Diagramas de Evans para el acero inoxidable en contacto con acero al carbono en estado de corrosión activo. Elaboración propia.

4.3.2.5. Estructuras en contacto con tomas a tierra

Las instalaciones de toma a tierra se ejecutan normalmente con cobre, aunque también pueden encontrarse tomas a tierra ejecutas con acero inoxidable o acero galvanizado⁴⁰.

Igual que en el caso anterior, las corrientes de macrocelda que se pueden generar debido a la convivencia del acero al carbono con una

toma a tierra son despreciables mientras el armado se mantenga en estado pasivo. Esto se debe a que el metal de la toma a tierra presenta un potencial electroquímico similar (cobre enterrado en el terreno) al acero embebido en hormigón y que mantiene su estado inicial de pasividad⁴⁰.

Esta situación puede cambiar si, por la presencia de agentes agresivos, las armaduras embebidas en hormigón perdieran su pasividad inicial. La conexión del armado despasivado con tomas a tierra puede ser peligrosa, ya que estas últimas pueden conformar una gran superficie catódica. Además, la macrocelda puede verse reforzada si los dos metales que participan en el par galvánico están en condiciones totalmente diferentes (armado en hormigón húmedo en contacto con el metal de la toma a tierra en terreno aireado). En este caso, la distancia entre los elementos puede ser la clave para que la macrocelda generada no alcance valores altos, ya que la diferencia de potencial entre los metales se disiparía por la resistencia óhmica existente entre ellos.

4.3.3. Fisuración

La presencia de fisuras es otra de las causas más comunes para que se originen corrientes de macrocelda internamente en las estructuras de hormigón armado. Estos defectos macroscópicos⁴⁰ son de gran importancia, sobre todo, en ambientes en los que la estructura está expuesta a un medio agresivo, como el ambiente marino. La alta alcalinidad del hormigón ofrece a las armaduras una protección química adecuada, y el recubrimiento actúa como barrera física contra agentes agresivos. Sin embargo, la presencia de defectos en esta capa, como la presencia de fisuras, hace que el acero quede expuesto directamente al ambiente, donde la tendencia del metal es corroerse.

Las fisuras en las estructuras de hormigón aparecen normalmente cuando los elementos se encuentran sometidos a tensiones de tracción superiores a las admisibles⁵⁶⁴. Cuando estas fisuras alcanzan las armaduras se produce la exposición directa al

ambiente y, además, se genera una vía de acceso directo para los cloruros, el oxígeno y la humedad, lo que desencadena un inicio rápido de los procesos de corrosión. En este caso, y en función del tamaño de la fisura, el proceso de transporte en esa zona se produce normalmente por succión capilar, mecanismo más rápido que el fenómeno de difusión que se desarrolla habitualmente en un recubrimiento en buen estado⁵⁶⁵.

La fisura produce una variación en el entorno fisicoquímico de la armadura puntualmente y favorece la aparición de procesos de corrosión activa. Sin embargo, el resto del armado mantiene su estado inicial de pasividad^{538,566}.

Autores como Schiessl et al.⁵⁶⁶ o Hamada et al.⁵⁶⁷ han demostrado a través de sus estudios la similitud de la corrosión inducida por los cloruros con la corrosión originada por la fisuración. En este caso, las macroceldas se producen por la formación de un ánodo localizado en el entorno de la fisura. Esta región se encuentra apoyada por una gran superficie catódica compuesta por el acero pasivo que se encuentra más próximo, tal y como se muestra en el diagrama de la Figura 4.25.

Jaffer et al.⁵⁶⁸ demostraron a través de su trabajo la pérdida de sección localizada que se produce en estos casos como consecuencia de la macrocelda. Otsuki et al.⁵⁶⁹ cuantificaron esta pérdida como 70 veces superior a la que se produciría en condiciones normales, sin la presencia de fisuras, ni la influencia de la macrocelda [corrosión uniforme]. Además, se debe considerar que la intensidad de corriente de la macrocelda puede aumentar si las condiciones descritas en la Figura 4.25 se producen en estructuras sumergidas o en contacto directo con un terreno que presente agentes agresivos, ya que la armadura está directamente en la disolución.

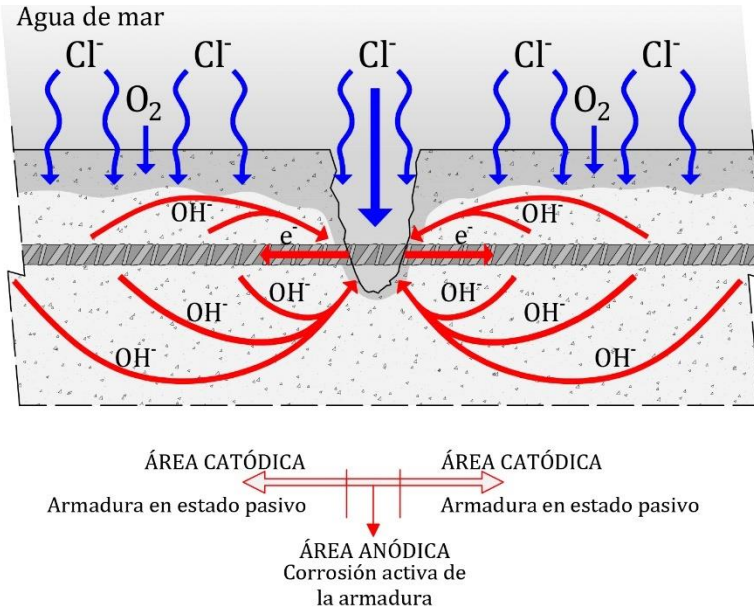


Figura 4. 25- Macrocelda originada por la presencia de una fisura en el recubrimiento. Elaboración propia.

En condiciones de exposición atmosférica, la intensidad de la macrocelda originada está condicionada por la superficie catódica que participa del proceso que, como ya se citó anteriormente, depende de la resistividad del hormigón. En el caso de elementos con una alta humedad, la resistividad del material disminuye, lo que permite participar del proceso a una mayor superficie catódica. Este incremento de área del cátodo se traduce en un aumento de la demanda de electrones en el ánodo y, por tanto, en un incremento de la intensidad de macrocelda y del daño en la armadura. En el caso de un hormigón con una mayor resistencia eléctrica, la oposición del material a la movilidad iónica producirá una disminución de la superficie catódica que actúa en la pila electroquímica generada y el descenso de la intensidad de macrocelda⁵⁷⁰. En los siguientes apartados, y mediante pequeños trabajos experimentales, se profundizará en estas afirmaciones.

Otros factores que se deben tener en cuenta en las macroceldas a causa de la fisuración son la influencia del ancho de la fisura y las características del recubrimiento y del armado. Raupach⁵³⁸ analizó la pérdida de masa que se produce en las barras de piezas expuestas a un ambiente agresivo y con diferentes niveles de fisuración (ancho de fisura). Los datos obtenidos demostraron que el daño se incrementa cuanto mayor es el ancho de fisura y menor el recubrimiento, ya que los agentes agresivos (en este caso agua de mar, cloruros) alcanzan las armaduras más fácilmente⁵³⁸. El ancho de fisura crítico para un hormigón convencional (relación agua/cemento 0,5), según indicó el propio autor, es de 0,1 mm. A partir de anchos de fisura superiores, la pérdida de masa que se produce en una barra en la zona fisurada aumenta considerablemente, mientras que por debajo se mantiene un grado de deterioro despreciable. El mismo autor indica que estos resultados no deben considerarse concluyentes ya que influyen también parámetros como el recubrimiento o el tipo de hormigón, y que también pueden condicionar estos datos. Otro parámetro que también es señalado como determinante en los procesos de corrosión originados por la presencia de fisuras es la influencia del diámetro de la armadura, como demostró Schiebel en su estudio⁵⁷¹. A pesar de que la estrategia de utilizar un mayor número de barras y de menor diámetro permite reducir el ancho de fisura, según señalan Rodríguez et al.¹⁶¹, en lo que respecta a la corrosión y las corrientes de macrocelda puede ser contraproducente. La utilización de armaduras con menor diámetro puede fomentar la aparición de ánodos puntuales de menor tamaño en un entorno en el que existe una mayor superficie catódica. Este fenómeno se traduce en un incremento de la demanda de electrones y una pérdida de sección puntual mucho mayor^{538,571}.

Todos estos trabajos en torno a las macroceldas en la zona de fisuras conducen a afirmar que este problema no puede ser resuelto mediante limitaciones del ancho de fisura ni del tipo de armado empleado, sino que se debe optar por emplear hormigones de buena

calidad y recubrimientos adecuados que protejan perfectamente las armaduras⁵³⁸.

4.3.4.Reparaciones

La corrosión de las armaduras embebidas en las estructuras de hormigón es un daño muy común que se puede apreciar incluso a edades muy tempranas. Este hecho obliga a llevar a cabo tareas de reparación que normalmente se ejecutan mediante la técnica de parcheado [*"patch repairs"*]⁵⁸. Este tipo de intervenciones se efectúan siguiendo normalmente la secuencia (Figura 4.26):



Figura 4. 26- Reparación mediante parcheado⁵⁷².

- tras la localización de la región del armado afectada por la corrosión, el primer paso consiste en la retirada del recubrimiento;
- una vez descubierta totalmente la armadura, se procede con una limpieza superficial de la barra con medios no invasivos, como un cepillado mecánico. La finalidad de este paso es la retirada de los óxidos formados y acumulados en la superficie del metal;
- por último, y previa humectación de la zona reparada, se rellena el vacío generado con un mortero de reparación. El mortero utilizado debe ser de retracción controlada para

evitar la aparición de fisuras entre la zona existente y el nuevo producto.

Desde el punto de vista electroquímico y de la corrosión, esta intervención se traduce en la repasivación de la barra: actuar sobre una región anódica para otorgarle de nuevo su pasividad inicial. Sin embargo, este hecho favorece que se generen de nuevo fenómenos de macrocelda. En la Figura 4.27 se muestra el proceso de reparación descrito anteriormente y el carácter anódico y catódico de cada zona para cada instante.

En el momento previo a la reparación [Figura 4.27a], sobre la superficie del acero conviven regiones catódicas y una zona anódica que conforman una macrocelda. El estado pasivo de las zonas adyacentes le otorga un carácter catódico completamente opuesto al comportamiento anódico de la región afectada por la corrosión a causa de la llegada de los cloruros. En este caso, y si la retirada del recubrimiento no se realiza adecuadamente y abarcando toda la región anódica [Figura 4.27b], una vez finalizada la intervención, en la zona intermedia se genera un estado incipiente de corrosión sobre la armadura, denominado por algunos autores como "*ring-anode effect*" (efecto de anillo anódico)¹⁵⁸ [Figura 4.27c]. En este caso, se origina la convivencia de un metal con un marcado carácter catódico [zona reparada que acaba de recuperar su estado inicial de pasividad], rodeado del acero con un potencial más electronegativo que actuará como ánodo. La nueva macrocelda generada favorecerá que se incremente el daño en las zonas adyacentes. Este ha sido el motivo por el que numerosas reparaciones han requerido de intervenciones periódicas posteriores a la primera actuación.

Raupach⁵⁷³ propone en sus estudios que este tipo de intervenciones deben eliminar el recubrimiento de toda la zona anódica e incluso incrementar el ámbito de la reparación con un margen de seguridad suficiente. El propio autor también indica la dificultad de acotar con precisión la zona y predecir el futuro comportamiento de las regiones adyacentes, haciendo referencia a la variedad de criterios de distintas normas existentes⁵⁷⁴⁻⁵⁷⁶.

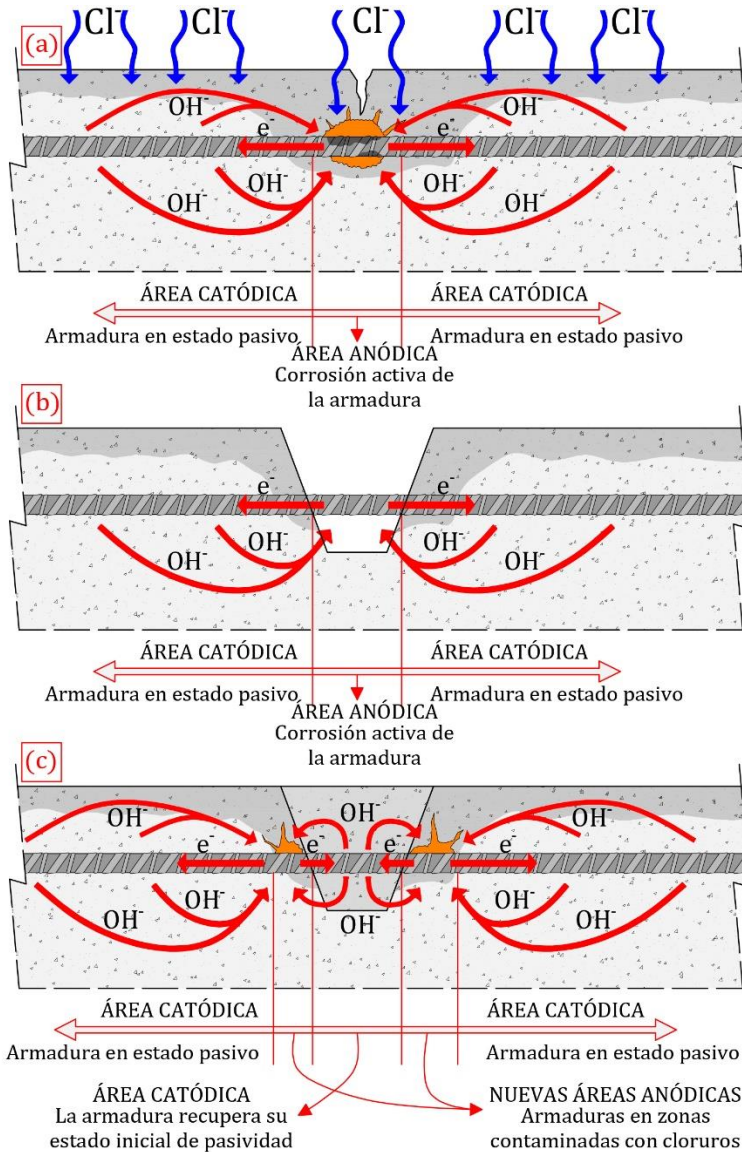


Figura 4. 27- Esquema de intervención mediante parcheado: (a) detección de la zona dañada, (b) retirada del recubrimiento y limpieza del armado y (c) relleno. Elaboración propia.

Otro de los errores que se comete en este tipo de intervenciones es el rellenado de manera deficiente. Tras la retirada de todo el hormigón que envuelve la zona afectada y la limpieza mediante cepillado, la nueva protección de las armaduras debe envolver completamente el metal. En muchas ocasiones, el rellenado no se realiza de manera adecuada y se pueden generar oquedades en la parte posterior de la barra. En la Figura 4.28 se muestran varias imágenes de este defecto, simulado con una maqueta en laboratorio. En la Figura 4.29 se muestra este proceso de reparación y el defecto que se genera cuando no se lleva a cabo de manera inadecuada.

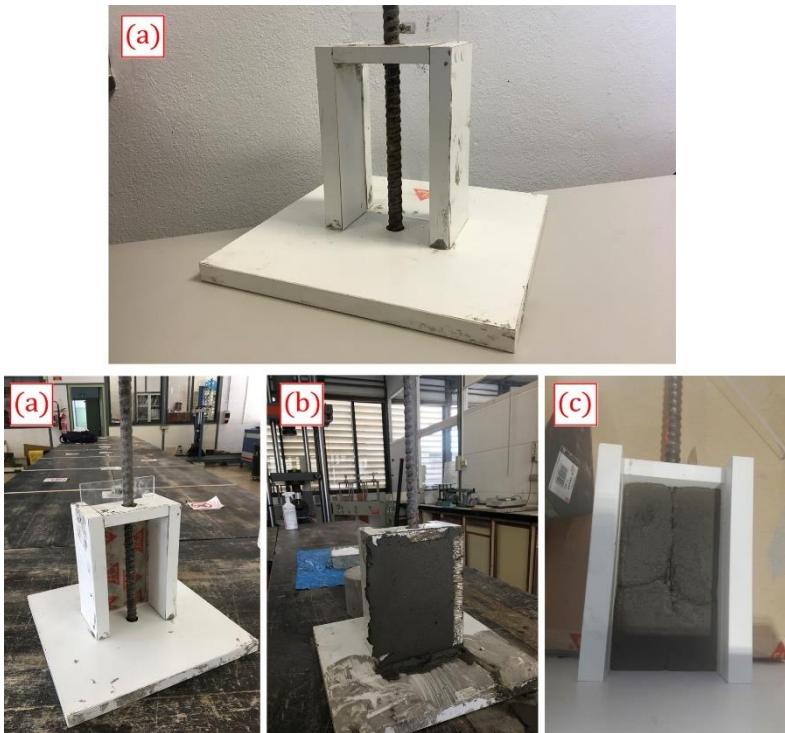
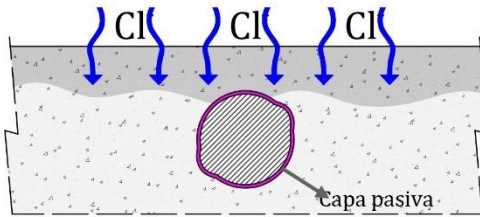
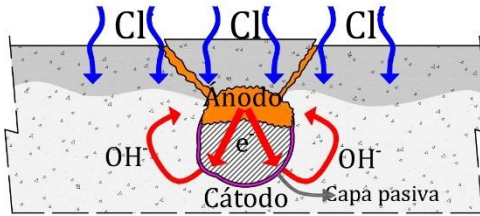


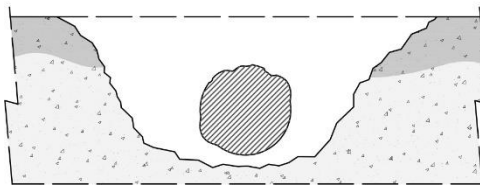
Figura 4. 28- Defecto en la parte posterior de una armadura tras reparación. Ejemplo con (a) maqueta de trabajo, (b) cara anterior y (c) cara posterior. Elaboración propia.



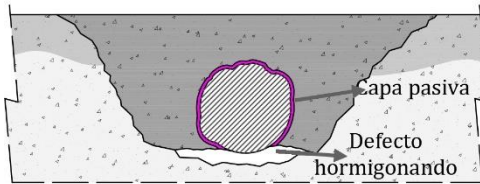
(a) Penetración de los cloruros alcanzando parte del recubrimiento más superficial. Inicio de la corrosión.



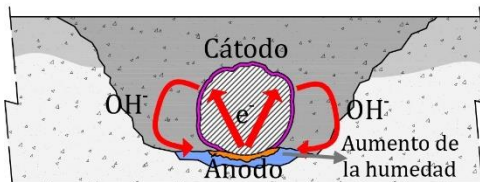
(b) La acumulación de productos procedentes de la oxidación del hierro genera tensiones internas y finalmente la pérdida del recubrimiento.



(c) Una vez el daño se hace visible se llevan a cabo las tareas de reparación. En primer lugar se retira el recubrimiento y se cepilla el refuerzo.



(d) Las dimensiones del área de trabajo genera que en ocasiones el relleno sea deficiente generando una cámara de aire en la parte posterior del refuerzo.



(e) La parte del hierro sin protección sufrirá de daños por corrosión a corto plazo por el fenómeno de las macroceldas.

Figura 4. 29- Resumen gráfico del proceso de reparación mediante parchado con defecto en el relleno. Elaboración propia.

La presencia de vacíos en la interfaz acero-hormigón es una línea de investigación que ha atraído el interés de muchos autores^{524,577-581}. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se centran en los vacíos generados por un mal vibrado, que pueden alcanzar tamaños del orden de micras y suelen estar localizados en la parte inferior de las armaduras situadas en posición horizontal ("*top bar effect*", ver Apartado 4.3.1 de este mismo capítulo). Muy pocos trabajos han analizado la presencia de estos vacíos como consecuencia de una reparación mal ejecutada. En estos casos, el tamaño de estos defectos puede ser de varios milímetros⁵⁸². Estos vacíos en la interfaz acero-hormigón generan la aparición de importantes diferencias en las condiciones físicas de la superficie del metal. Esto se debe al cambio significativo en las características del acero en contacto con la matriz de la pasta de cemento en comparación con el acero en contacto con un hueco. Como consecuencia de todo ello, se induce la creación de una macrocelda entre las distintas secciones de la armadura, tal y como se describe en la Figura 4.29e. La región catódica se encuentra protegida por la capa pasiva que le otorga la alta alcalinidad del nuevo hormigón, pero la zona posterior se encuentra totalmente expuesta. Angst et al.⁵⁸² indican que estos vacíos no se encuentran rellenos de agua inicialmente. Sin embargo, la humedad de estos huecos puede aumentar posteriormente dependiendo de las condiciones de exposición, lo que provoca un incremento de las intensidades de corriente de macrocelda de esta región. Nam et al.⁵⁸³ afirman que estos vacíos facilitan el inicio de la corrosión en estas zonas, cuyo mecanismo implica también al armado contiguo que funciona como cátodo.

Todos estos casos analizados ponen de relieve la importancia de la macrocelda y la amplia casuística que puede originarlas. El repaso bibliográfico realizado también indica la necesidad de convivir con las macroceldas, ya que se trata de un fenómeno que no se puede eliminar completamente. Por este motivo, la siguiente cuestión que debe considerarse es el estudio de los factores que influyen o afectan a la intensidad en la que se desarrollan estos fenómenos.

4.4. Factores que influyen en la intensidad de las corrientes de macrocelda

En el apartado anterior se han descrito las causas que pueden originar la formación de las macroceldas de corrosión en las estructuras de hormigón armado. En el caso de macroceldas en armaduras que mantienen su estado inicial de pasividad se ha demostrado, con la ayuda de los diagramas y ecuaciones de Butler-Volmer, que su intensidad puede considerarse despreciable. Sin embargo, si la macrocelda la componen regiones en estado pasivo y zonas en un estado de corrosión activo situadas lo suficientemente próximas, las corrientes de macrocelda aumentan considerablemente y su comportamiento debe ser considerado en el análisis de la corrosión de una estructura.

Esta relación de proximidad citada es uno de los factores que puede influir en el valor de la intensidad de las corrientes de macrocelda. En este apartado se analizarán, mediante trabajos experimentales con armaduras en disolución y embebidas, la influencia del tipo de hormigón (y su resistencia eléctrica) y de la relación de superficies cátodo/ánodo existente en las macroceldas. Además, se presentará también un estudio de la influencia de las condiciones de exposición en la intensidad de las corrientes de macrocelda que se generan internamente en los elementos de hormigón armado.

4.4.1. Resistividad del hormigón

Al inicio de este capítulo, para describir de manera sencilla el fenómeno de la macrocelda, se presentó un circuito reducido a dos segmentos de armaduras, ambos embebidos en una pieza de hormigón, pero situados en diferentes entornos electroquímicos (ver Figuras 4.4 y 4.5).

La representación de este sistema mediante las ecuaciones y diagramas de Butler-Volmer sirvió para demostrar teóricamente cómo para una diferencia de potencial fija, la intensidad de la macrocelda y la resistencia eléctrica del hormigón guardan una

relación inversamente proporcional. Este hecho se verificó a través de las ecuaciones resultantes para el nuevo equilibrio del sistema y la Ley de Ohm:

$$E^p - E^a = R_{ohm} \cdot I_{MACRO} \quad 4.23$$

donde E^p y E^a son los nuevos potenciales del metal en estado pasivo y en estado de corrosión activa respectivamente tras la polarización originada por la macrocelda. El parámetro R_{ohm} hace referencia a la resistencia eléctrica del hormigón e I_{MACRO} es la intensidad de la macrocelda.

En este apartado se presenta un estudio en disolución para demostrar de manera práctica la influencia que tiene la resistencia eléctrica del hormigón en la intensidad de corriente de la macrocelda.

4.4.1.1. Materiales y métodos

Para simular una macrocelda y estudiar su intensidad en función de la resistencia eléctrica del material, se fabricaron 15 celdas como las que se describen en la Figura 4.30. Cada celda estaba compuesta por dos compartimentos separados por un tabique poroso. Esta separación consistía en un disco de hormigón de $\varnothing 100$ mm y 20 mm de espesor obtenidos de la zona central de cilindros ($\varnothing 100$ mm y 200 mm de altura), mediante corte con sierra mecánica. Por cada una de las dosificaciones presentadas en el Capítulo 2 (hormigones C30, C40, C50, C90 y C150) se fabricaron 3 probetas, lo que supone un total de 15 celdas para el análisis de la macrocelda. Sobre cada uno de los discos obtenidos se aplicó una capa de resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹ en la superficie lateral para evitar fugas por dicha región. Una vez fijada la pieza a los compartimentos con masilla sellante (Sikaflex®-111)⁴⁵¹, se protegió además toda la zona con cinta de teflón.

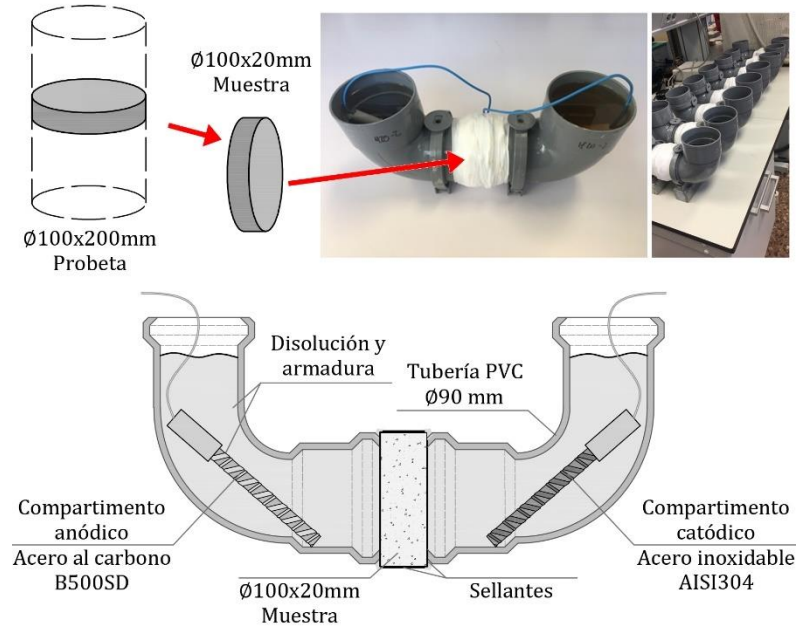


Figura 4. 30- Celda para estudio de la macrocelda. Elaboración propia.

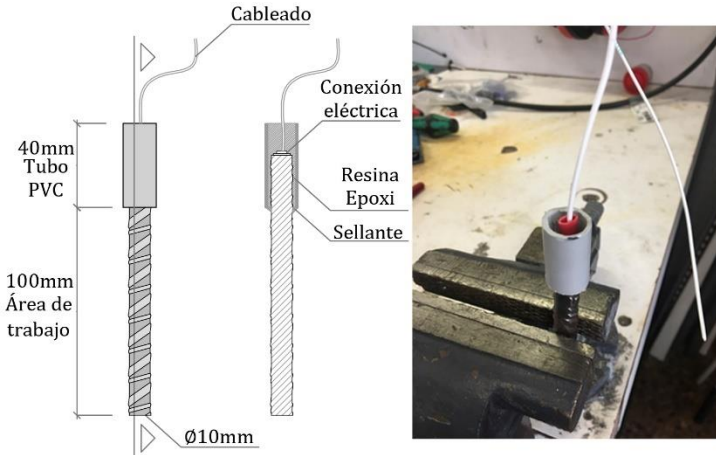


Figura 4. 31- Preparación de los segmentos de armadura para el estudio. Ejemplo armadura de acero al carbono. Elaboración propia.

Los compartimentos de cada celda fabricada fueron divididos en anódicos y catódicos. En cada compartimento anódico se sumergió un segmento de armadura ($\varnothing 10$ mm; acero B500SD) con una conexión eléctrica aislada, tal y como se muestra en las Figuras 4.30 y 4.31. La conexión eléctrica se realizó mediante mecanizado y quedó totalmente embebida en el encamisado, que se rellenó con resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹ para asegurar la estanqueidad de dicho punto debido a que la pieza estaría completamente sumergida en la disolución. En los compartimentos catódicos se sumergió una armadura de acero inoxidable (AISI 304 $\varnothing 10$ mm) con conexión eléctrica idéntica a la descrita en la Figura 4.31.

Este tipo de celdas han sido un recurso utilizado por otros autores para el análisis de las macroceldas^{153,584-587} y también es típica su utilización en ensayos para determinar el coeficiente de difusión de los cloruros en hormigón¹²⁵. Por ejemplo, Andrade et al.¹⁵³ se valieron de discos de unos pocos milímetros (3 mm) para conformar el tabique poroso. Para el estudio presentado en este apartado se utilizaron discos de 20 mm de espesor porque se consideró que, para espesores menores, pueden generarse fisuras o defectos durante la preparación y corte de la muestra que pueden atravesar la sección de la pieza en su totalidad y alterar los resultados.

Para la simulación de diferentes alcalinidades, y propiciar así la existencia de macroceldas, por cada celda fabricada, el compartimento catódico se rellenó con una disolución **0,1M NaOH**. La alcalinidad de esta disolución se sitúa en torno a pH~13-14, simulando las condiciones iniciales del hormigón. En este caso, las armaduras sumergidas en esta disolución actuarán como cátodos, ya que, además, fueron preparadas con acero inoxidable. En el segundo compartimento se utilizó una solución **0,5M NaCl** para forzar el carácter anódico del metal, favoreciendo así que en este segmento de armadura se generen los procesos de corrosión.

La configuración descrita anteriormente se analizó durante 2 semanas. Para ello, cada pareja de armaduras (compuesta por una

barra de acero al carbono y una de acero inoxidable) fue sumergida en el compartimento correspondiente de cada celda. Esta configuración se mantuvo durante la primera semana para asegurar la despasivación de la armadura situada en el compartimento anódico (acero al carbono). Además, durante este periodo las dos armaduras de cada celda se mantuvieron conectadas mediante el cableado, generando las condiciones para la formación de una pila electroquímica, induciendo así la aparición de las corrientes de macrocelda. Una vez transcurrida la primera semana se realizaron medidas cada 24 horas de la corriente generada entre cada pareja de electrodos en cada celda de estudio (proceso que se extendió durante la segunda semana). Esta medida se llevó a cabo con un Zero Resistance Ammeter (ZRA), modelo Keithley 2000 Tektronix (Figura 4.32a). El valor considerado se tomó a los cinco minutos de iniciar la medida, para asegurar que la señal estaba lo suficientemente estable. Además, el valor obtenido se normalizó por la superficie del electrodo del compartimento anódico para obtener la densidad de corriente de macrocelda (i_{MACRO}).

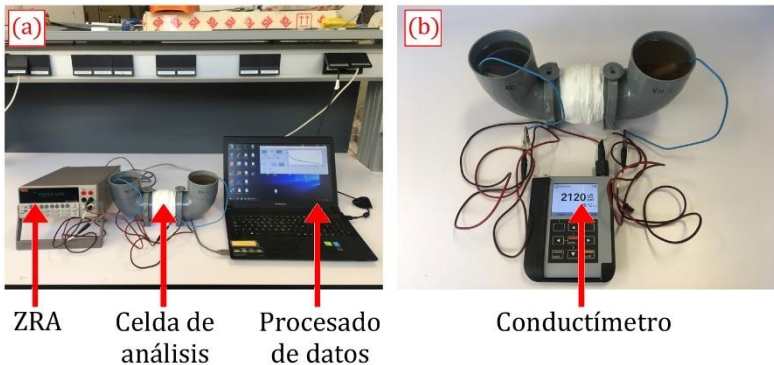


Figura 4. 32- Medida de (a) la intensidad de corriente de macrocelda y (b) de la resistencia eléctrica. Elaboración propia.

El segundo parámetro analizado fue la resistencia eléctrica de cada celda mediante la medida de la conductancia entre las diferentes parejas de armaduras sumergidas. La medida se llevó a cabo con un

conductímetro, modelo Knick Portavo Cond. (Figura 4.32b). El valor considerado se tomó a los dos minutos tras el inicio de la medida, para asegurar que la señal también presentaba la estabilidad suficiente. La resistencia eléctrica del material (R) se obtuvo mediante el cálculo de la inversa de la conductancia.

Además, durante todo el proceso se controló la alcalinidad de las disoluciones mediante la medida del pH en cada compartimento de cada celda de estudio con la ayuda de un pH-metro, modelo CRISON-GLP 22. Durante las dos semanas de estudio no se observaron cambios, mostrando un valor constante de pH= 7-8 y pH= 12.5-13.5 en las disoluciones anódicas y catódicas respectivamente.

4.4.1.2. Resultados y discusión

En las Figuras 4.33. y 4.34. se muestran los valores promedio obtenidos durante la segunda semana (etapa de seguimiento) de la intensidad de corriente de macrocelda normalizada por la superficie del metal del compartimento anódico (i_{MACRO}) y de la resistencia eléctrica (R) respectivamente.

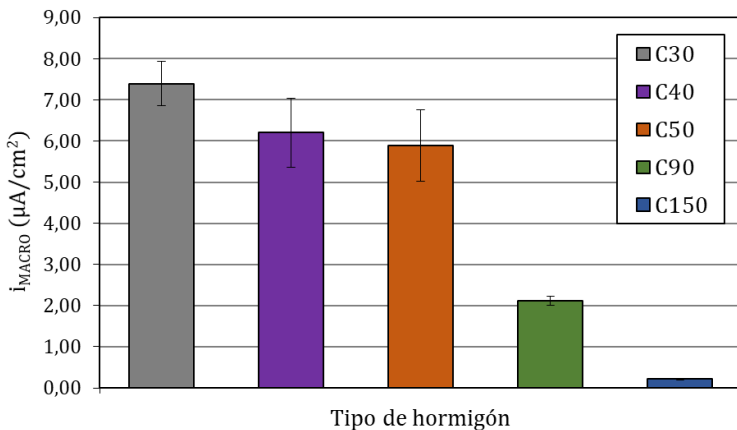


Figura 4. 33- Densidad de corriente de macrocelda (i_{MACRO}) obtenida para los distintos casos analizados. Elaboración propia.

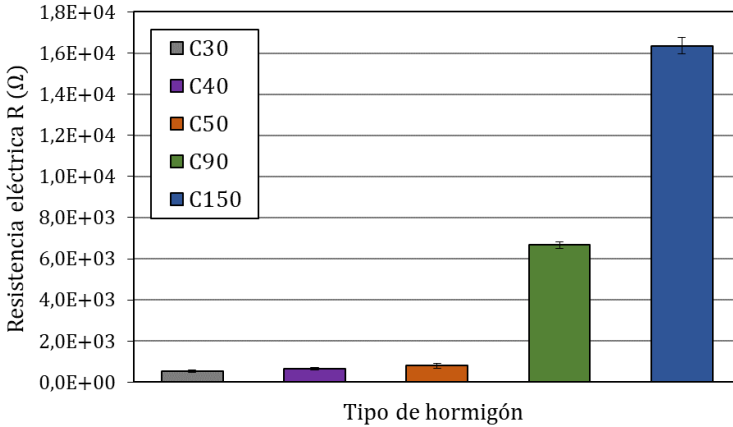


Figura 4. 34- Valor de la resistencia eléctrica [R] obtenida en las distintas configuraciones de celdas analizadas. Elaboración propia.

Además, en la Figura 4.35. se correlacionan los valores promedio obtenidos de la densidad de corriente de macrocelda y la resistencia eléctrica. Este análisis demuestra la correlación inversa entre ambos parámetros, es decir, a menor resistencia del medio, mayor densidad de corriente, circunstancia ya descrita teóricamente en la introducción de este apartado.

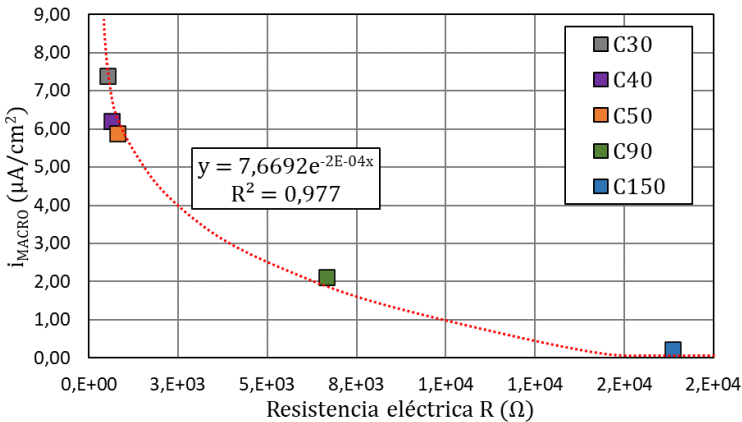


Figura 4. 35- Comparativa de los resultados de i_{MACRO} y R obtenidas en los distintos hormigones analizados. Elaboración propia.

Las celdas separadas por las muestras fabricadas con el hormigón C90 presentaron una densidad de corriente de macrocelda un 60% inferior a la obtenida para los hormigones convencionales (C30, C40 y C50). En el hormigón C150 los resultados fueron un orden de magnitud menores que en el C90. Estos datos reflejan la repercusión que tienen estos hormigones en las corrientes de macrocelda: una estructura mucho más densa y una red porosa de mayor tortuosidad. Estos factores reducen la permeabilidad de ambos hormigones y favorecen que la resistencia a la circulación iónica del medio sea mucho mayor. Sin embargo, esta diferencia entre ambos hormigones (C90 y C150), reflejada sobre todo en el estudio del valor de R , no coincide con los datos obtenidos del ensayo de resistividad presentado en el Apartado 2.3.9 del Capítulo 2. En ese caso, la diferencia entre ambos hormigones era prácticamente inexistente, sobre todo durante los primeros meses del seguimiento realizado. Esta similitud se justificó haciendo referencia a las conclusiones de trabajos como el presentado por Song et al.⁵⁸⁸, quienes ya indicaron la influencia de la presencia de fibras metálicas en el descenso de la resistividad de los hormigones con fibras. Además, Martinie et al.⁴⁸³ reflejaron en sus estudios la influencia del tamaño de la probeta y la alineación de fibras en muestras pequeñas (4x4x16 cm). En este caso la diferencia de la resistencia eléctrica entre ambos hormigones no fue insignificante, sino que las muestras fabricadas con C150 presentaron valores un 300% superiores a los resultados obtenidos en muestras C90. Este dato indica la idoneidad de utilizar una membrana entre compartimentos obtenida a partir de una probeta más grande, ya que se consigue una muestra con una distribución de fibras más heterogénea que evidencia claramente la diferencia de resistividades entre el C90 y el C150. Otro detalle que arrojaron los resultados obtenidos fue la escasa diferencia entre los 3 hormigones convencionales. El hormigón C40 mostró un valor de i_{MACRO} un 20% menor que el C30, pero únicamente un 5% superior al C50. Esta tendencia también se evidenció en los diferentes ensayos de caracterización presentados en el Capítulo 2.

4.4.1.3. Conclusiones

A través de los resultados obtenidos se pudo comprobar la idoneidad de la utilización de celdas como la descrita en este caso experimental para llevar a cabo estudios rápidos de fenómenos de macrocelda en disolución. Otra de las comprobaciones realizadas a partir de los datos obtenidos en este caso práctico fue el estudio de la influencia de la resistencia eléctrica del hormigón en la intensidad de corriente de la macrocelda. Tal y como se indicó en el desarrollo teórico de este capítulo, y según la Ley de Ohm, para una diferencia de potencial fija, la resistencia óhmica (en este caso la resistencia eléctrica de cada celda) y la intensidad de macrocelda son inversamente proporcionales [Ecuación 4.24].

$$E^p - E^a = R_{ohm} \cdot I_{MACRO} \quad 4.24$$

Sin embargo, la macrocelda que se ha estudiado en este caso práctico no representa realmente la situación que se produce internamente en las estructuras de hormigón armado, donde las superficies tanto de ánodo como de cátodo pueden no ser iguales y variar en función de las condiciones de la pieza analizada. Esto se debe a que la superficie de las regiones que participan en un proceso de macrocelda dependen de la resistencia eléctrica del hormigón. Por tanto, la importancia de este parámetro no solo reside en la resistencia que opone a la movilidad iónica, sino también en la relación de superficies cátodo-ánodo que participa de la macrocelda. Este detalle se describe gráficamente en los diagramas de la Figura 4.36. En este caso, dado un ánodo localizado en una pieza de hormigón armado, la resistencia eléctrica es quien limita la superficie catódica que demanda electrones del ánodo. El incremento de superficie catódica supone un incremento de la demanda de electrones que modificará la intensidad de macrocelda generada. En el siguiente apartado se demostrará cómo influye esta ratio de superficies catódica-anódica en la intensidad de corriente de macrocelda. Para ello, se emplearán tanto un caso práctico de armaduras en disolución como embebidas.

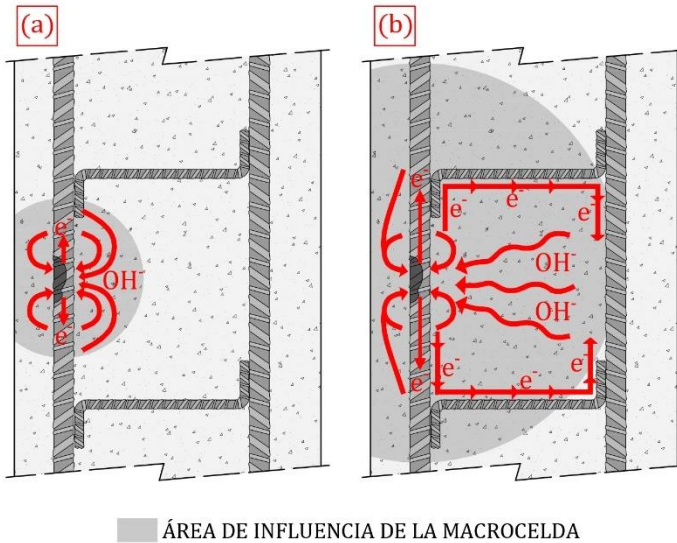


Figura 4. 36- Influencia de la resistividad del hormigón en la macrocelda de corrosión: [a] alta resistividad y [b] baja resistividad. Elaboración propia.

4.4.2. Ratio cátodo/ánodo

En el apartado anterior ya se introdujo la repercusión de la resistividad del hormigón en el tamaño de la superficie catódica que participa en los procesos de macrocelda frente a un ánodo localizado. Si la disponibilidad de oxígeno en dicha zona no está condicionada, la reacción de reducción en el cátodo demandará un mayor número de electrones del ánodo que si se tratara de una superficie catódica inferior. El mayor sacrificio que se impone a la región anódica en este caso condiciona la intensidad de los procesos de macrocelda (I_{MACRO}).

En el caso práctico descrito en este apartado se estudiará en qué medida afecta a la intensidad de corriente de macrocelda la variación en la ratio de superficie catódica y anódica que participa del sistema.

4.4.2.1. Materiales y métodos

Para poder relacionar la influencia de la ratio cátodo/ánodo en la intensidad de macrocelda se decidió emplear dos aproximaciones: un estudio en disolución, como el descrito anteriormente, y un estudio en hormigón. El objetivo de este doble enfoque fue también establecer las diferencias entre ambos métodos de estudio.

- Estudio en disolución

Debido a la idoneidad del modelo de celda presentado en el apartado anterior para la medida rápida de una macrocelda, en este estudio se recreó un sistema idéntico, pero en el que se varió la superficie de las armaduras sumergidas en las disoluciones. En la Figura 4.36 se muestran las diferentes ratios de superficies cátodo/ánodo utilizadas, también indicadas en la Tabla 4.1.

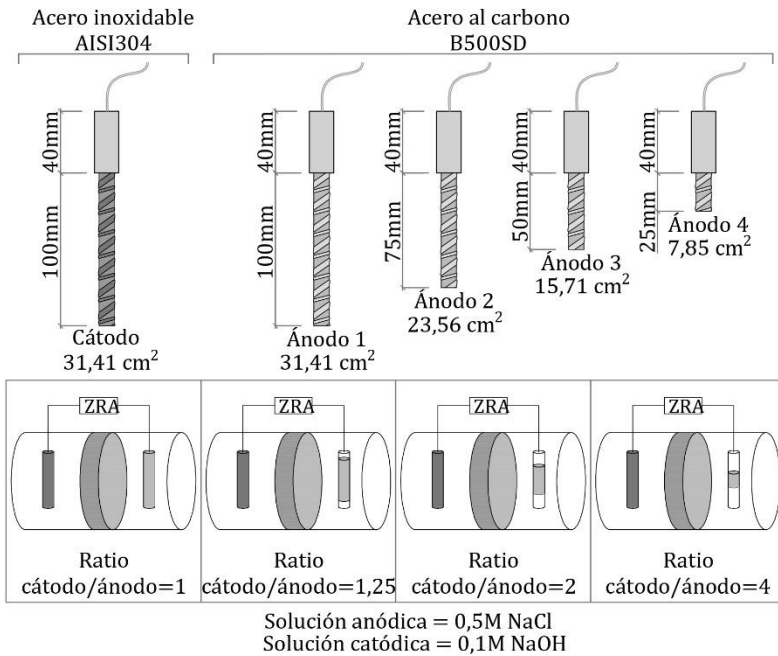


Figura 4. 37- Configuraciones de superficies cátodo-ánodo empleadas. Elaboración propia.

Tabla 4. 1- Configuraciones de superficies cátodo-ánodo utilizadas. Elaboración propia.

<i>Ratio Cátodo/Ánodo</i>	<i>1</i>	<i>1,25</i>	<i>2</i>	<i>4</i>
<i>Superficie cátodo (cm²) [acero inoxidable]</i>	<i>31,41</i>	<i>31,41</i>	<i>31,41</i>	<i>31,41</i>
<i>Superficie ánodo (cm²) [acero al carbono]</i>	<i>31,41</i>	<i>23,56</i>	<i>15,71</i>	<i>7,85</i>

Cabe recordar que por cada uno de los hormigones cuyo estudio se presentó en el Capítulo 2 (C30, C40, C50, C90 y C150) se prepararon tres celdas, es decir, 15 celdas en total. En este caso, cada una de las configuraciones descritas en la Tabla 4.1 se analizó durante 2 semanas. Para ello, en primer lugar, se sumergieron cada pareja de armaduras durante la primera semana, y se mantuvieron conectadas eléctricamente mediante el cableado preparado previamente. Este proceso se extendió durante 7 días para asegurar la despasivación del acero al carbono. Transcurrido este tiempo, cada 24 horas, y durante una semana, se midió la intensidad de macrocelda mediante un amperímetro de resistencia casi nula ZRA [Zero Resistance Ammeter]. El valor considerado de este parámetro se tomó a los cinco minutos de iniciar la conexión, para permitir que la señal alcanzara la estabilidad. El resultado obtenido se normalizó por la superficie de la armadura anódica para obtener la densidad de corriente de macrocelda (i_{MACRO}). Tras esta medida se analizó el valor de la resistencia eléctrica (R) existente entre cada pareja de armaduras con un conductímetro modelo Crison GLP-32. Esta medida también se extendió para permitir la estabilización del sistema, tomando el dato final a los dos minutos del inicio. Al finalizar ambas medidas, cada pareja de armaduras se volvió a conectar eléctricamente mediante el cableado hasta la medida del día siguiente. Durante todo el proceso, que se extendió ocho semanas, se controló la alcalinidad de las disoluciones con un pHmetro, modelo Crison GLP-22 (Figura 4.38). En este caso y debido a la duración del plan experimental, se pudieron apreciar variaciones

significativas en la alcalinidad de la disolución, por lo que se decidió renovarlas cada dos semanas para mantener unas condiciones similares en todos los ensayos.



pH-metro

Figura 4. 38- Medida del pH de las disoluciones. Elaboración propia.

- Estudio en hormigón

En paralelo al estudio en disolución se diseñó un plan experimental en el que la macrocelda se pudiera estudiar en armaduras embebidas en hormigón y, a su vez, teniendo en cuenta los mismos parámetros de estudio: la ratio de superficie catódica/anódica y la resistencia eléctrica del hormigón. Para ello, con las dosificaciones descritas en el Capítulo 2 (hormigones C30, C40, C50, C90 y C150) se fabricaron unas probetas cilíndricas de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura como las que se describen en la Figura 4.39.

Para cada dosificación se fabricaron 6 muestras que fueron almacenadas en una cámara de curado ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ y H.R. $> 90\%$) hasta cumplir la edad de 28 días. Tras este periodo, las probetas fueron divididas en dos grupos: (a) 3 probetas se sumergieron en una disolución $0,1\text{M NaOH}$ y permanecieron en estas condiciones durante seis meses. Las tres probetas restantes, del grupo (b), fueron sometidas a ciclos de 24 horas de secado (40°C) y 24 horas más de inmersión en disolución ($0,5\text{M NaCl}$), proceso de exposición que también se extendió seis meses. Este segundo método de

exposición se llevó a cabo con el fin de acelerar la penetración de los cloruros a través de la matriz cementante y desencadenar procesos de corrosión sobre las armaduras de manera acelerada.

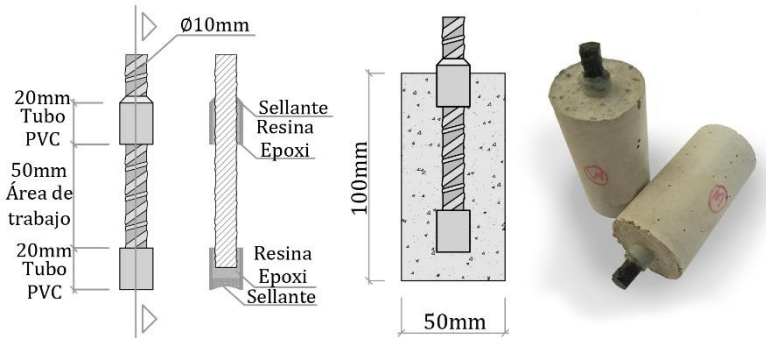


Figura 4. 39- Modelo de probeta fabricada con cada una de las dosificaciones indicadas para llevar a cabo el estudio. Elaboración propia.

De este modo se consiguieron obtener electrodos en diferentes condiciones electroquímicas para cada uno de los hormigones utilizados: unos en estado pasivo (aquellos que se han conservado en disolución $0,1M NaOH$) y otros en estado activo de corrosión por la acción de los cloruros.

Durante los seis meses que duró el periodo de exposición se realizó un seguimiento semanal de la intensidad de corrosión de todas las probetas mediante la técnica de la resistencia a la polarización lineal (LPR), descrita en la norma UNE-112072²³⁴. Al final de este periodo se pudo observar la no variación de las probetas del grupo (a): ($i_{CORR} < 0,10 \mu A/cm^2$); y el cambio en el estado cinético de las armaduras del grupo (b): ($i_{CORR} > 0,50 \mu A/cm^2$). Estos valores corresponden con un nivel despreciable (a) y moderado-alto (b) de intensidad de corrosión según las recomendaciones Rilem TC 154-EMC⁴⁸⁶

Tras este periodo las muestras se mantuvieron durante dos semanas más sumergidas en la disolución utilizada durante la exposición, etapa en la que la monitorización de la corrosión se

realizó diariamente para certificar el estado de las armaduras. El valor promedio obtenido durante este último periodo de seguimiento se muestra en la Tabla 4.2. Los resultados obtenidos demostraron que las probetas del grupo (b) (estado de corrosión activa) presentaban un grado de corrosión moderado, muy cercano al alto, mientras que las muestras del grupo (a) (estado pasivo) presentaban un grado de corrosión despreciable.

Tabla 4. 2- Resultados obtenidos durante el seguimiento de la intensidad de corrosión de las diferentes muestras analizadas. Elaboración propia.

		C30	C40	C50	C90	C150
Grupo (a)	i_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	0,022	0,011	0,016	0,008	0,006
	CV (%)	11,4%	8,1%	6,8%	3,7%	4%
Grupo (b)	i_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	0,800	0,771	0,723	---	---
	CV (%)	2,9%	2,7%	5,4%	---	---

[CV: coeficiente de variación].

Nótese que para los hormigones C90 y C150 no se consideraron probetas del grupo (b) debido a que no se alcanzaron valores de i_{CORR} por encima de $0,10 \mu A/cm^2$. El periodo de exposición de estas muestras se extendió hasta alcanzar un año de edad y no se apreciaron valores por encima del umbral para dejar de considerar la corrosión como despreciable durante dicho periodo ($i_{CORR} > 0,10 \mu A/cm^2$). Estos datos coinciden con los obtenidos durante los ensayos de caracterización, donde los hormigones C90 y C150 mostraron coeficientes de difusión varios órdenes de magnitud por debajo del resto de los hormigones analizados (C30, C40 y C50) (ver Apartados 2.3.6 y 2.3.7 en el Capítulo 2).

El análisis de las probetas de ambos grupos tras el periodo de exposición se realizó sumergiendo las muestras en dos depósitos con las mismas disoluciones en las que se habían mantenido

[0,1M NaOH para las probetas con armaduras en estado pasivo (a) y 0,5M NaCl para las probetas afectadas por la presencia de cloruros (b)]. En cada uno de los depósitos se incluyeron piezas de acero inoxidable con distintas superficies para actuar como cátodo en una macrocelda en la que el ánodo fuera cada una de las armaduras embebidas en las probetas (Figura 4.40).

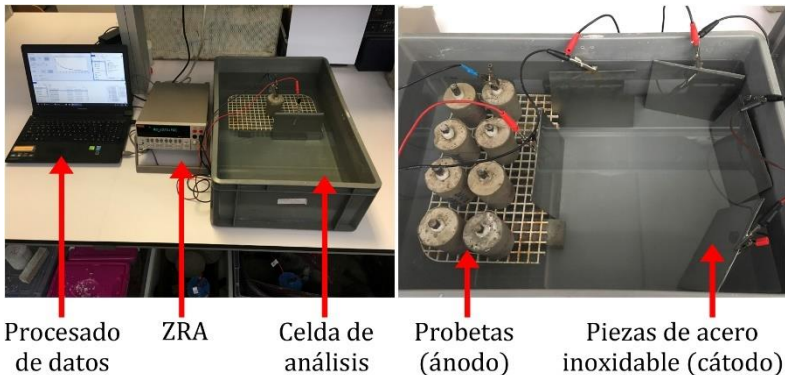


Figura 4. 40- Medida de la intensidad de corriente de macrocelda de las distintas configuraciones cátodo-ánodo estudiadas y celda de análisis. Elaboración propia.

Bajo estas condiciones y para cada una de las probetas se analizaron las corrientes de macrocelda con las configuraciones de ratios cátodo-ánodo descritas en el estudio en disolución: $Sc/Sa = 4, 2, 1,25$ y 1 . La medida de la intensidad de macrocelda se realizó con un amperímetro de resistencia casi nula ZRA modelo Keithley 2000-Tektronix (Figura 4.40). El valor que se consideró para cada medida se tomó a los 10 minutos del inicio para permitir al sistema estabilizarse y obtener una lectura adecuada. Los resultados presentados corresponden a un promedio de los valores obtenidos para cada grupo tras normalizar la intensidad de macrocelda obtenida por la superficie anódica (i_{MACRO}).

4.4.2.2. Resultados y discusión

- Estudio en disolución

En la Figura 4.41 se muestran los resultados promedio obtenidos de la monitorización durante una semana para cada configuración de ratio cátodo-ánodo empleada en función del tipo de hormigón de la celda de ensayo. Además, en la Figura 4.42 se establece la correlación entre la i_{MACRO} y la ratio de superficies Sc/Sa.

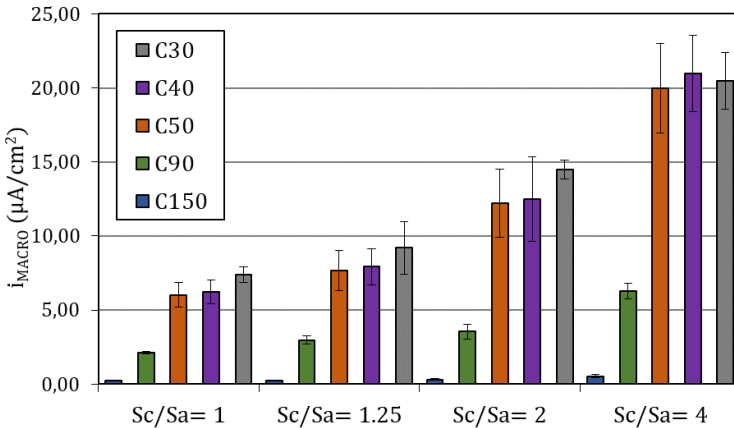


Figura 4.41- Densidad de corriente de macrocelda obtenida para cada configuración cátodo-ánodo y tipo de hormigón. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos muestran cómo la intensidad de corriente de macrocelda varía en función de la relación de superficies. Los valores de i_{MACRO} más bajos se obtuvieron para una relación cátodo/ánodo de 1. Sin embargo, si esa ratio aumenta, se produce un incremento de la demanda de electrones sobre la región anódica debido a una mayor superficie catódica, donde se produce la reacción de reducción. Este incremento en la demanda de electrones conduce a un aumento de las intensidades de macrocelda. La diferencia entre la configuración Sc/Sa 4 y 1 varía un 400% en los hormigones convencionales [C30, C40 y C50]. En los hormigones C90 y C150 este incremento es menor [100%] debido a la limitación impuesta por la resistencia eléctrica del material.

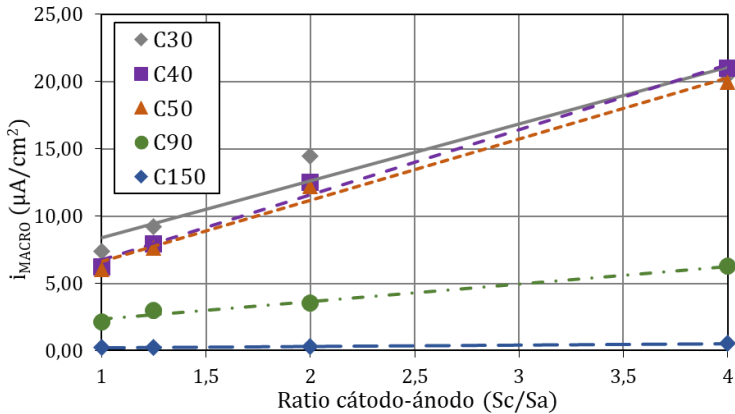


Figura 4. 42- Relación entre la intensidad de corriente de macrocelda y la ratio cátodo-ánodo. Elaboración propia.

Además, en la Figura 4.42 se puede apreciar que existe una relación lineal entre la i_{MACRO} y el valor de la ratio Sc/Sa [el R^2 promedio es del orden de 0,96]. En esta figura se puede observar claramente como las pendientes de los hormigones C30, C40 y C50 son muy similares [5,3-5,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$], y la desviación típica entre ellas es de 0,31 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [C.V.=6,8%]. Por otra parte, también se debe destacar que la pendiente en los hormigones C90 y C150 es mucho menor, siendo en este último caso prácticamente nula [0,14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$]. A partir de los estudios presentados en el Capítulo 2 se demostró que en este hormigón [C150] el valor de la resistividad eléctrica es muy superior al resto y su coeficiente de porosidad también presenta valores mucho más bajos [ver Apartados 2.3.3 y 2.3.9 del Capítulo 2], por lo que los fenómenos de transporte de carga iónica están mucho más limitados. Por tanto, el incremento de la superficie catódica para un mismo ánodo en estas condiciones [C150] no genera un campo de suficiente intensidad como para aumentar considerablemente el flujo de carga a través del hormigón [membrana porosa en la celda de estudio].

- Comparativa del estudio en disolución y el estudio sobre armaduras embebidas

Con el fin de evaluar las limitaciones del análisis de las corrientes de macrocelda en disolución realizado anteriormente se reprodujo el ensayo anterior, pero en este caso, con armaduras embebidas en hormigón. Para ello, se utilizaron en este primer caso las probetas del grupo (b), descritas en el Apartado 4.4.2.1, que se habían expuesto a una disolución con cloruros y presentaban niveles de corrosión altos como consecuencia de su despasivación [únicamente los hormigones C30, C40 y C50].

En la Figura 4.43 se comparan los valores que fueron obtenidos tanto en armaduras en disolución como embebidas en hormigón para una misma ratio de superficies cátodo/ánodo.

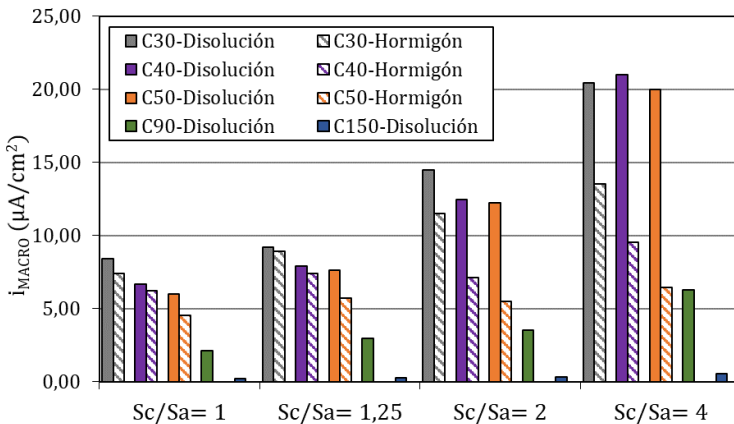


Figura 4. 43- Intensidad de corriente de macrocelda obtenida para cada tipo de hormigón, configuración cátodo-ánodo y tipo de hormigón en los estudios en disolución y en armadura embebida. Elaboración propia.

Los resultados presentados en la Figura 4.43 ponen en evidencia como la intensidad de corrosión de la macrocelda es menor para el estudio en armaduras embebidas en hormigón. Además, también se puede apreciar que las mayores diferencias entre un estudio y otro se producen cuanto mayor es la relación Sc/Sa. Por ejemplo, las

diferencias promedio entre i_{MACRO} en disolución y en hormigón para una relación S_c/S_a de 1 en el hormigón C30 fueron del 14% mientras que para una relación S_c/S_a de 4 fueron del 42%. Este fenómeno se debe al efecto de la caída óhmica, mucho mayor cuando las armaduras están embebidas directamente en un medio poroso y, por tanto, los fenómenos de transporte de materia se ven más inhibidos. Este hecho supone que la resistencia eléctrica del electrolito en este caso sea mayor y, como consecuencia, el campo eléctrico generado entre cátodo y ánodo sea menos intenso. Debido a esto se puede afirmar que los ensayos en los que la intensidad de macrocelda se estudia sobre armaduras en disolución pueden conducir a sobreestimar los procesos de macrocelda.

- **Estudio en hormigón**

La influencia de la relación de superficies catódica y anódica en la intensidad de los procesos de macrocelda se analizó tanto sobre las muestras del grupo (a) como del grupo (b). Para ello, las muestras fueron sometidas a un incremento progresivo del valor de S_c/S_a (se aumentó la superficie de acero inoxidable que actuaba como cátodo en la macrocelda progresivamente) hasta alcanzar un valor de i_{MACRO} estable (variación inferior al 1% entre dos medidas consecutivas). En la Figura 4.44 se recoge la evolución de la intensidad de macrocelda en función de la ratio definida para las muestras del grupo (a).

Los resultados obtenidos permiten observar cómo mientras las armaduras se encuentran en estado pasivo, el valor de la intensidad de corriente de macrocelda es despreciable y constante durante el tiempo. Esto se debe a la similitud electroquímica de las armaduras de acero al carbono y las piezas de acero inoxidable en estas condiciones de estudio.

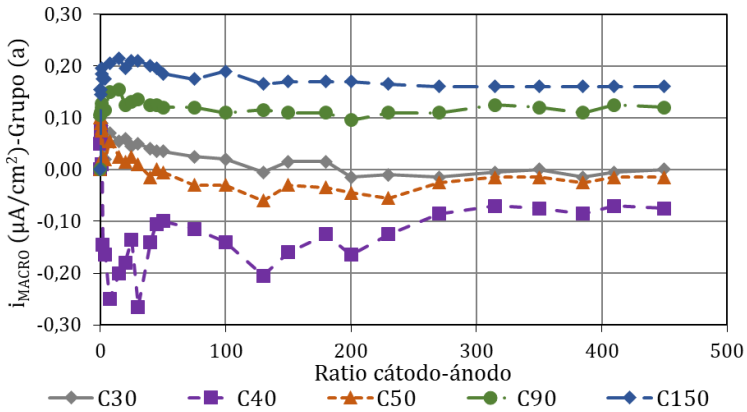


Figura 4. 44- Evolución de la intensidad de corriente de macrocelda en función de la relación cátodo/ánodo existente de las probetas del grupo "a". Elaboración propia.

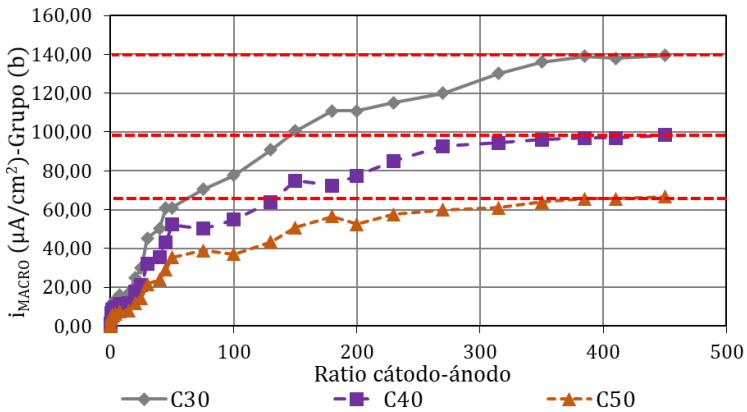


Figura 4. 45- Evolución de la intensidad de corriente de macrocelda en función de la relación cátodo-ánodo existente en las probetas del "grupo b". Elaboración propia.

Para el caso de las armaduras en estado activo, grupo (b), la Figura 4.45 muestra la influencia de la relación cátodo-ánodo en las densidades de corriente de macrocelda. En primer lugar, cabe

destacar como hasta una relación $Sc/Sa=50$ las gráficas presentan para los tres hormigones un tramo rectilíneo (Figura 4.46), donde el valor de R^2 siempre es superior a 0,94. En este tramo inicial del estudio, la i_{MACRO} y la ratio cátodo-ánodo están correlacionados linealmente y se cumple que a mayor relación Sc/Sa , mayor i_{MACRO} . En el estudio en disolución también se detectó esta correlación lineal, pero con una diferencia entre las pendientes de los tres hormigones prácticamente despreciable (CV=6,8%). Sin embargo, en el caso del estudio del hormigón, la diferencia en la pendiente es mucho mayor (CV=31%). Esto se debe a que los fenómenos de transporte de carga y de materia se ven mucho más limitados en el hormigón como consecuencia del aumento de la resistividad eléctrica que genera la matriz cementante y la tortuosidad de su red capilar.

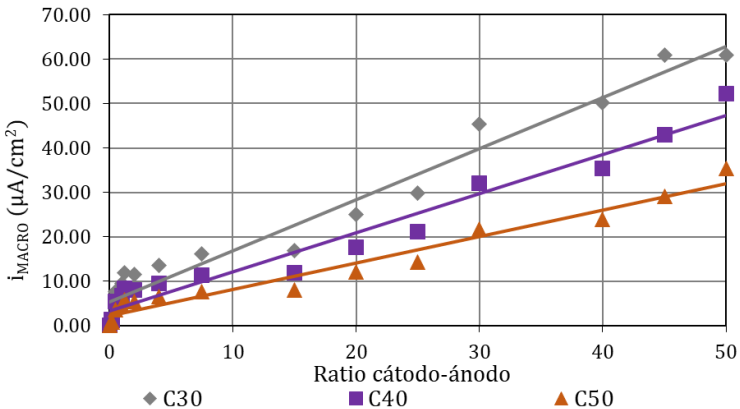


Figura 4. 46- Detalle de la evolución de la intensidad de corriente de macrocelda en función de la relación cátodo/ánodo existente obtenidas durante el análisis de las probetas del grupo "b". Elaboración propia.

Para relaciones de Sc/Sa superiores a 50 (Figura 4.45) se puede observar como en los tres hormigones las líneas muestran una clara tendencia asintótica horizontal (morfología típica de una función de

tipo logarítmico). Es decir, estas corrientes aumentan progresivamente hasta estabilizarse entorno a valores de Sc/Sa superiores a 400. En este estudio se consideró que los valores alcanzaron la estabilidad cuando el CV entre dos medidas consecutivas presentaba una diferencia menor o igual al 1%.

Las variaciones en la morfología de las curvas se deben a cambios en los fenómenos que rigen el proceso de la macrocelda. El primer tramo de la curva, con una evolución lineal, está controlado por la resistencia eléctrica del hormigón (diferentes pendientes entre hormigones) y la superficie del cátodo (a mayor superficie catódica, mayor valor de la intensidad de macrocelda).

Para el segundo tramo de la línea estudiada, la transferencia de carga entre ánodo y cátodo alcanza un límite. En esta situación, quien gobierna el fenómeno es la capacidad de respuesta eléctrica del ánodo y la intensidad de campo generada en la macrocelda, que depende a su vez de la resistividad eléctrica del hormigón, y condiciona el valor límite que se alcanza. Los resultados obtenidos mostraron que dicho valor límite se satisface antes en los hormigones de mayor resistividad porque la macrocelda generada no es capaz de mover más cargas teniendo en cuenta la polarización existente entre ánodo y cátodo.

Estos resultados demuestran que el ánodo posee un valor límite para cada caso y, a partir de este, ya no se pueden ceder más electrones, alcanzando el límite de la intensidad de campo generada entre los dos polos de la macrocelda creada. La diferencia entre los límites para cada tipo de hormigón indica que la resistencia eléctrica del medio también influye en este aspecto. Para mayores resistencias eléctricas, la limitación se producirá antes ya que los iones necesitarán de una mayor energía para recorrer la distancia entre los polos de la macrocelda.

Alcanzar las relaciones Sc/Sa descritas anteriormente únicamente se producirá en piezas con una densidad de armado muy alta. Por tanto, el ánodo nunca llegará a ser el limitante. Este hecho indica

que quien regula la intensidad de las corrientes de macrocelda es la superficie catódica. Esta superficie a su vez está condicionada por la resistividad del hormigón, que controla cuanta superficie catódica participa en los procesos de macrocelda. Por tanto, se puede afirmar que la resistividad del hormigón es quien realmente gobierna los procesos de macrocelda que se desarrollan internamente en las estructuras de hormigón armado.

4.4.2.3. Conclusiones

La combinación de estudios, tanto en disolución como en armaduras embebidas en hormigón armado, permitió demostrar la influencia de la ratio cátodo-ánodo en las corrientes de macrocelda y reiterar la importancia de la resistencia eléctrica del hormigón en la intensidad a la que se produce este fenómeno.

Respecto al estudio en disolución se demostró la validez de la celda diseñada para estudios rápidos. Además, para futuros trabajos permite modificar los electrolitos utilizados, ampliando las posibilidades de este estudio.

Sin embargo, a través de la comparación de ambos casos experimentales se demostró que los análisis en disolución no representan del todo la realidad de lo que ocurre en las armaduras embebidas en hormigón. Esto se debe tener en cuenta cuando se realizan este tipo de trabajos experimentales.

En lo que respecta al objetivo marcado en este apartado, se demostró que la relación de superficies cátodo-ánodo juega un papel clave en la regulación de la intensidad de macrocelda. A pesar de ello, quien realmente gobierna este fenómeno sigue siendo indirectamente la resistencia eléctrica del hormigón. Este parámetro, intrínseco del medio en el que se produce este fenómeno, condicionará la participación de superficie catódica, lo que regulará la intensidad de las corrientes de macrocelda. Estas afirmaciones refuerzan la hipótesis que las corrientes de macrocelda se encuentran bajo control óhmico⁵⁸⁹.

En las estructuras de hormigón armado existen otros condicionantes, como la temperatura o la humedad relativa, que pueden influir en la resistividad del hormigón como agentes externos. En el siguiente apartado, y a través de un tercer caso experimental, se demuestra la variación que se puede producir en la intensidad de los procesos de macrocelda que se desarrollan internamente en los elementos de hormigón armado en función de las condiciones de exposición en las que se encuentra.

4.4.3. Condiciones de exposición

Las condiciones de exposición a las que se encuentran sometidos los elementos de hormigón armado son otro de los condicionantes que pueden influir en la intensidad de las corrientes de macrocelda. La relación entre la corrosión y el ambiente de exposición (temperatura y humedad relativa) ha sido estudiada por numerosos autores, tanto en condiciones de laboratorio^{590,591} como de exposición natural^{479,592}. Todos estos estudios están basados en el seguimiento de la intensidad de corrosión de armaduras embebidas en muestras expuestas a diferentes ambientes.

A través de estos trabajos, autores como Pour-Ghaz et al.⁵⁹³ o Sellevold⁵⁹⁴ afirmaron que la temperatura es el parámetro que más influencia tiene sobre la intensidad de corrosión debido a su relación con la resistividad del hormigón. Sin embargo, otros estudios como los propuestos por Andrade et al.⁵⁹⁵, Bertolini et al.⁴⁰ o Polder et al.⁵⁹⁶ matizaron esta información, ya que afirmaron, a través de sus trabajos, que la relación entre temperatura e intensidad de corrosión depende también de otros parámetros que a su vez pueden verse afectados por variaciones de la temperatura⁵⁹⁷. Esta afirmación se basa en que el incremento de la temperatura no solo reduce la resistividad del hormigón, sino que también reduce la disponibilidad de oxígeno en la matriz cementante y modifica la alcalinidad del medio, ya que la solubilidad del $Ca(OH)_2$ desciende y hace más solubles las sales. A través de tres estudios, Andrade et al.^{592,595,597} destacaron el grado de saturación $\{S_w\}$ como determinante en la

tendencia de la intensidad de corrosión. Los mismos autores definieron este parámetro como la cantidad de líquido presente en la matriz respecto al volumen de porosidad capilar, en tanto por cien. En estos estudios se encontró una relación lineal entre i_{CORR} y S_w , pero también entre S_w y la resistividad del hormigón (ρ). Sin embargo, esta última correlación debe tomarse con precaución según los mismos autores, ya que la ρ sí que muestra variaciones respecto a la temperatura y el grado de humedad, pero no refleja cambios respecto a la disponibilidad de oxígeno o la alcalinidad del medio. Por todo ello, y para estudios en los que se analiza la influencia de las condiciones atmosféricas en los procesos de corrosión de las armaduras, estos autores afirman que el parámetro que se debe analizar es la intensidad de corrosión directamente y no la resistividad⁵⁹⁵.

Una característica común de todos los trabajos citados anteriormente corresponde al método de trabajo: el análisis de muestras con armaduras embebidas y que son monitorizadas durante un periodo en el que se realiza una exposición a diferentes ambientes. Sin embargo, ninguno de ellos estudia la influencia que las condiciones de exposición pueden tener en las corrientes de macrocelda. En los siguientes apartados se recoge un caso experimental en el que muestras de hormigón con armaduras y elementos de acero inoxidable embebidos generan una macrocelda, cuya intensidad se analiza exponiendo las probetas a diferentes ambientes y condiciones de temperatura y humedad.

4.4.3.1. Materiales y métodos

En la Figura 4.47 se describe el diseño de la probeta utilizada para analizar la influencia de las condiciones de exposición en la intensidad de la corriente de macrocelda. Se trata de probetas cilíndricas, de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura. En el eje longitudinal de la muestra se embebió una armadura (B500SD; $\varnothing 12$ mm) de 200 mm de longitud, que fue parcialmente protegida con dos encamisados de PVC y una superficie en contacto con el

hormigón de 120 mm lineales (superficie de trabajo de 45,24 cm²). Junto con cada armadura se embebió en cada probeta una malla de acero inoxidable flexible con diferentes superficies, tal y como se indica en la Tabla 4.3. Esta pieza fue cableada previamente a la fabricación para configurar la macrocelda. Esta conexión se realizó mediante una soldadura en frío (Nural®) que posteriormente fue protegida con un encamisado de resina epoxi (Sikaguard® -62)⁴³⁹. Por cada configuración de superficies y ratio cátodo-ánodo indicada se fabricaron dos probetas. En total se fabricaron 8 probetas.

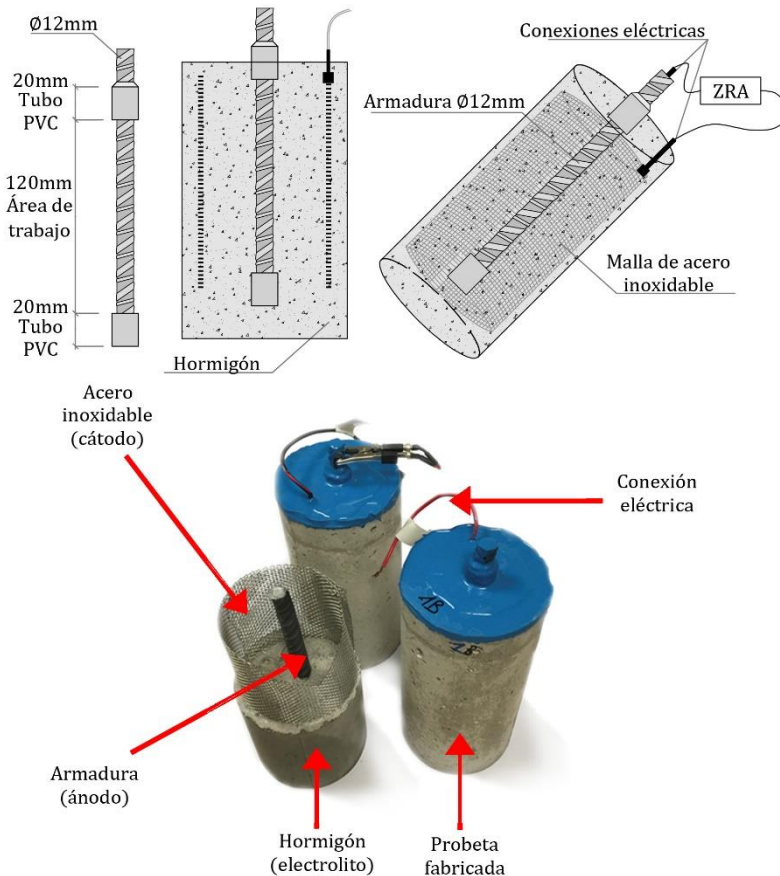


Figura 4. 47- Esquema de las muestras fabricadas. Elaboración propia.

Tabla 4. 3- Configuraciones de superficies cátodo/ánodo utilizadas. Elaboración propia.

<i>Probetas</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>Ratio cátodo-ánodo</i>	<i>11,80</i>	<i>23,59</i>	<i>35,39</i>	<i>47,19</i>
<i>Superficie cátodo (cm²)</i>	<i>533,80</i>	<i>1067,60</i>	<i>1601,40</i>	<i>2135,20</i>
<i>Superficie ánodo (cm²)</i>	<i>45,24</i>	<i>45,24</i>	<i>45,24</i>	<i>45,24</i>

Todas las probetas descritas en la Figura 4.47. fueron fabricadas con el hormigón C50, descrito en el Capítulo 2. Se trata de un hormigón con una relación agua/cemento de 0,5 y una resistencia a compresión a los 28 días de 50 MPa. Tras su fabricación, las probetas fueron almacenadas en cámara húmeda ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y H.R. superior al 90%) hasta cumplir la edad de 28 días. Tras su secado en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ y H.R. de 65%) durante 24 horas, la cara superior de las probetas fue protegida con resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹. Una vez todas las muestras fueron preparadas, y con la finalidad de obtener valores de corrosión altos durante el periodo de exposición, las probetas fueron almacenadas en cámara de carbonatación ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y H.R. de 65%) con un contenido de CO_2 del 30% durante más de 6 meses. Esta concentración es 10 veces superior a la definida en la norma de ensayo de carbonatación acelerada UNE 83993-2⁴⁴³. Sin embargo, se trata del umbral establecido por diferentes autores como límite para acelerar el proceso. Por encima de esta concentración la velocidad de carbonatación no varía⁴⁴⁸. Durante este periodo se utilizaron probetas cilíndricas testigo (fabricadas con el mismo hormigón) de dimensiones $\varnothing 100$ mm y 100 mm de altura para comprobar periódicamente el frente de avance de la carbonatación.

Una vez estimado que el frente de carbonatación había alcanzado las armaduras, se realizó un seguimiento de la intensidad de corrosión durante dos semanas para certificar que efectivamente el

acero se había despasivado y se había iniciado la corrosión. Este proceso se llevó a cabo sumergiendo las muestras en un depósito con agua del grifo durante una semana en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y H.R. de 65%), para favorecer así la hidratación de la matriz cementante. Tras estos 7 días se realizó una monitorización del estado de las armaduras durante 2 semanas mediante la medida diaria de la intensidad de corrosión empleando la técnica LPR, descrita en la norma UNE-112072²³⁴. Para ello se empleó una configuración a tres electrodos: la armadura como electrodo de trabajo, la malla de acero inoxidable de cada probeta como electrodo auxiliar y un electrodo SCE en la disolución como electrodo de referencia. Los resultados promedio obtenidos durante este periodo, junto con el coeficiente de variación observado para cada grupo de muestras se presenta en la Tabla 4.4.

Tabla 4. 4- Resultados obtenidos de la monitorización durante dos semanas en cada grupo de probetas. Elaboración propia.

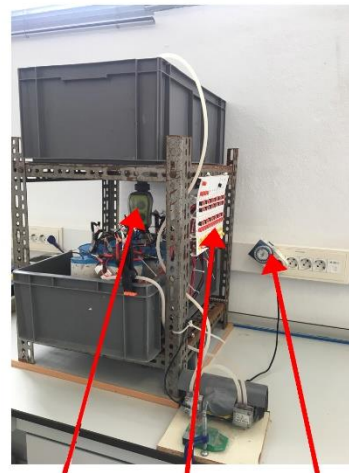
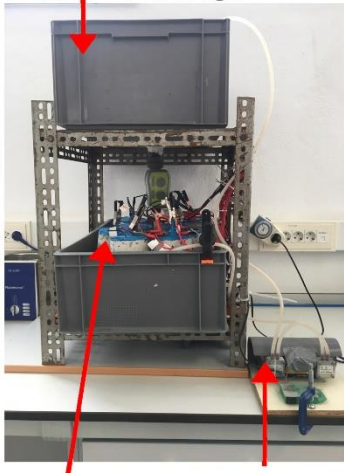
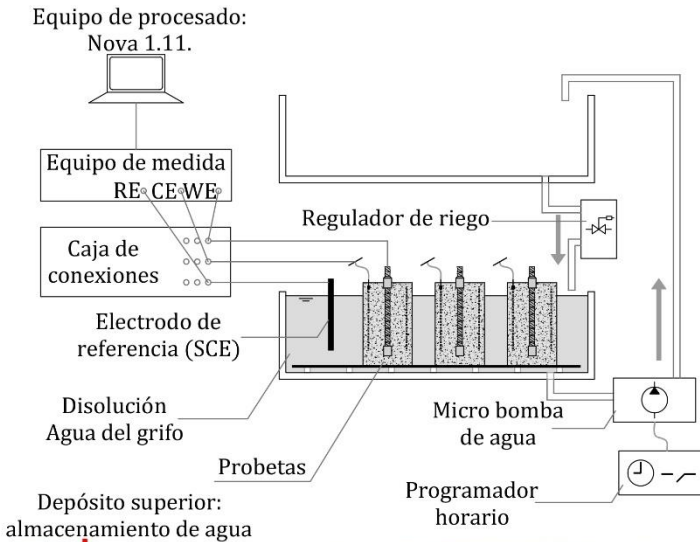
<i>Probetas</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
<i>Ratio cátodo-ánodo</i>	<i>11,80</i>	<i>23,59</i>	<i>35,39</i>	<i>47,19</i>
i_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0,753	0,632	0,884	0,811
<i>CV (%)</i>	3,2%	5,6%	4,1%	6,2%

[CV: coeficiente de variación].

Una vez finalizado el periodo de seguimiento y verificado que las armaduras se encontraban en un estado activo de corrosión ($i_{CORR} > 0,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), el conjunto de probetas fue sometido a dos series de ciclos de exposición a diferentes ambientes descritos a continuación.

- **Fase 1: ciclos de humectación y secado**

La primera de las etapas de exposición se llevó a cabo mediante una serie de ciclos humectación-secado cada 24 horas. Para poder llevar a cabo este estudio de manera sencilla se empleó un sistema de circulación de agua como el que se describe en la Figura 4.48.



Depósito inferior: probetas

Micro bomba de agua

Regulador de riego

Caja de conexiones

Programador horario

Figura 4. 48- Sistema de depósitos empleado para llevar a cabo los ciclos de exposición de humectación y secado sobre cada grupo de probetas. Elaboración propia.

Las probetas fueron almacenadas en el depósito inferior, relleno con agua del grifo. Junto con el sistema de depósitos se instaló una micro bomba de agua, modelo MRP3-Parallel, conectada a un programador de corriente por franja horaria. Este sistema fue configurado para desplazar el agua del depósito inferior al superior cada 48 horas. El desplazamiento de agua desde el depósito superior al inferior se realizó con la instalación de un regulador de riego doméstico PNR16-Jarabic, también configurado para permitir el paso de agua cada 48 horas. El desfase entre ambos sistemas permitió generar un ciclo de humectación-secado de las probetas en franjas de 24 horas. Todo este ciclo se realizó durante 4 semanas y en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y H.R. del 65%).

Las armaduras y mallas de acero inoxidable de cada probeta se mantuvieron conectadas durante todo el periodo de exposición mediante una caja de conexiones (ver Figura 4.48). Cada 24 horas la densidad de corriente de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) se midió con un amperímetro de resistencia casi nula (ZRA) modelo Keithley 2000 Tektronix. El valor que se consideró para cada medida se tomó a los 5 minutos del inicio para permitir al sistema estabilizarse y obtener una lectura adecuada. La segunda medida que se llevó a cabo fue el estudio de la densidad de corrosión propia de la armadura ($i_{CORR,LOCAL}$). Para ello, se utilizó la técnica de pulsos potencioestáticos PSV (descrita en el Capítulo 3) con un Autolab PGSTAT 100 y software Nova 1.11. Durante la etapa en la que las probetas se encontraban sumergidas se introdujo en la disolución un electrodo de referencia SCE para configurar una celda a 3 electrodos (junto con la malla de acero inoxidable como electrodo auxiliar y la armadura como electrodo de trabajo), tal y como se muestra en la Figura 4.49a. Sin embargo, durante la etapa en la que las muestras se encontraban en el periodo de secado se preparó un montaje superficial, apoyando el electrodo de referencia en la parte inferior de cada probeta con una esponja húmeda, creando así de nuevo una celda a tres electrodos, tal y como se muestra en la Figura 4.49b.

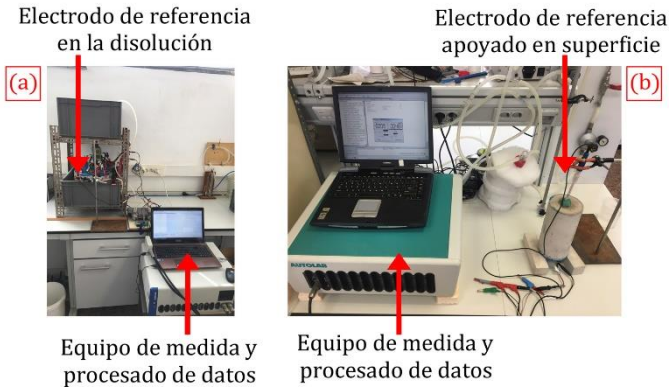


Figura 4. 49- Configuración de la celda de medida de la intensidad de corrosión de la armadura: (a) en condiciones de humectación y (b) en condiciones de secado. Elaboración propia.

- Fase 2: ciclos semanales en diferentes atmósferas

Al finalizar la primera fase de exposición se realizó un segundo periodo de ciclos en el que se incluyeron nuevas condiciones ambientales. Este nuevo proceso se describe en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5- Resumen de los ciclos de exposición llevados a cabo semanalmente. Elaboración propia.

<i>Viernes (día 0)</i>	<i>Lunes (día 3)</i>	<i>Miércoles (día 5)</i>	<i>Jueves (día 6)</i>	<i>Viernes (día 7)</i>
<i>40°C</i>	<i>*Sumergir</i>	<i>*H.R.>95%</i>	<i>*22±2°C 65%H.R.</i>	<i>*40°C</i>

[*: previamente al cambio de condiciones de exposición se realizan las medidas de corrosión].

Tal y como se puede apreciar, los nuevos ciclos de exposición tuvieron una duración de una semana. En primer lugar, las probetas se almacenaron durante 72 horas en estufa a 40°C. Tras el secado inicial, las probetas fueron sumergidas en un depósito con agua,

donde se mantuvieron durante 48 horas más. Al finalizar esta etapa fueron sometidas a ciclos de 24 horas, primero en cámara con una humedad relativa superior al 95% y, posteriormente, en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y H.R. del 65%). Tras todo ello, las probetas fueron almacenadas de nuevo en estufa para el secado e iniciar así un nuevo ciclo semanal. Estos ciclos de exposición se repitieron 4 veces (4 semanas de análisis). Durante todo el periodo las armaduras y mallas de acero inoxidable de cada probeta se mantuvieron conectadas para generar la macrocelda. Previamente a cada cambio de ambiente, las probetas fueron analizadas del mismo modo que en los ciclos de humectación y secado: primero se analizó la corriente de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) y posteriormente la corrosión propia de cada armadura ($i_{CORR,LOCAL}$). Para esta última medida se utilizó de nuevo el método PSV y una celda de medida a tres electrodos como la empleada en la Fase I. En la Figura 4.50 se muestran algunas imágenes del proceso de exposición.



Figura 4. 50- Imágenes de los ciclos de exposición realizados: [a] condiciones de laboratorio; [b] secado en estufa a 40°C ; [c] cámara con humedad por encima del 95%; y [d] inmersión en disolución. Elaboración propia.

4.4.3.2. Resultados y discusión

- Fase I: ciclos humectación-secado

Las Figuras 4.51 y 4.52 muestran la densidad de corriente de macrocelda promedio y la densidad de corrosión promedio propia de cada grupo de armaduras durante el periodo de exposición respectivamente.

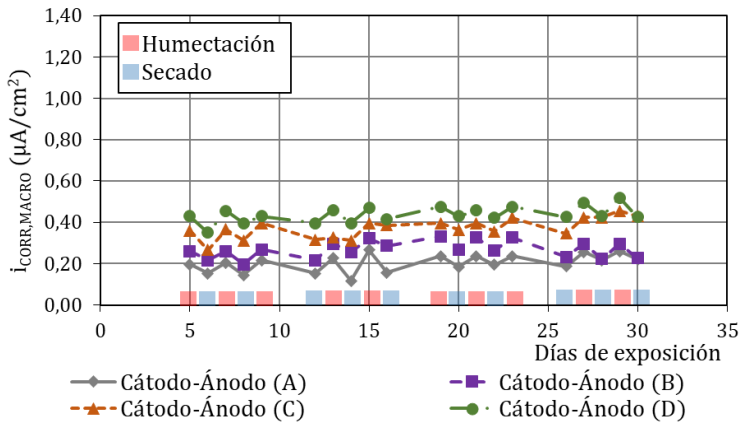


Figura 4. 51- Evolución de la densidad de corriente de macrocelda durante el periodo de exposición. Elaboración propia.

Los resultados de densidad de corriente de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) mostraron una tendencia cíclica, aunque errática, y con cambios de valor entre ambientes húmedos y secos poco significativos (entre un 20 y 30%). Uno de los detalles que más claramente se pudo apreciar en los resultados obtenidos es la influencia de la ratio cátodo-ánodo, ya que las probetas con la mayor superficie catódica evidenciaron valores más altos (prácticamente el doble) a las probetas con la menor superficie de acero inoxidable embebido. Estos resultados coinciden con los datos observados en el Apartado 4.4.2 de este mismo capítulo, donde se analizó la influencia de la ratio cátodo-ánodo.

Por otro lado, los valores de la intensidad de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$) o propia de la armadura (Figura 4.52) mostraron una tendencia más errática que no permite identificar con claridad la influencia de cada ambiente en la corrosión de la armadura. Este hecho se debe a los cortos periodos de tiempo de exposición empleados y el tamaño de la probeta, que impide una pérdida total de humedad entre ciclo de inmersión y de secado, haciendo que las variaciones no sean significativas.

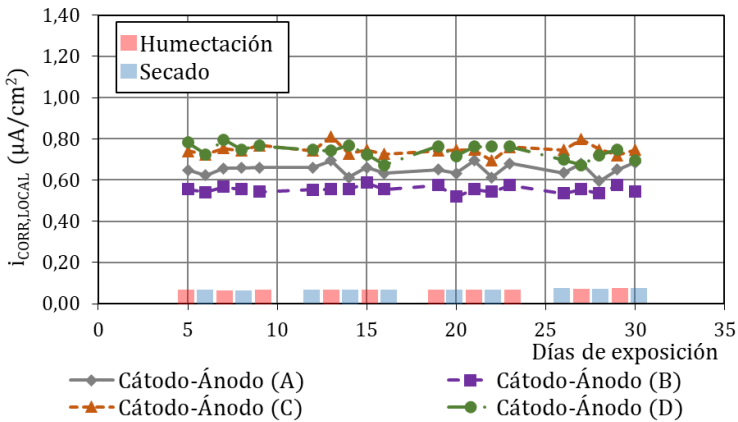


Figura 4. 52- Evolución de la corriente de corrosión local de durante el periodo de exposición. Elaboración propia.

Esta tendencia varía cuando se emplean ciclos más largos y con cambios más bruscos de temperatura y humedad, tal y como se llevó a cabo en los ciclos semanales de la segunda fase de este trabajo experimental

- Fase 2: ciclos semanales en diferentes atmósferas

Las Figuras 4.53 y 4.54 muestran respectivamente la densidad de corriente de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) promedio y la densidad de corrosión promedio propia de las armaduras ($i_{CORR,LOCAL}$) obtenidas durante el periodo de exposición de cada grupo de probetas.

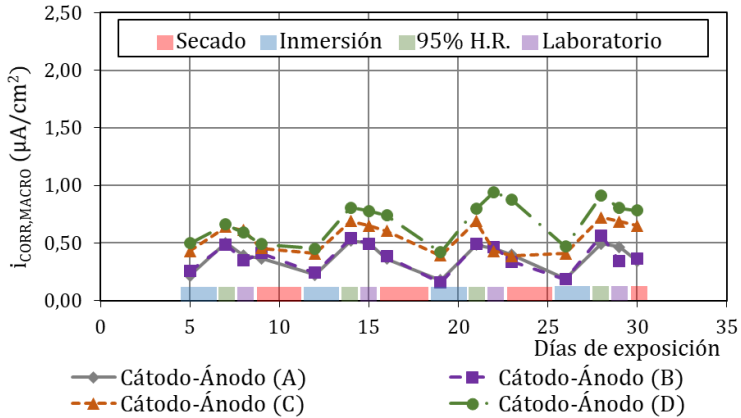


Figura 4. 53- Evolución de la densidad de corriente de macrocelda durante el periodo de exposición. Elaboración propia.

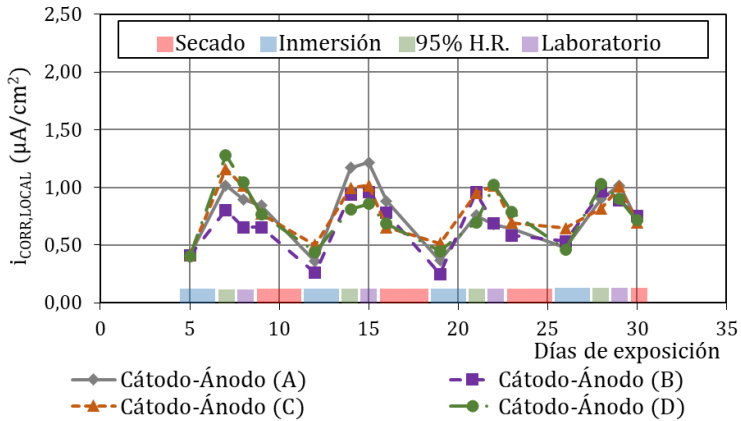


Figura 4. 54- Evolución de la densidad de corriente de corrosión local durante el periodo de exposición. Elaboración propia.

La exposición más prolongada a los ambientes descritos en el apartado anterior, junto con cambios más bruscos de ambiente de exposición permitieron observar una tendencia cíclica más clara que la observada en la Fase I. Los resultados de la Figura 4.53 muestran diferencias en el valor de la densidad de macrocelda superiores al

100% si se comparan los valores obtenidos en condiciones de secado a 40°C con los resultados en condiciones de inmersión o humedad alta. Además, se repite la tendencia en la que las muestras con una superficie catódica más grande generan intensidades de corriente más altas. Por ejemplo, las probetas del grupo (A), aquellas con menor superficie catódica, muestran valores entre un 40 y 60% más bajos que los obtenidos en el grupo (D), cuya superficie catódica era 4 veces mayor. Esta tendencia coincide con lo descrito en el Apartado 4.4.2 de este capítulo, sobre la influencia de la ratio cátodo-ánodo en la intensidad de corriente de macrocelda.

Los valores de la densidad de corriente de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$) de las armaduras de cada grupo de probetas (Figura 4.54) también mostraron una tendencia cíclica similar a la observada en el estudio de las corrientes de macrocelda. En este caso, no fue posible observar diferencias claras entre grupos de probetas debido a que se trata de un parámetro intrínseco de la armadura que no se ve prácticamente alterado por la superficie catódica de las piezas de acero inoxidable incluidas.

Si se desea obtener el valor de la densidad de corrosión total (i_{CORR}) se debe considerar la suma de ambas densidades de corrosión, la de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) y la local o propia de la barra ($i_{CORR,LOCAL}$)^{153,158,586}. En la Figura 4.55 se muestra el resultado del total de densidad de corrosión (i_{CORR}) obtenido durante las cuatro semanas que duró el periodo de exposición.

Los valores promedio de i_{CORR} obtenidos para cada grupo de probetas mostraron de nuevo una tendencia cíclica como consecuencia de los diferentes ambientes de exposición a los que fueron sometidas las probetas. En este caso, el secado prolongado a 40°C permitió retirar una gran cantidad de agua de la matriz, incrementando la resistividad del hormigón y favoreciendo el descenso de la velocidad de corrosión. La posterior inmersión y exposición en cámara con alta humedad permitió que las muestras volvieran a hidratarse, favoreciendo el incremento de la velocidad de

corrosión de nuevo, alcanzando valores un 300% más altos que en condiciones de secado. La progresiva pérdida de humedad que se produce en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y H.R. del 65%) se reflejó en un descenso de la actividad, con valores un 20-40% inferiores a las condiciones de inmersión o de humedad por encima del 95%. Estos datos coinciden con las hipótesis planteadas por Andrade et al.^{592,595,597} en sus trabajos sobre la relación del grado de saturación y la velocidad de corrosión en elementos de hormigón armado. Sin embargo, no deben olvidarse las conclusiones extraídas por Pour-Ghaz et al.⁵⁹³ o Sellevold⁵⁹⁴, quienes destacan también la importancia de la temperatura. Tanto el grado de saturación como la temperatura serán parámetros que condicionen la cinética de los procesos de corrosión en las estructuras de hormigón armado.

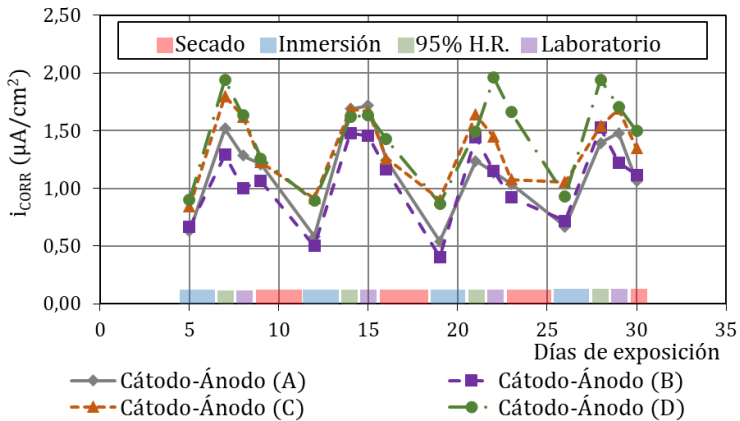


Figura 4. 55- Evolución de la densidad de corriente de corrosión total durante el periodo de exposición. Elaboración propia.

Otro detalle que se puede extraer de este estudio es la importancia de considerar tanto los procesos de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) como de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$) para conocer realmente el grado de corrosión en el que se encuentran las armaduras. Para el caso de estudio descrito en este apartado se pudo observar que las macroceldas suponen entre un 30% y un 50% del total de la

corrosión. En cualquier caso, en el estudio descrito en el Apartado 4.5 de este capítulo se profundizará más sobre la importancia de considerar los procesos de macrocelda en los casos de monitorización de la corrosión.

4.4.3.3. Conclusiones

A través del estudio descrito en este apartado se ha demostrado la influencia de las condiciones ambientales en la corrosión local y en la corrosión de macrocelda. A partir de ciclos cortos (24 horas) de humectación y secado se pudo ver una tendencia cíclica, pero con variaciones poco significativas debido al tamaño de las probetas y la escasa diferencia entre ambientes.

Sin embargo, durante la segunda fase del estudio, que incluyó exposición a ambientes con diferentes condiciones de humedad y temperatura en ciclos más largos, se demostró la influencia de las condiciones ambientales en los procesos de corrosión de las armaduras. En esta segunda fase la tendencia cíclica fue mucho más evidente. A partir de estos resultados se demostró:

- en condiciones secas (40°C en este caso), la velocidad de corrosión (i_{CORR}) desciende considerablemente debido a un descenso del grado de saturación de la red porosa que favorece el incremento de la resistividad del hormigón;

- en contraposición, tras la inmersión de las muestras y el aumento del grado de saturación de la red de poros, la i_{CORR} aumenta entre 3 y 4 veces. Este aumento de la corrosión varía en función de la temperatura y la humedad ambiental donde las muestras se encuentran expuestas.

Por último, a través de este caso práctico y el análisis de la intensidad de corrosión total (i_{CORR}) (macrocelda y local) se pudo observar la magnitud de las corrientes de macrocelda en el total de corrosión de las armaduras. Para este caso de estudio fue de entre un 30-50% del total.

4.4.4. Posición de las armaduras

Otro de los factores reconocido por diferentes autores^{538,598-601} que se debe tener en cuenta en el estudio de las corrientes de macrocelda que se generan internamente en las estructuras de hormigón armado es la posición de las armaduras. En este caso se debe considerar si las barras que participan como región catódica (RC) y las regiones anódicas (RA) se encuentran en paralelo "face-to-face" o en posición coplanar⁶⁰⁰ (Figura 4.56).

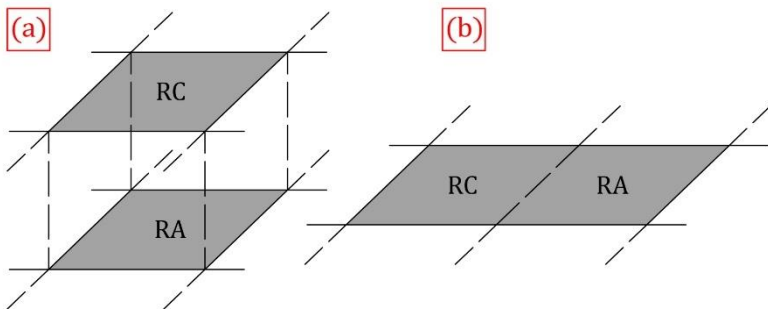


Figura 4. 56- Representación esquemática de la configuración de una macrocelda: (a) "face-to-face" y (b) coplanar. Elaboración propia.

A continuación, se describen ambas situaciones y se analiza la influencia de la ratio cátodo/ánodo y de la resistividad del medio en las corrientes de macrocelda.

4.4.4.1. "Face to face"

Tal y como se adelantó anteriormente, la configuración definida como "face-to-face" la componen las armaduras que se encuentran paralelas en su eje transversal. Esta situación se produce normalmente en piezas que se extienden longitudinalmente en dos direcciones, como las losas o los muros⁶⁰⁰. En ambos elementos conviven armados en las dos caras que es probable que sufran procesos de corrosión a lo largo de su vida. En el caso de que estas piezas estén expuestas a distintos ambientes en cada una de sus caras, es muy frecuente que el fenómeno de la corrosión

únicamente se desarrolle en las armaduras de una de ellas, lo que genera una macrocelda formada por la armadura ya despasivada y la de la cara opuesta, que actúa como cátodo. Ambas armaduras se encuentran conectadas eléctricamente por otras barras, tal y como se muestra en la Figura 4.57.

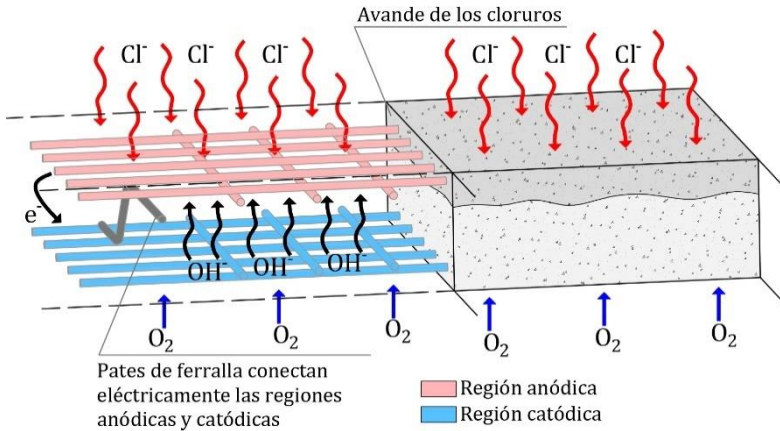


Figura 4. 57- Ejemplo macrocelda con configuración "face-to-face" en una losa de hormigón armado. Elaboración propia.

Esta figura muestra el ejemplo de una losa cuya cara superior se encuentra expuesta a un ambiente con cloruros mientras que la cara inferior está en contacto con la atmósfera, por lo que la disponibilidad de oxígeno es alta. Tal y como se describe, si los cloruros alcanzan las armaduras superiores se genera una macrocelda que se caracteriza por la proximidad de las regiones anódicas y catódicas. Esta cercanía de ambos elementos reduce la influencia que puede tener la resistencia iónica del material y favorece el aumento de las intensidades de macrocelda existentes⁵⁶⁷. La menor influencia de la resistividad permite que la ratio de superficies catódica y anódica adquiera un papel más importante en el control de la intensidad de la macrocelda.

En elementos de hormigón armado, además del caso descrito en la Figura 4.57, en el que la región anódica se corresponde con la armadura de una cara del armado completa, es posible que se genere una región anódica localizada. Esta situación se puede alcanzar como consecuencia de defectos de ejecución o por la existencia de daños que faciliten la penetración del agente agresivo a una zona muy concreta (Figura 4.58a). Por otro lado, es posible encontrar fisuras paralelas a la dirección de las barras que favorezcan la aparición del ánodo en una amplia zona de la armadura (Figura 4.58b)^{601,602}.

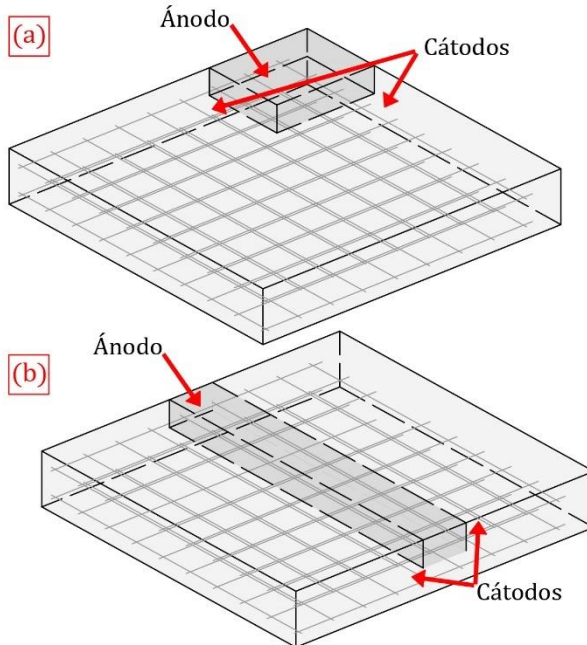


Figura 4. 58- Representación esquemática de diferentes distribuciones ánodo-cátodo en elementos como losas o muros. Elaboración propia.

Para profundizar en el estudio de este fenómeno, algunos autores han empleado modelizaciones teóricas de la distribución del campo de corriente⁶⁰³. A través de los ejemplos presentados en la Figura

4.59, Andrade et al.⁶⁰³ analizaron el comportamiento de la macrocelda en función de la ratio cátodo/ánodo. A pesar de la simplicidad del método los autores fueron capaces de estimar la intensidad de macrocelda para diferentes ratios de manera numérica, con una desviación inferior al 2% frente al mismo caso reproducido de manera experimental en laboratorio⁶⁰³.

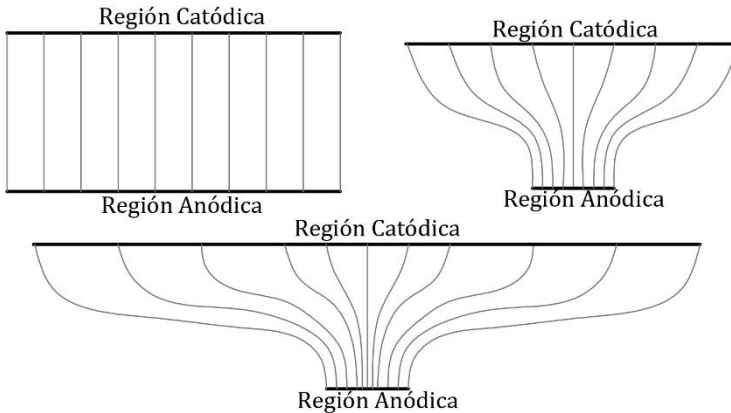


Figura 4. 59- Representación de las líneas de corriente entre regiones anódicas y catódicas de diferentes dimensiones. Elaboración propia.

Sin embargo, los casos descritos en ese trabajo⁶⁰³ representan una situación concreta acorde a la probeta descrita por los propios autores para cada caso. Existen estudios, como el propuesto por Warkus y Raupach⁶⁰¹, que se basan en modelos numéricos para prever el comportamiento que se genera en cada situación. Para un mismo valor de resistividad, el incremento de la ratio cátodo-ánodo propicia, según los autores, un aumento de la intensidad de macrocelda. Sin embargo, estos mismos autores coinciden en que a pesar de la pérdida de influencia de la resistividad del medio en estos casos por la proximidad de las armaduras, es este parámetro el que mantiene un carácter regulador, ya que puede condicionar la existencia de una mayor o menor superficie catódica y, por tanto, la variación de la ratio cátodo-ánodo y la intensidad de macrocelda.

4.4.4.2. Coplanar

La segunda de las configuraciones que puede originar la formación de corrientes de macrocelda se produce sobre aquellas barras que se encuentran paralelas en el mismo eje longitudinal. Esta situación se produce normalmente en elementos lineales, como vigas. En estas piezas, la existencia de daños o fisuras puede generar que en una misma barra convivan regiones anódicas puntuales, mientras el resto del armado funcione como cátodo⁶⁰⁰ (Figura 4.60).

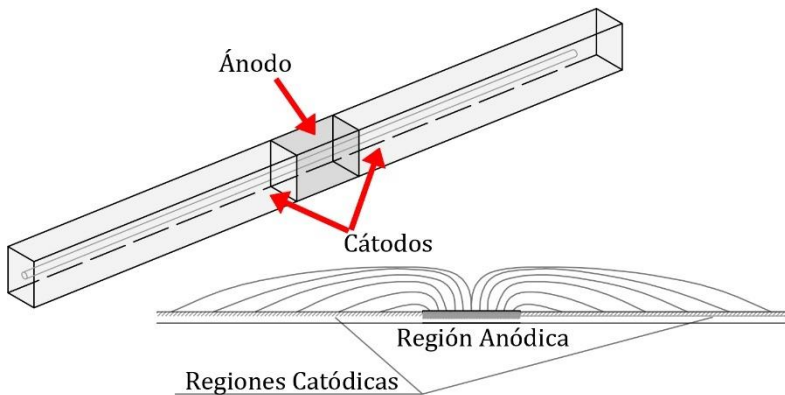


Figura 4. 60- Modelo de macrocelda con configuración de posición coplanar. Elaboración propia.

Tal y como se muestra en la Figura 4.60, la convivencia de una región anódica (en una zona despasivada de la armadura) junto con una superficie todavía en estado pasivo genera la aparición de las corrientes de macrocelda. Esta situación se caracteriza por la existencia de un ánodo muy pequeño respecto a un cátodo de mayor superficie, por lo que la ratio cátodo-ánodo elevada favorece el aumento del daño.

Igual que en el caso descrito anteriormente para la configuración "face-to-face", realizar un experimental para estudiar la amplia casuística de diferentes situaciones que se pueden desarrollar en piezas de este tipo supondría un trabajo muy extenso que muchos autores han resuelto mediante estudios numéricos^{601,602,604,605}. Estos

análisis, como el presentado por Warkus et al.⁶⁰¹, muestran que, en este caso, la resistividad del hormigón es quien posee el carácter regulador y tiene mucho más peso que en la configuración “*face-to-face*”, ya que es quien condiciona realmente la superficie de cátodo que participa en los proceso de macrocelda y, por tanto, la ratio cátodo-ánodo existente.

4.5. Caso práctico

La última parte de este capítulo está dedicada al estudio y monitorización de las corrientes de macrocelda de armaduras embebidas en hormigón. A lo largo de este capítulo se han descrito mediante diferentes casos experimentales la influencia que tienen parámetros como la resistividad o la ratio cátodo/ánodo en las corrientes de macrocelda. Sin embargo, no se ha demostrado la importancia de tenerlas en cuenta en los procesos de monitorización de la corrosión realizados en las estructuras de hormigón armado.

Tal y como se presentó en el Capítulo 1 (Apartado 1.8.4), la mayoría de los sistemas sensores para la monitorización de la corrosión están compuestos por un electrodo de trabajo que se mantiene aislado eléctricamente del resto de armaduras de la estructura^{374-376,378}, lo que impide que participen de los procesos de macrocelda. Sobre estos elementos se realiza una medida basada en técnicas electroquímicas para averiguar el estado en el que se encuentra el sensor. Sin embargo, los resultados obtenidos de dicha medida no son representativos del estado real de las armaduras más próximas, sino que obedecen a las condiciones del entorno fisicoquímico donde está localizado el elemento sensor (electrodo de trabajo).

El objetivo de este estudio fue demostrar la influencia de las corrientes de macrocelda en los procesos de corrosión de las armaduras y la importancia de que se tengan en cuenta por los sistemas de monitorización embebidos. Para ello, se fabricaron una serie de probetas de hormigón armado con cinco tipos de hormigón

y diferentes recubrimientos, que fueron parcialmente sumergidas en una disolución con cloruros. Sobre las armaduras embebidas se realizó un seguimiento de la corrosión. Al finalizar el periodo de exposición se comprobó la pérdida de masa mediante ensayos gravimétricos, contrastando los resultados con los estimados mediante técnicas electroquímicas. Además, se realizaron estudios mediante escaneado 3D de las barras al finalizar la exposición.

4.5.1. Materiales

El seguimiento de la corrosión se realizó sobre probetas como las descritas en la Figura 4.61, que fueron fabricadas con los cinco hormigones presentados y analizados en el Capítulo 2 (C30, C40, C50, C90 y C150). Se trata de probetas cúbicas (150x150x150 mm³) que contaban con tres armaduras embebidas (B500SD de Ø10 mm y 150 mm de longitud). Cada armadura fue parcialmente protegida como se describe en la figura, con dos encamisados de PVC rellenos con resina epoxi (Sikaguard®-62⁴³⁹) y masilla sellante (Sikaflex®-111⁴⁵¹). El área de la armadura resultante que quedó en contacto con el hormigón fue de 5 cm lineales (área de trabajo de 15,71 cm²). Además, la parte superior de la armadura se dejó libre para permitir realizar las conexiones eléctricas durante el periodo de monitorización.

Los recubrimientos de las armaduras que se utilizaron fueron 5, 10, 20 y 30 mm. Por cada configuración de recubrimiento y tipo de hormigón se fabricaron 2 probetas, lo que representa un total de 40 probetas y 120 armaduras sobre las que realizar el seguimiento de la corrosión.

En la Figura 4.62 se recogen algunas imágenes del proceso de fabricación de las muestras, que se mantuvieron en sus moldes las 48 horas posteriores al hormigonado, en condiciones de laboratorio (22±2°C y 65% H.R.) y protegidas con telas plásticas. Una vez finalizado este periodo, todas las muestras fueron desmoldadas y almacenadas en cámara de curado (20±2°C y H.R.>90%) hasta la edad de 28 días.

Tras el periodo de curado, sobre todas las probetas se aplicó una capa de resina epoxi [Sikaguard®-62⁴³⁹] y de pintura de poliuretano [Sikalastic 612⁴³⁴] en la cara superior y 1 cm de las caras laterales [Figura 4.63].

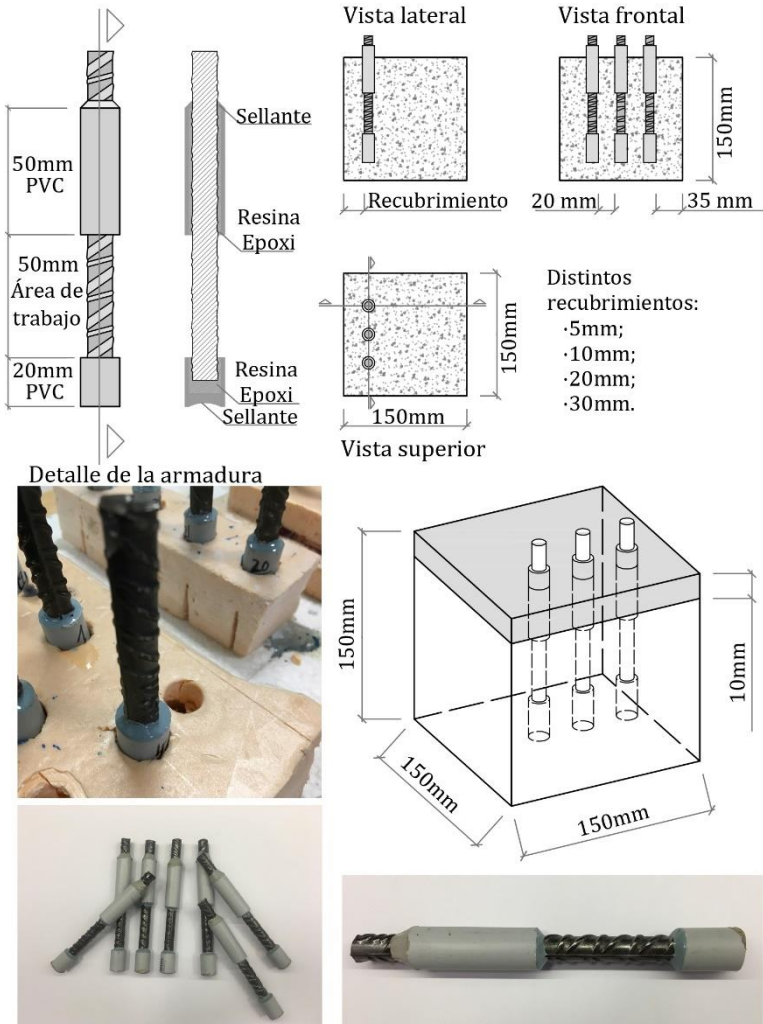


Figura 4. 61- Diagrama de la armadura empleada, proceso de fabricación y ejemplos de armaduras terminadas. Elaboración propia.



Figura 4. 62- Imágenes del proceso de fabricación de las probetas utilizadas en el caso de estudio A. Elaboración propia.



Figura 4. 63- Acondicionamiento de las muestras. Elaboración propia.

4.5.2. Método de exposición

Todas las probetas fabricadas fueron parcialmente sumergidas en una disolución $0,5M NaCl$ simulando la concentración del agua de mar. Junto con cada probeta se introdujo en la disolución una malla de fibra de carbono (de superficie 600 cm^2), que fue conectada eléctricamente a dos de las tres armaduras de cada probeta, tal y como se muestra en la Figura 4.64.

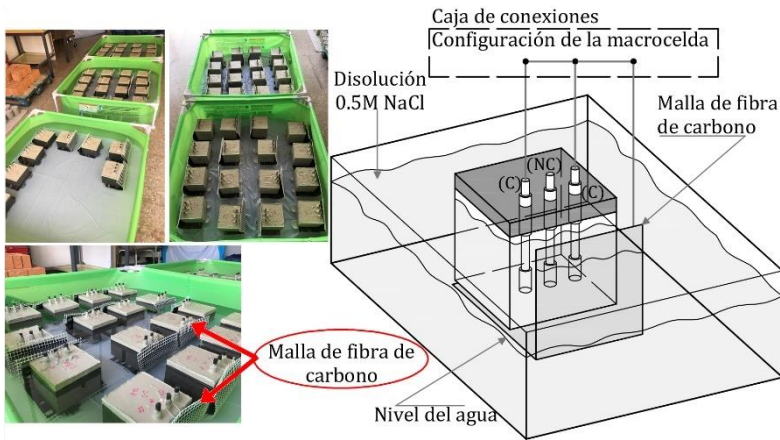


Figura 4. 64- Condiciones de exposición. Elaboración propia.

Las armaduras de cada probeta fueron divididas en dos grupos: las armaduras laterales, que se mantuvieron conectadas durante el periodo de exposición a la malla de fibra de carbono (C-Conectada), y la armadura central, que se mantuvo aislada eléctricamente del resto de elementos (NC- No Conectada). La utilización de una malla de fibra de carbono permite que el oxígeno presente en la disolución sea adsorbido sobre su superficie y se produzca el proceso de reducción, tomando electrones de las armaduras a las que se halla conectado. Este sistema facilita la configuración de una macrocelda con las armaduras actuando como ánodo y la malla de fibra de carbono como cátodo, simulando así una gran superficie de armado en estado pasivo. Además, otra de las ventajas que presenta la utilización de la fibra de carbono en este experimental es la no

oxidación que se produce sobre su superficie en estas condiciones de disolución. Como resumen, en la Tabla 4.6 se presenta un listado del número de barras y sus configuraciones en función del tipo de hormigón de la probeta, su recubrimiento y su configuración eléctrica. Esta tabla también permite apreciar la nomenclatura utilizada en este caso práctico.

Tabla 4. 6- Armaduras, configuración y nomenclatura de las muestras utilizadas en el caso de estudio A. Elaboración propia.

<i>Tipo de hormigón</i>	<i>Configuración</i>	<i>Recubrimiento 5 mm (+5)</i>	<i>Recubrimiento 10 mm (+10)</i>	<i>Recubrimiento 20 mm (+20)</i>	<i>Recubrimiento 30 mm (+30)</i>
<i>C30</i>	<i>C</i>	4	4	4	4
	<i>NC</i>	2	2	2	2
<i>C40</i>	<i>C</i>	4	4	4	4
	<i>NC</i>	2	2	2	2
<i>C50</i>	<i>C</i>	4	4	4	4
	<i>NC</i>	2	2	2	2
<i>C90</i>	<i>C</i>	4	4	4	4
	<i>NC</i>	2	2	2	2
<i>C150</i>	<i>C</i>	4	4	4	4
	<i>NC</i>	2	2	2	2
<i>Total de armaduras</i>		<i>120</i>			
<i>Total de probetas</i>		<i>40</i>			

4.5.3. Medidas

Una vez iniciado el periodo de exposición con las condiciones definidas anteriormente se llevó a cabo el seguimiento de la corrosión sobre cada armadura como se describe a continuación:

- la primera medida que se realizó fue el estudio de la intensidad de corrosión por macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$) entre la armadura y la malla. Esta medida se llevó a cabo con un amperímetro de resistencia casi nula (ZRA) modelo Keithley 2000 Tektronix (Figura 4.65). El valor obtenido fue el registrado a los 2 minutos desde el inicio de la medida para asegurarse que la señal era lo suficientemente estable. El valor resultante se normalizó por la superficie de la armadura (15,71 cm²). Este análisis se realizó sobre las armaduras tipo C, que mantenían una conexión eléctrica con la malla. Para las armaduras aisladas (NC) se consideró que la corriente de macrocelda era nula. Tras finalizar esta medida, las armaduras C fueron aisladas eléctricamente de la malla para llevar a cabo el segundo tipo de medida;

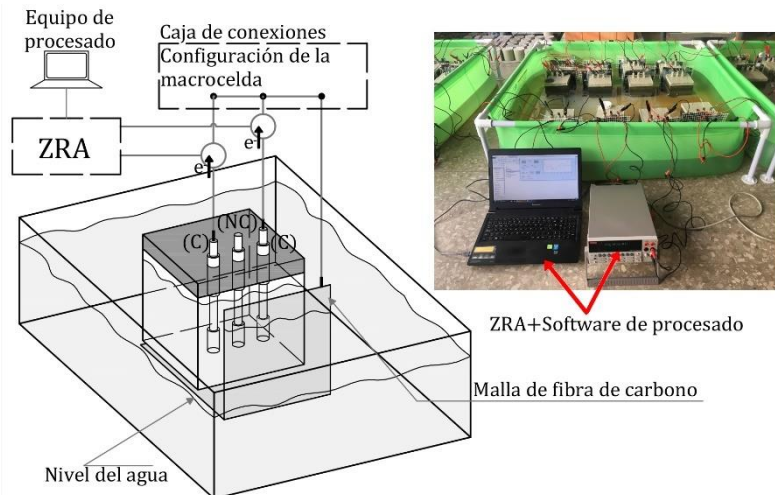


Figura 4. 65- Medida de la intensidad de corriente de macrocelda. Elaboración propia.

- una vez todas las armaduras se encontraban desconectadas, se realizó la medida de la intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$) de cada muestra mediante la técnica descrita en el Capítulo 3 de voltametría mediante escalones de potencial (PSV) (Figura 4.66). Esta medida se llevó a cabo con un potenciostato modelo Autolab PGSTAT 100 y el software de procesado de datos Nova 1.11. Para la configuración de la celda de medida se empleó como electrodo auxiliar la malla de fibra de carbono, como electrodo de trabajo la armadura analizada y como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos saturado (SCE) parcialmente inmerso en la disolución.

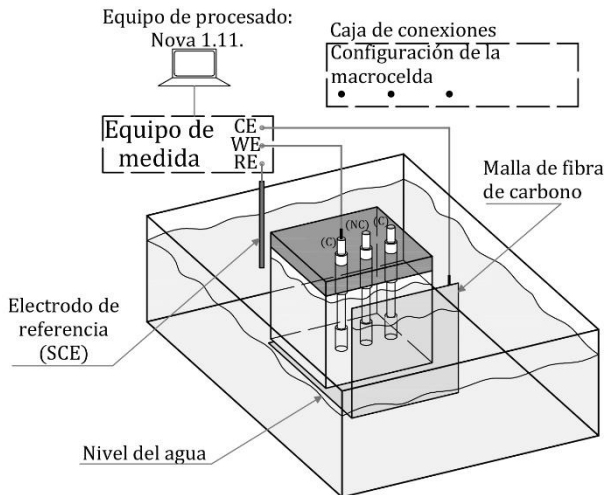


Figura 4. 66- Medida de la intensidad de corriente de corrosión local. Elaboración propia.

Al finalizar esta segunda medida, las armaduras tipo C (conectadas a la macrocelda) fueron devueltas a su estado normal, de conexión a la malla de fibra de carbono, mientras que el resto de las armaduras (NC) se mantuvieron aisladas hasta la siguiente medida.

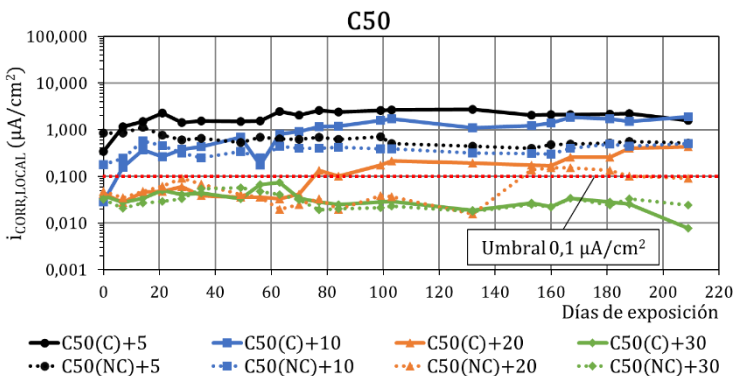
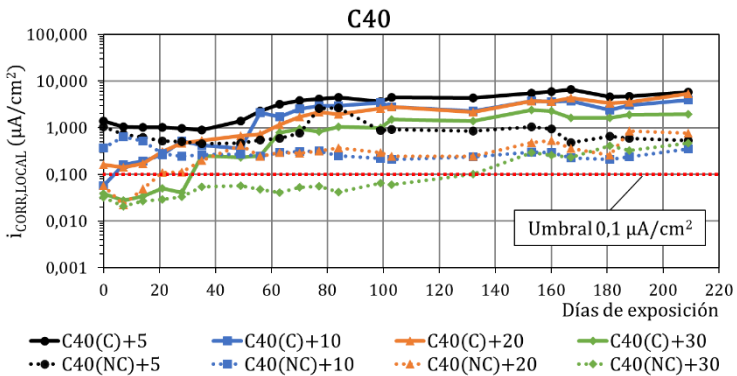
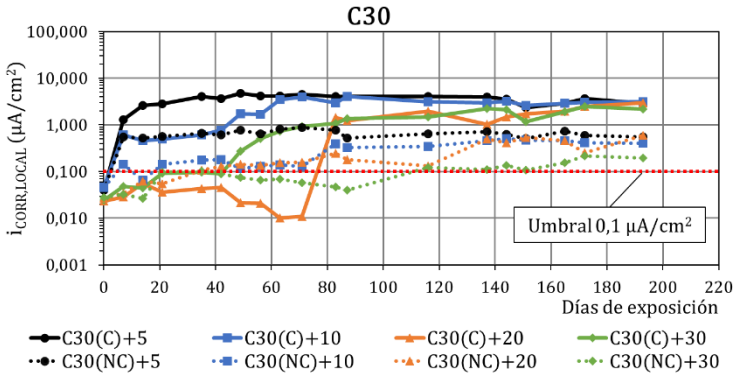
4.5.4. Resultados

- Corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$)

En la Figura 4.67 se recoge la evolución de la densidad de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$) promedio por cada grupo de probetas y configuración eléctrica de la armadura tras 210 días de monitorización. Además, en los gráficos de esta figura se ha señalado el valor de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, considerado en la recomendación Rilem TC-154 EMC⁴⁸⁶ como el umbral para estimar que la corrosión sobre una armadura ya no es despreciable. Este mismo documento indica que el rango de valores de $0,1$ a $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puede ser considerado como zona de transición entre armadura en estado pasivo y armadura en estado activo de corrosión⁴⁸⁶. En este caso las gráficas de la Figura 4.67 se han agrupado en función del tipo de hormigón. En el Anexo 2 se incluyen las gráficas en las que se presentan los resultados agrupados por recubrimientos. Además, la utilización del método de medida PSV permitió obtener el valor de otros parámetros como el potencial de corrosión (E_{CORR}), la capacitancia del sistema (C_{dl}) o las resistencias óhmicas y a la polarización (R_s , y R_p respectivamente). Las gráficas de evolución de estos parámetros, agrupadas por hormigones y recubrimientos, también se recogen en el Anexo 2.

a) Efecto del tipo de hormigón y recubrimiento

Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, todas las armaduras embebidas en las probetas fabricadas con los hormigones C30 y C40 alcanzaron un alto grado de corrosión ($i_{CORR,LOCAL} > 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). En ambos hormigones se alcanzaron valores por encima de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante los primeros días en las armaduras con menor recubrimiento (5 mm). El tiempo necesario para la despasivación de las armaduras con mayor recubrimiento fue mayor.



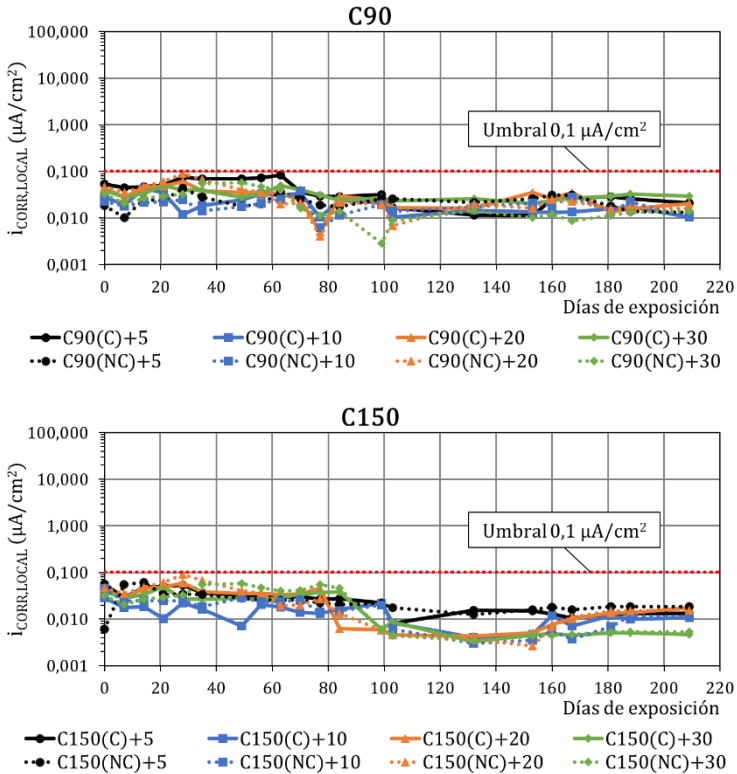


Figura 4. 67- Resultados obtenidos de la monitorización de la $i_{CORR,LOCAL}$. Elaboración propia.

Si se tienen en cuenta los datos del coeficiente de difusión obtenidos en el Capítulo 2 (Apartado 2.3.7) para cada tipo de hormigón, es posible realizar una estimación del periodo de tiempo necesario para que los cloruros alcancen las armaduras en función del espesor de recubrimiento existente. En la Tabla 4.8. se presenta un resumen del valor de D_{nSS} obtenido mediante el ensayo de difusión unidireccional definido en la norma UNE-EN 12390-11⁴⁴⁰ (resultados presentados en el Capítulo 2, apartado 2.37) y el valor estimado para que los cloruros alcancen las armaduras. En este caso se consideró que el contenido crítico de cloruros para que se

produzca la despasivación es de 0,6% respecto al peso de cemento, como algunas recomendaciones indican⁶⁰⁶. En el Capítulo 1 (ver Tabla 1.2) ya se indicó que este valor no se encuentra definido con claridad en la bibliografía existente.

Tabla 4. 7- Periodo de tiempo estimado (años) para que los cloruros alcancen las armaduras. Elaboración propia.

	C30	C40	C50	C90	C150
Dnns ($\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	6,94	6,81	4,33	0,11	0,03
Recubrimiento 5 mm	0,005	0,012	0,027	1,078	5,621
Recubrimiento 10 mm	0,020	0,049	0,119	4,319	22,473
Recubrimiento 20 mm	0,079	0,196	0,468	17,263	89,876
Recubrimiento 30 mm	0,179	0,442	1,048	38,833	202,39

Teniendo en cuenta los datos presentados en la Figura 4.67, se puede ver que el periodo de tiempo necesario para la despasivación de las armaduras guarda una estrecha relación con los valores presentados en la Tabla 4.8. Por ejemplo, en el caso de armaduras con 30 mm de recubrimiento y embebidas en el hormigón C40, la despasivación se estima en 0,44 años (160 días), lo que coincide con la edad a las que las armaduras NC comenzaron a mostrar valores por encima de $0,1 - 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (≈ 151 días).

Esta tendencia se pudo observar también en las probetas fabricadas con el hormigón C50. La intensidad de corrosión de las

armaduras con configuración NC y con 20 mm de recubrimiento superó el $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en torno a los 150 días. Este resultado coincide con las estimaciones realizadas a partir de los ensayos de difusión unidireccional de cloruros presentados en la Tabla 4.8 (0,47 años, aproximadamente 170 días). En el caso de las armaduras embebidas en este mismo hormigón (C50) pero con 30 mm de recubrimiento, los valores de $i_{\text{CORR,LOCAL}}$ obtenidos se mantuvieron por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica que no alcanzaron la despasivación. La predicción de tiempo para que se alcanzara el contenido crítico de cloruros con ese recubrimiento fue superior a un año (≈ 390 días) [Tabla 4.8]. Esta información también coincide con el hecho de que no se apreciaran signos de corrosión en las probetas tras 210 días de monitorización. Este hecho demuestra el papel clave que tiene el recubrimiento para prevenir la corrosión de las armaduras⁶⁰⁷.

La alta resistencia a la difusión de los cloruros por parte de los hormigones C90 y C150, señalado ya en los ensayos de difusión realizados y las estimaciones presentadas en la tabla 4.8, junto con la alta resistencia eléctrica de estos materiales⁵³⁴, justifican la ausencia de corrosión (Figura 4.67). En todas las armaduras se obtuvieron valores por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para el caso más desfavorable (armaduras con 5 mm de recubrimiento), la intensidad de corrosión local al final del periodo de monitorización fue de $0,021 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el hormigón C90 y $0,013 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el hormigón C150.

b) Efecto de la conexión entre armaduras y malla de fibra de carbono en la intensidad de corrosión local

Uno de los detalles que se puede observar en las gráficas presentadas en la figura 4.67, especialmente en aquellas que corresponden a los hormigones C30, C40 y C50, es la diferencia de resultados obtenidos entre armaduras con configuración C y NC. Las armaduras que permanecieron conectadas a la malla de fibra de carbono durante el periodo de estudio (simulando la conexión a una superficie de armado en estado pasivo) mostraron una tendencia a despasivarse más rápidamente y alcanzar mayores valores de

intensidad de corrosión que aquellas que se mantuvieron aisladas (configuración NC). Por ejemplo, en las armaduras embebidas en el hormigón C30 y con 30 mm de recubrimiento la despasivación se produjo a los 151 días para las muestras con configuración NC, tal y como se indicó anteriormente, y a los 30 días para aquellas con configuración C. Además, los valores al finalizar el periodo de monitorización para estas armaduras fueron de $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en configuración NC y $2,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en configuración C, casi un orden de magnitud mayores. Esta tendencia se observó tanto en los hormigones C30 y C40 como en el hormigón C50 (hasta un recubrimiento de 20 mm).

Estos datos revelan que la presencia de macroceldas de corrosión aceleran el inicio de la corrosión y, además, incrementan significativamente la intensidad de corrosión local. Este hecho se debe a que, en esta situación, los cloruros (carga eléctrica negativa) son atraídos por el metal, que presenta una carga electrostática positiva como consecuencia del flujo de corriente entre la armadura y la malla de fibra de carbono. Por tanto, cuando la macrocelda está presente (como en el caso de las armaduras C), la difusión de los cloruros se ve potenciada por un proceso de migración. Esta afirmación fue demostrada mediante el análisis de cloruros totales de diferentes muestras al finalizar el periodo de exposición, tanto en la zona próxima a una armadura partícipe de los procesos de macrocelda (C), como en las proximidades de una armadura eléctricamente aislada (NC) de las mallas durante el periodo de monitorización (Figura 4.68). Este ensayo se llevó a cabo siguiendo el método de análisis descrito en la norma NT-BUILD 208¹³⁰. En la Figura 4.69 se muestra como el contenido de cloruros es mucho más alto en las proximidades de la armadura afectada por las corrientes de macrocelda (C), entre un 80% y 600% más alta que en las armaduras tipo NC.



Figura 4. 68- Imágenes de la toma de muestras en las zonas próximas a la armadura. Elaboración propia.

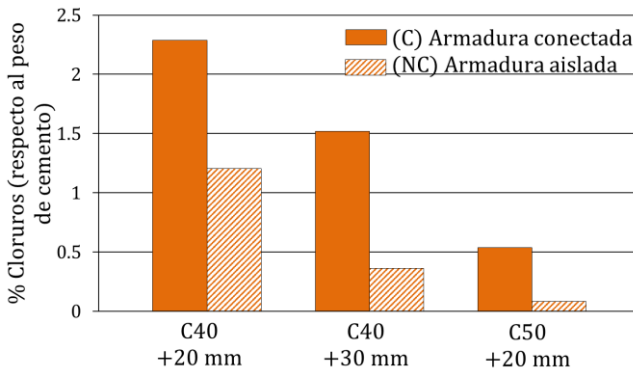
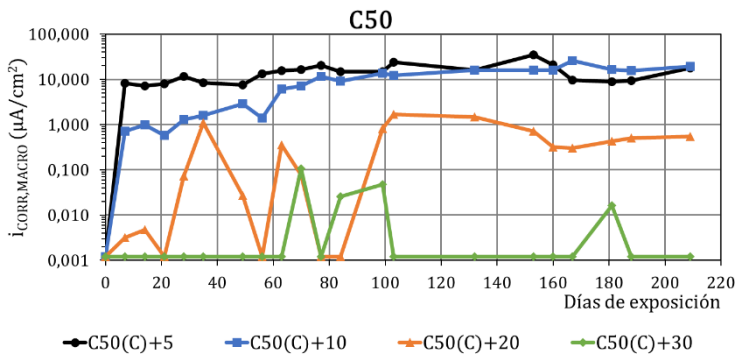
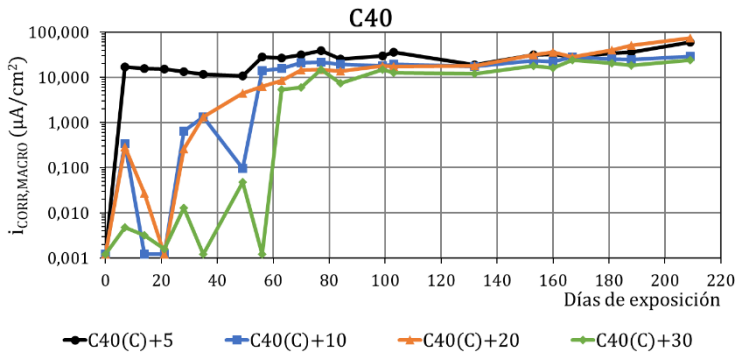
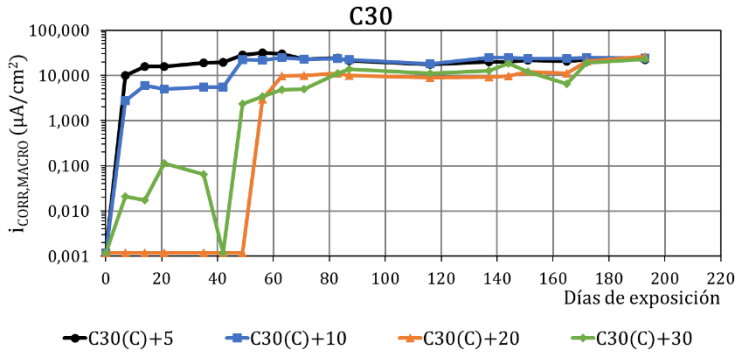


Figura 4. 69- Contenido de cloruros [respecto al peso de cemento] en las zonas próximas a diferentes armaduras. Elaboración propia.

- Corriente de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$)

En la Figura 4.70 se presentan los resultados de la densidad de corriente de corrosión por macrocelda promedio para cada grupo de hormigones y recubrimientos, únicamente de las armaduras C, que fueron las que participaron de estos procesos. Estos resultados se muestran agrupados por hormigones. En el Anexo 2 se incluyen las gráficas en las que los resultados están agrupados por recubrimientos.



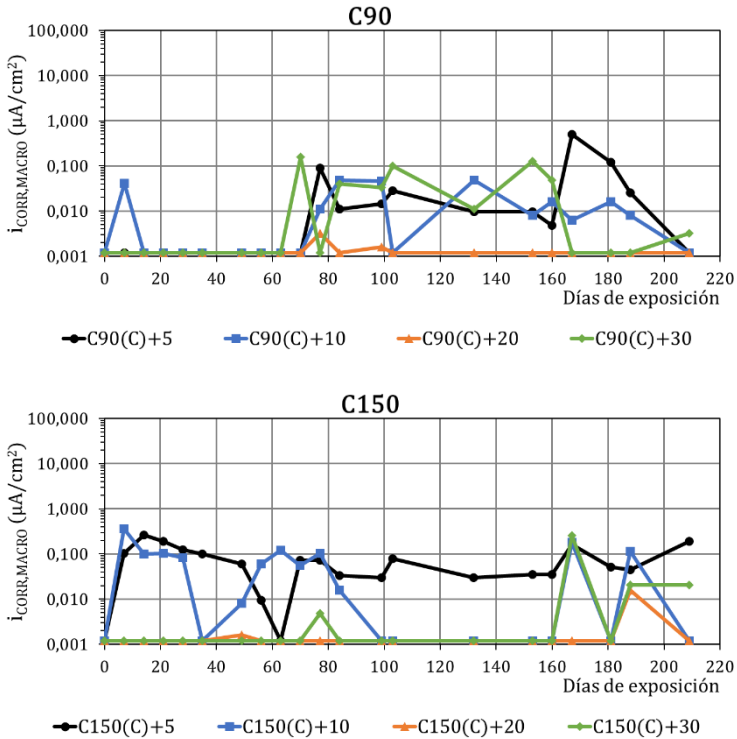


Figura 4. 70- Resultados obtenidos de la monitorización de la $i_{CORR,MACRO}$. Elaboración propia.

Las corrientes de macrocelda obtenidas mostraron una tendencia similar a los resultados presentados para la intensidad de corrosión local. Las armaduras embebidas en los hormigones C30 y C40 mostraron incrementos significativos durante los primeros días (a los 10-20 días los recubrimientos de 5 y 10 mm, a partir de los 30-40 días los recubrimientos de 20 mm y a los 60 días las armaduras con un recubrimiento de 30 mm). De hecho, todas las muestras alcanzaron valores por encima de los 10 $\mu A/cm^2$ lo que denota una corrosión importante y que corresponden a valores raramente alcanzados en estructuras de hormigón armado.

Este comportamiento se pudo apreciar también en las armaduras embebidas en las probetas fabricadas con el hormigón C50 y recubrimientos de 5 y 10 mm. En el caso de las muestras con un recubrimiento de 20 mm, el incremento de las corrientes de macrocelda se produjo a partir de los 90 días. Estos datos no solo reflejan la influencia de los recubrimientos como barrera física protectora de las armaduras, sino también su importancia e influencia en los ambientes marinos como el medio de exposición de este estudio. Para el caso de las muestras con recubrimiento de 30 mm, al finalizar el periodo de monitorización no se apreciaron valores por encima de los $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gracias al incremento de la protección de las armaduras.

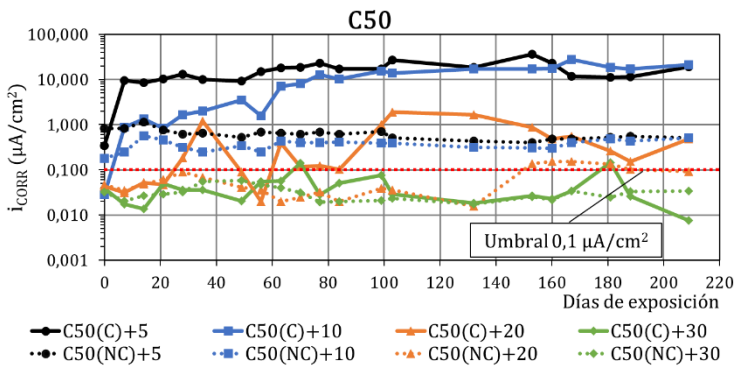
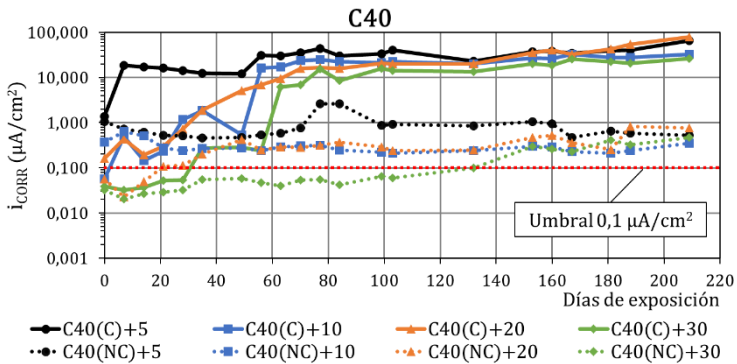
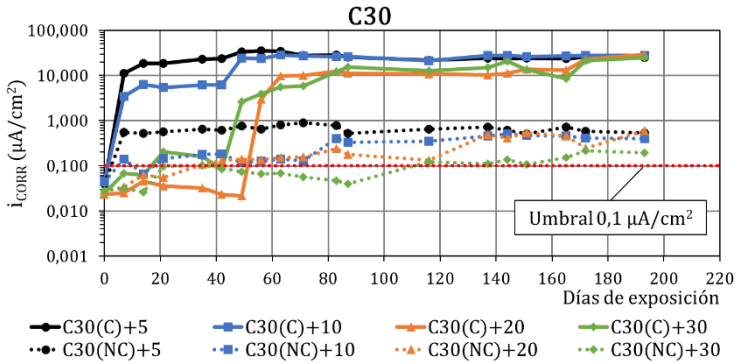
Tanto en las muestras fabricadas con hormigón C90 como con C150, los valores de intensidad de corriente de macrocelda se mantuvieron por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante todo el periodo de estudio. La alta resistencia que ofrecen estos hormigones a la difusión de los cloruros impidió que los iones alcanzaran el armado durante el periodo de análisis. Además, debe tenerse en cuenta que la permeabilidad de la matriz cementante en estos casos limita la disponibilidad de oxígeno a la altura de las armaduras y su alta resistividad reduce la movilidad iónica, lo que impide que se desarrollen procesos de corrosión en las armaduras⁵³⁴

- Corrosión total (i_{CORR})

Tal y como se ha descrito a lo largo de este capítulo, para conocer de manera adecuada el estado en el que se encuentran las armaduras se deben considerar tanto los procesos de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$), o propia de la armadura, como los procesos de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) [Ecuación 4.25].

$$i_{CORR} = i_{CORR,LOCAL} + i_{CORR,MACRO} \quad 4.25$$

En la Figura 4.71 se muestra el resultado de la corrosión total (i_{CORR}) promedio de cada grupo de probetas en función de su recubrimiento, tipo de hormigón y configuración eléctrica.



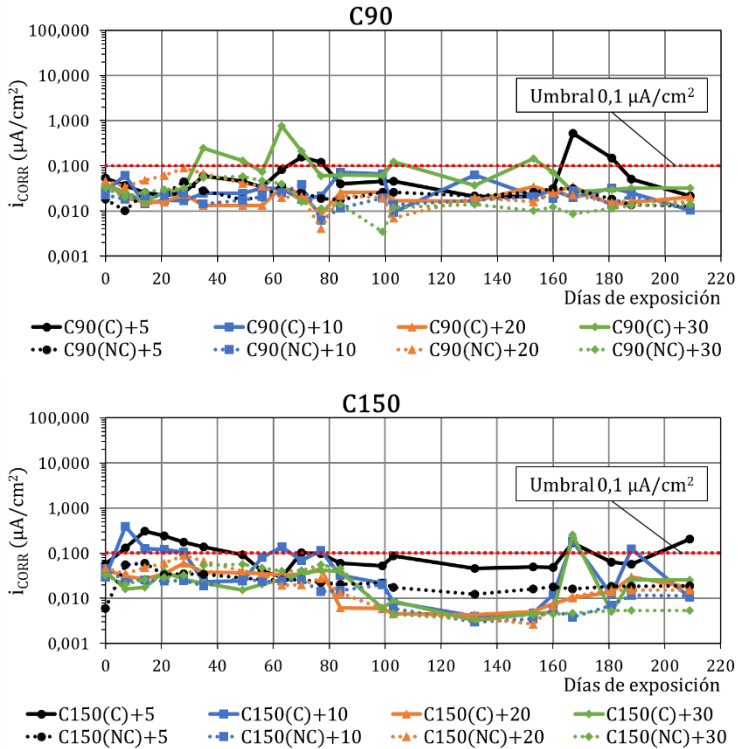


Figura 4. 71- Resultados obtenidos de la monitorización de la i_{CORR} . Elaboración propia.

En las armaduras en las que se produjo la despasivación (hormigones C30 y C40, y C50 con recubrimientos de 5, 10 y 20 mm) se pudo apreciar la gran diferencia entre las armaduras que estuvieron sometidas a procesos de macrocelda durante el periodo de exposición (armaduras C) y aquellas que se mantuvieron aisladas durante todo el proceso (armaduras NC). Las diferencias entre cada grupo alcanzan en algunos casos hasta dos órdenes de magnitud en los hormigones C30 y C40 y uno en el C50.

En cambio, los resultados obtenidos durante la monitorización de los hormigones C90 y C150 volvieron a demostrar la mejora que

implica la utilización de recubrimientos de mayor calidad. Incluso para los recubrimientos más críticos (5 mm) los valores de la intensidad de corrosión en ambos casos se mantuvieron por debajo de $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante todo el periodo de estudio. Estos datos también permiten demostrar que la repercusión de las corrientes de macrocelda sobre las armaduras en estado pasivo fue mínima y no implican la despasivación de las armaduras si no existe presencia de agentes agresivos, en este caso, los cloruros.

- Estudio de la pérdida de masa (Δm)

La pérdida de masa (Δm) que sufre un metal (en g/cm^2) afectado por procesos de corrosión se puede calcular a partir de los datos de la densidad de corrosión (i_{CORR}) en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ según la Ley de Faraday:

$$\Delta m = \frac{i_{CORR} \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad 4.26$$

donde M es la masa atómica del acero ($55,845 \text{ g/mol}$), t es el tiempo en segundos, n es el número de electrones liberados o adquiridos durante el proceso de corrosión (2 en este caso), y F es la constante de Faraday (96845 C/mol). El valor obtenido (en g/cm^2) fue normalizado por el área de armadura en contacto con el hormigón ($15,71 \text{ cm}^2$) para obtener la pérdida de masa total en gramos ($\Delta m, calc$).

En la Figura 4.72 se presentan los datos de la pérdida de masa acumulada ($\Delta m, calc$) de las armaduras tras un periodo de exposición de casi un año en un ambiente marino. La Figura 4.72a corresponde a las armaduras con configuración NC (sin participación de los procesos de macrocelda) y la Figura 4.72b a las armaduras que participaron de las corrientes de macrocelda (C). De este modo, por ejemplo, la pérdida de masa promedio en las armaduras NC embebidas en el hormigón C40 (5 mm de recubrimiento) fue de 70 mg, mientras que las armaduras C con esas características alcanzaron una pérdida de masa de 2.513 mg,

35 veces más. Estos datos reiteran la influencia de los procesos de macrocelda en el daño que sufren las armaduras.

También es significativo que, mientras las armaduras mantienen su estado inicial de pasividad, la pérdida de masa debido a los procesos de macrocelda es insignificante. Por ejemplo, las armaduras embebidas en el hormigón C150 y con 30 mm de recubrimiento alcanzaron una pérdida de masa de 1,74 y 2,21 mg para la configuración NC y C respectivamente, prácticamente nula.

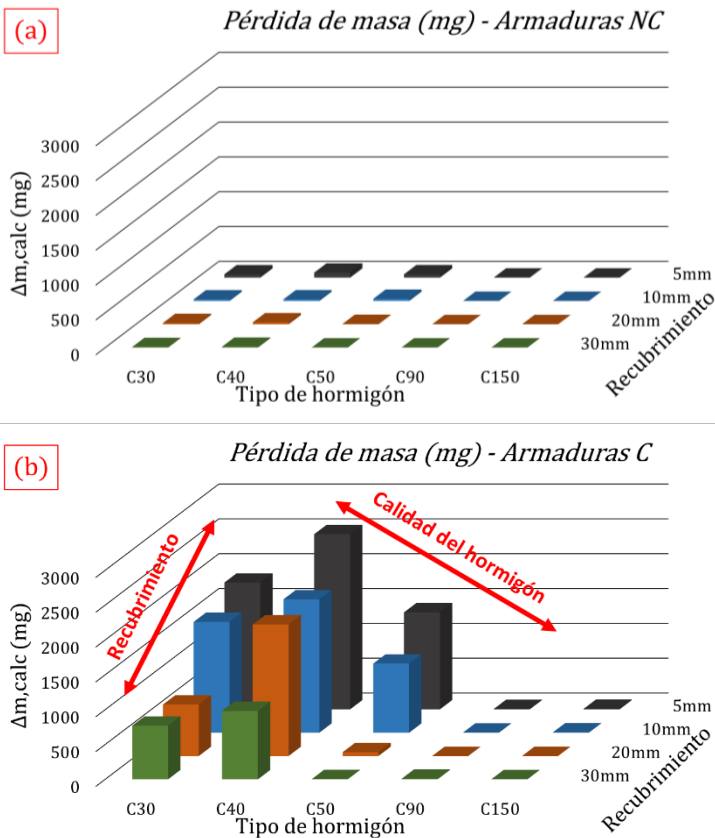


Figura 4. 72- Pérdida de masa acumulada [$\Delta m, calc$] en (a) las armaduras con configuración NC y (b) armaduras C. Elaboración propia.

4.5.5. Inspección visual de las muestras

- **Inspección visual de las probetas**

Al finalizar el periodo de exposición, y con el objetivo de confirmar los resultados obtenidos, todas las muestras fueron sometidas a un proceso de inspección visual. Además, algunas de las probetas fueron abiertas para analizar las armaduras. En las Figuras 4.73-4.75 se recogen las evidencias del análisis visual del recubrimiento de todas las probetas tras más de 200 días sumergidas en una disolución de agua con cloruros.

La inspección visual de las probetas permitió apreciar la existencia de numerosas manchas de óxido y, en algunos casos, pequeñas fisuras en el recubrimiento. Únicamente las muestras fabricadas con el hormigón C90 fueron las que no presentaron daño alguno. Las probetas de hormigón C150 únicamente presentaron manchas de óxido microscópicas que corresponden a la corrosión de las fibras metálicas más superficiales (las fibras interiores no mostraron signos de corrosión, Figura 4.75d). En ambos casos, (C90 y C150), la ausencia de daños confirma la no existencia de corrosión que se pudo apreciar durante el periodo de monitorización.

El daño detectado en las muestras C30, C40 y C50 fue en algunos casos importante. En las muestras con recubrimientos de 5 y 10 mm las probetas mostraron grandes manchas de óxido y, en algunos casos, fisuras. Las Figuras 4.73 y 4.74 muestran, además, que el daño se concentró en las barras laterales, que son aquellas que participaron de los procesos de macrocelda. Para recubrimientos mayores (20 o 30 mm) el daño observado fue mucho menor y en el caso del hormigón C50 inexistente. Estos datos también corresponden con los valores obtenidos durante el seguimiento de la intensidad de corrosión.

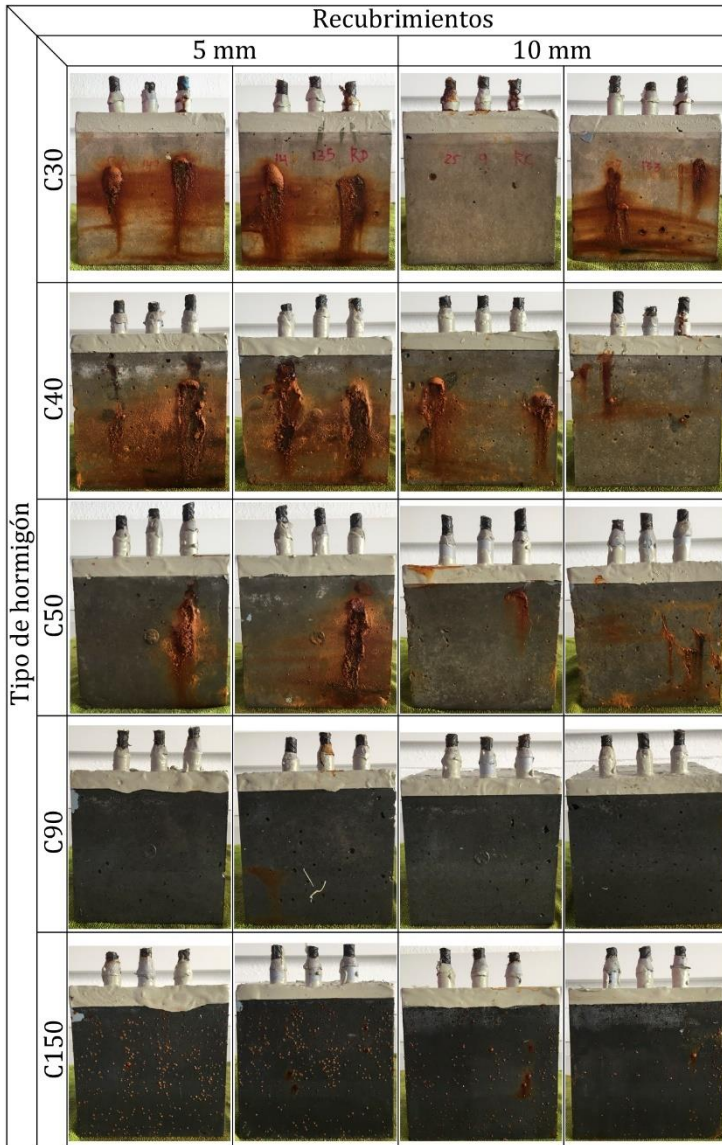


Figura 4. 73- Estado del recubrimiento de las probetas tras más de 200 días inmersas en una disolución 0.5M NaCl. Elaboración propia.

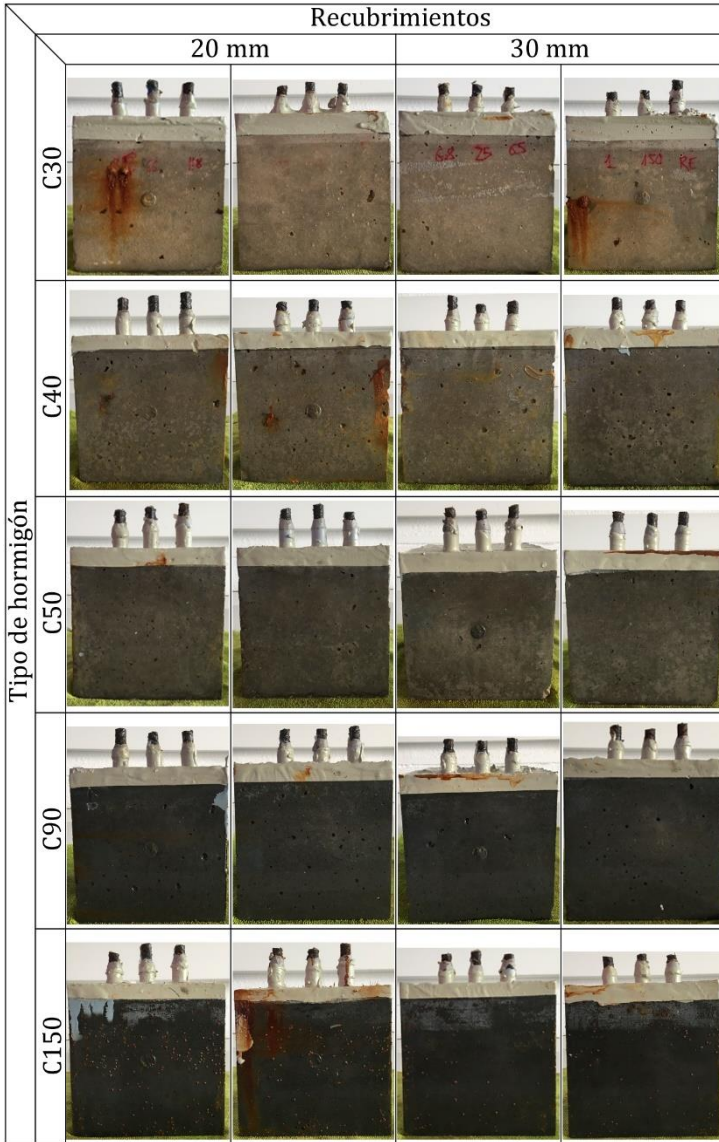


Figura 4. 74- Estado del recubrimiento de las probetas tras más de 200 días inmersas en una disolución 0.5M NaCl. Elaboración propia.



Figura 4.75- Detalle de algunas muestras analizadas: (a) detección de fisuras puntuales en algunos casos, (b) manchas de óxido en esquina y detalle, (c) manchas de óxido por corrosión en las fibras más superficiales en el hormigón C150 y (d) detalle de la corrosión en fibras superficiales del C150. Elaboración propia.

- Inspección visual de las armaduras

Tras la inspección visual de las probetas, algunas de las muestras fueron seleccionadas para ser abiertas e inspeccionar el armado. En la Figura 4.76 se muestran algunas imágenes del proceso de extracción y limpieza de las armaduras. En primer lugar, se llevó a cabo un ensayo de tracción indirecta aplicando el esfuerzo sobre el eje de las armaduras con una prensa modelo PEF150HDA. Una vez las probetas quedaron abiertas se extrajeron las armaduras y fueron sometidas a un cepillado inicial para retirar los restos de hormigón adheridos. Al finalizar el proceso, las armaduras fueron sometidas a dos ciclos de inmersión de 10 minutos cada uno en una disolución $0,1M H_3PO_4$ (ácido fosfórico) y, por último, un cepillado mediante técnicas no invasivas.



Figura 4. 76- Proceso de (a) rotura de las probetas, (b) inspección visual de las muestras y (c) de las armaduras, (d) ciclos de limpieza y (e) análisis gravimétrico al finalizar la limpieza de las armaduras. Elaboración propia.

La inspección visual de las diferentes armaduras analizadas confirmó la gran influencia de los procesos de macrocelda en la corrosión total de las armaduras. Por ejemplo, y tal y como se aprecia en la Figura 4.77, para las muestras con un recubrimiento de 5 o 10 mm en el hormigón C40, las armaduras que participaron de los procesos de macrocelda [C] mostraron daños muy graves con pérdidas de sección significativas, no tan evidentes en las armaduras de esas mismas probetas, pero con configuración NC. Para mayores recubrimientos o armaduras embebidas en los hormigones de mejor calidad [C90 y C150], el daño fue prácticamente despreciable.



Figura 4. 77- Evidencias del daño producido sobre diferentes armaduras analizadas. Elaboración propia.

- Estudio gravimétrico

El estudio gravimétrico es el método de referencia para una adecuada validación de la monitorización de los fenómenos de corrosión, de acuerdo con la recomendación RILEM TC 154-EMC⁴⁹¹.

Todas las armaduras analizadas en este estudio fueron pesadas previamente a la fabricación, por lo que al finalizar el estudio se volvieron a pesar para poder así obtener la pérdida de masa real

$(\Delta m, real)$ (ver Figura 4.76e). En la Figura 4.78 se comparan los valores de la pérdida de masa real $(\Delta m, real)$ con la pérdida de masa calculada $(\Delta m, calc)$. En la figura se han representado dos casos, uno en el que únicamente se tuvo en cuenta el valor de la densidad de corrosión local $(i_{CORR,LOCAL})$ para el cálculo de la pérdida de masa y otro en el que se consideró la corrosión total (i_{CORR}) , es decir, la suma de las densidades de corrosión local $(i_{CORR,LOCAL})$ y de macrocelda $(i_{CORR,MACRO})$.

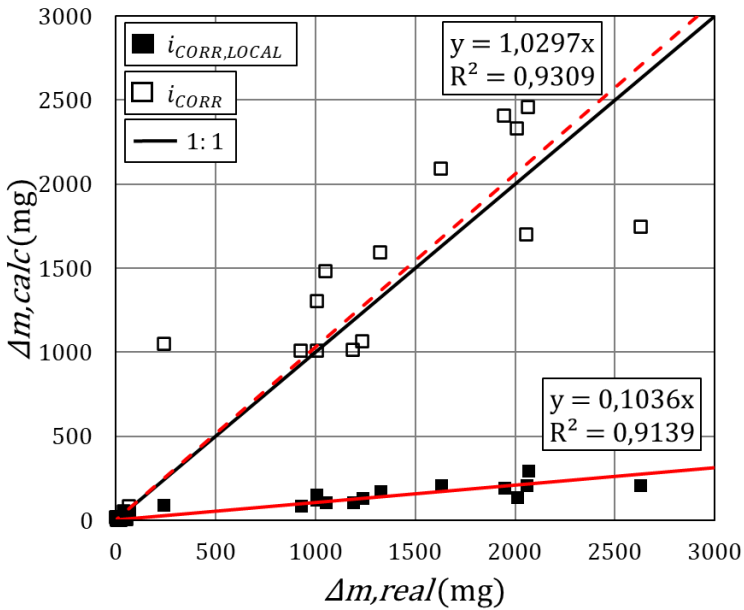


Figura 4. 78- Comparativa de la pérdida de masa. Elaboración propia.

Los resultados mostraron que, considerando únicamente los procesos de corrosión local, el valor teórico presenta una subestimación del daño próxima al 90% respecto al valor real. En cambio, si durante la estimación teórica de la pérdida de peso se consideran también los procesos de macrocelda, la desviación que se obtiene es inferior al 3%. La gran diferencia entre ambas aproximaciones se debió a la utilización de una gran superficie

catódica, incrementando la importancia e influencia de los procesos de macrocelda, simulando un área con una alta densidad de armaduras. Todos estos resultados demuestran la importancia de considerar en los sistemas de monitorización con sensores embebidos, tanto los procesos de macrocelda como de corrosión local para un adecuado análisis del daño producido por corrosión.

El estudio de la pérdida de masa es una herramienta muy útil para la validación de la medida de la corrosión. Sin embargo, no aporta información sobre la capacidad residual de la armadura. En el siguiente apartado, a través del escaneado 3D de las armaduras extraídas de las probetas fabricadas, se presenta un estudio sobre la pérdida de sección, el coeficiente de picadura (R_{pit}) y el área efectiva de armadura tras el periodo de exposición a un medio agresivo, en este caso, un ambiente marino.

4.5.6. Estudio de la pérdida de sección de las armaduras

El valor de la densidad de corrosión total (i_{CORR}) es un parámetro de utilidad que permite calcular la pérdida de sección que se produce en una barra (P_x), expresada en milímetros, durante un periodo de tiempo (t) en años [Ecuación 4.27]⁴⁸⁶. Sin embargo, el daño en las armaduras embebidas en elementos expuestos a ambientes marinos no se produce de manera homogénea, sino que se produce de manera localizada, en forma de picaduras repartidas a lo largo de la superficie del metal^{608,609}. Este alto grado de localización del daño produce importantes pérdidas de sección puntuales [Figura 4.79]⁶¹⁰⁻⁶¹². El cálculo de la profundidad de picadura (P_{pit}) [Ecuación 4.28] es fundamental para una adecuada evaluación del estado de las armaduras embebidas en hormigón y bajo fenómenos de corrosión localizada. Este hecho ha propiciado que su cálculo sea todo un reto.

$$P_x = 0,0116 \cdot i_{CORR} \cdot t \quad 4.27$$

$$P_{pit} = P_x \cdot R_{pit} \quad 4.28$$

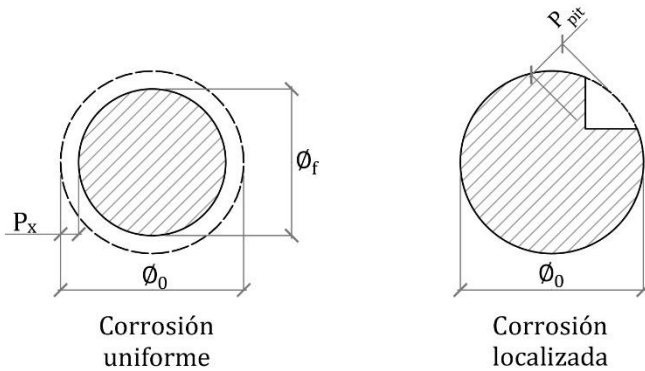


Figura 4. 79- Pérdida de sección por corrosión uniforme (a) o localizada (b). Elaboración propia.

En la Ecuación 4.28 se introduce la ratio R_{pit} para relacionar la corrosión uniforme y la corrosión localizada. Durante los últimos años, este parámetro ha atraído un grado de atención importante ya que es fundamental para una adecuada evaluación del daño por corrosión en estructuras de hormigón armado⁶¹³. Sin embargo, tal y como se muestra en la Tabla 4.8 su valor todavía presenta cierto grado de incertidumbre.

En esta tabla se han recopilado los valores de R_{pit} obtenidos por diferentes autores en estudios a corto, medio y largo plazo. Los resultados obtenidos [$1,82 < R_{pit} < 13$] demuestran que existe una gran variabilidad entre estudios debido a los métodos de exposición y el tipo de armado empleado. Otro de los factores que juega un papel clave en este tipo de trabajos es la precisión del método utilizado para la medida de la picadura que se produce en las armaduras, ya que es quien limita el análisis para obtener un valor de P_{pit} fiable.

Tabla 4. 8- Valores de R_{pit} presentados en bibliografía. Elaboración propia.

Ref.	R_{pit}	Armadura (mm)	Cloruros*	Exposición**
145	4-10	Ø5 y Ø10	D	Ciclos humectación-secado y C.I. [-]
614	4-8	Ø8	A	Ciclos humectación-secado
614	5-13	Ø16	A	C.I. [100 µA/cm ²]
361	3-5	Ø10	D	Ambiente marino
615	2.4-4.3	Ø12	A	C.I. [100 µA/cm ²]
616	7.16	Ø10	A	Ambiente marino
617	8	Ø8	D	Ambiente marino
609	6.4	Ø10	A	C.I. [80 µA/cm ²]
611	6.2	Ø16	A	Ambiente marino
611	7.1	Ø27	A	Ambiente marino y C.I. [-]
136	4-8	Ø8	D	Ambiente marino
161	5-10	Ø6 y Ø20	D	Ambiente marino
618	3.5-5	Ø14	A	C.I. [200 µA/cm ²]
618	6.5-10	Ø14	A	C.I. [200 µA/cm ²]
619	2.8-5.4	Ø12	D	Ambiente marino
620	2.38	Ø12,16,20	D	Ambiente marino
621	1.8-9.8	Ø16	D	Ambiente marino
162	3-8	Ø12	D	Ambiente marino

*Corrosión por cloruros incluidos en el amasado [A] o por difusión natural a través del hormigón [D]. **C.I.: Corriente impresa [valor]

Los primeros métodos empleados para el cálculo de P_{pit} se basaron en el estudio de las picaduras mediante calibres^{145,162,622}, pero su imprecisión obligó a buscar alternativas. Du et al.^{623,624} diseñaron un sistema para la determinación de la sección residual de una armadura corroída basado en el desplazamiento de agua al sumergir la muestra analizada en un vaso calibrado. Otros autores, como González et al.⁶¹⁴ utilizaron un microscopio óptico, y Zhao et al.^{613,625,626} un microscopio digital. Apostolopoulos et al.¹³⁶ optaron por un sistema más complejo de microscopía basado en la toma de imágenes estereoscópicas para obtener mayor precisión en la medida de la profundidad de picadura. Otro método por el que algunos autores se han decantado está basado en la adquisición de imágenes por tomografía y rayos X^{627,628}. Sin embargo, la técnica que mayor precisión ha demostrado alcanzar es el escaneado 3D. La limitación de esta técnica reside en la precisión del equipo empleado. Instrumentos como el utilizado por Tang et al.⁶²⁹ permiten alcanzar una precisión de 36 μm^2 (~200 μm), mientras que autores como Mancini et al.⁶¹⁸ u Ou et al.⁶²⁰ utilizaron equipos con una precisión de 45-50 μm . Los equipos con mayor precisión utilizados en la bibliografía consultada alcanzan una escala máxima de 20 μm ^{622,630-632}.

En el trabajo que se describe en este apartado se empleó un scanner digital 3D 3Shape Tríos 3. Se trata de una herramienta muy extendida en odontología, pero con un gran potencial para su aplicación en el campo de la ingeniería civil, y en este caso, en tareas de análisis superficial del metal expuesto a fenómenos de corrosión. Este scanner posee una precisión de 10 μm , superior a cualquier otro presentado en bibliografía.

- **Escaneado de las armaduras**

Tras los ensayos gravimétricos, todas las armaduras analizadas fueron sometidas a un escaneado superficial con el scanner digital 3D 3Shape Tríos 3. Tras el escaneado, el sistema generó una nube de puntos de cada armadura que se procesó con el software ABViewer® 14 para acotar la zona de estudio a la región en contacto

con el hormigón. La nube de puntos fue procesada posteriormente con el software AutoCAD® 2019 para construir una malla de planos que, finalmente, fueron unidos generando una superficie continua. En la Figura 4.80 se muestran algunas imágenes de este proceso de análisis y varios ejemplos de armaduras y su modelo escaneado, donde se aprecia la gran precisión de la herramienta de análisis.

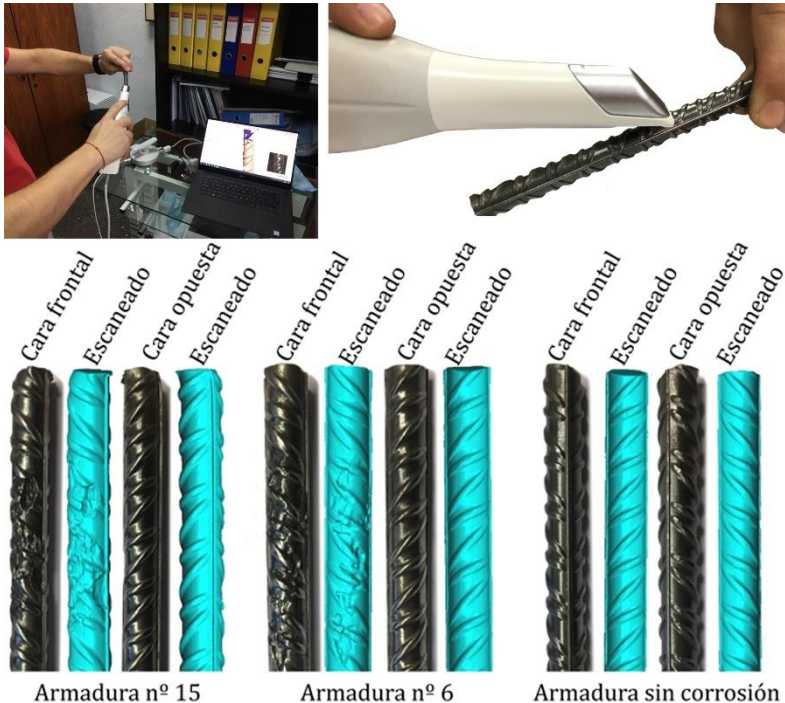
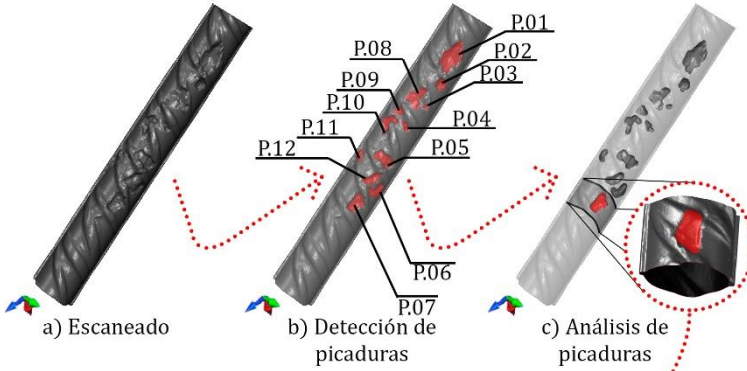


Figura 4. 80- Evidencias del proceso de escaneado y ejemplos de armaduras junto con el modelo original. Elaboración propia.

Los modelos obtenidos permitieron observar que las picaduras se distribuyeron aleatoriamente a lo largo de la superficie de la armadura, pero concentrándose en la cara del armado más expuesta (Figura 4.80). Tras la obtención del modelo 3D de cada armadura, se realizó un procedimiento de análisis de las picaduras tal y como se describe en la Figura 4.81.

Análisis general de la armadura



Análisis en detalle de la picadura

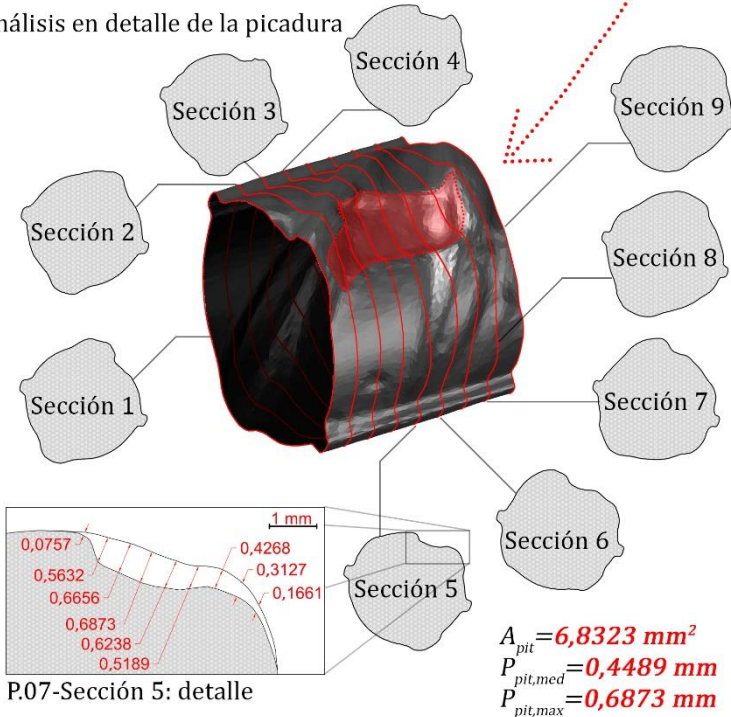


Figura 4. 81- Procedimiento de análisis de las armaduras tras el escaneado. Elaboración propia.

Una vez se convirtieron los modelos de cada armadura a una superficie continua, cada archivo fue transformado a escala de grises (8 bit) para resaltar las zonas con picaduras. De esta forma se detectaron las picaduras (resaltadas en rojo en la Figura 4.81), y cada zona fue aislada del conjunto para su procesamiento en detalle. La primera tarea que se llevó a cabo sobre la región analizada fue la determinación del área de armadura afectada por dicha picadura (A_{pit}). El siguiente paso fue el estudio en sección de la región afectada por la picadura. Para ello, se realizaron una serie de cortes transversales cada 0,5 mm en la región analizada, y se extrajo la sección resultante. Sobre cada sección generada se superpuso la sección original, que fue obtenida de una zona de la misma armadura sin corrosión. De esta forma, fue posible calcular la profundidad de picadura mediante la diferencia entre ambos patrones. De cada picadura analizada se extrajo la profundidad media de picadura analizada en cada sección ($P_{pit,med}$) y la profundidad máxima de picadura detectada ($P_{pit,max}$). Este proceso se pudo llevar a cabo gracias a la gran precisión del scanner 3D utilizado, con una sensibilidad de 10 μm .

En total se analizaron más de 80 picaduras del conjunto de armaduras utilizadas en el plan experimental. Como resumen, los datos obtenidos tras este análisis fueron:

- A_{pit} : área de la picadura analizada;
- $P_{pit,med}$: profundidad media de la picadura analizada;
- $P_{pit,max}$: profundidad máxima de la picadura analizada;
- P_{pit} : profundidad máxima de picadura detectada por cada armadura analizada.

- $\Delta m, real$: pérdida de peso de cada armadura durante el periodo de exposición, calculada en el Apartado 4.5.1.5;
- P_x : pérdida de sección según la Ecuación 4.27 a partir de los datos de i_{CORR} obtenidos durante el periodo de monitorización;

- Relación entre A_{pit} , $P_{pit,med}$ Y $P_{pit,max}$

La Figura 4.82 recoge la regresión entre los valores obtenidos de A_{pit} y $P_{pit,med}$ con los resultados de $P_{pit,max}$.

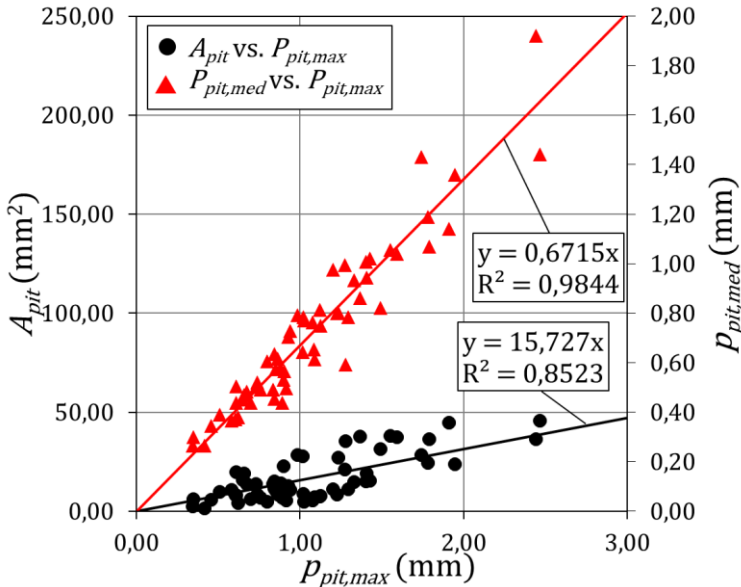


Figura 4. 82- Regresión entre la profundidad máxima de una picadura y su área y profundidad media. Elaboración propia.

Los resultados presentados muestran la existencia de una relación lineal entre los parámetros A_{pit} y $P_{pit,med}$ respecto a $P_{pit,max}$ para el conjunto de picaduras analizadas. La línea de regresión entre A_{pit} y $P_{pit,max}$ muestra un valor de R^2 por debajo de 0,86, lo que no denota tan buena correlación como la regresión entre $P_{pit,med}$ y $P_{pit,max}$ con una R^2 superior a 0,98. Estos datos indican la posibilidad de estimar la picadura máxima que se produce en una zona a partir de la profundidad media de la picadura o la superficie de esta, aunque con un factor de error considerable. Sin embargo, cuantificar ambos parámetros es una tarea compleja debido a que se requieren herramientas muy precisas. Además, esta

aproximación está planteada para el estudio pormenorizado de distintas picaduras que se producen a lo largo de la superficie del armado y no para detectar el punto crítico, lo que convierte este método de evaluación en poco práctico.

- Relación entre $\Delta m, real$ y P_{pit}

Para el estudio del punto crítico de una armadura el análisis se debe centrar en el valor de P_{pit} , que corresponde a la mayor pérdida de sección de una armadura. La pérdida de masa del acero afectado por la corrosión es un parámetro sencillo de calcular a partir de la Ley de Faraday, tal y como se demostró en el apartado 4.5.1.5 de este mismo capítulo. Este parámetro también se puede obtener por gravimetría y en bibliografía no ha sido extensamente empleado para estimar el valor de P_{pit} . En la Figura 4.83 se presenta la correlación entre ambos parámetros: P_{pit} y $\Delta m, real$.

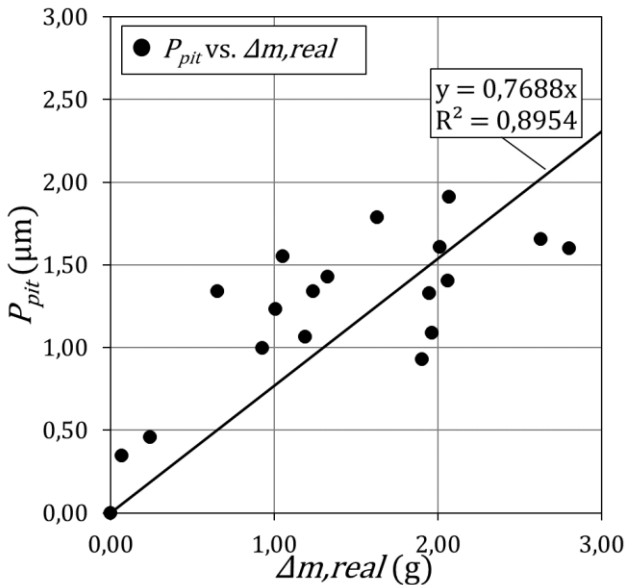


Figura 4. 83- Regresión entre la profundidad máxima de picadura y la pérdida de masa real de la armadura. Elaboración propia.

En este caso, el valor de R^2 , por debajo de 0,90, denota una desviación importante, lo que impediría realizar una estimación precisa de la pérdida de sección real que se produce en una armadura, ya que el factor de error introducido sería bastante grande. Kashani et al.⁶³² son los únicos autores encontrados en la bibliografía que utilizaron el parámetro de la pérdida de peso para definir el valor de P_{pit} . sin embargo, su desviación es todavía mayor, con una R^2 de 0,60. Además, otro de los inconvenientes que implica la utilización de la pérdida de masa es la influencia del tamaño de armadura analizado. Si se realiza el seguimiento de la corrosión sobre elementos con una superficie lo suficientemente pequeña es posible que se genere una única picadura y permita realizar un estudio adecuado. En el caso de utilizar elementos embebidos para realizar una monitorización de mayor superficie se producirán diversas picaduras sobre el mismo elemento que conduzcan a error en la estimación del valor de P_{pit} . Autores como Stewart⁶¹⁰ demostraron en sus estudios que la distribución espacial de las picaduras es un factor que no puede ser ignorado. Yu et al.⁶¹⁹ indicaron, a raíz de los resultados obtenidos en sus investigaciones, que esta distribución se produce de manera arbitraria a lo largo de la superficie de la armadura y no es posible predecirla.

Por tanto, para una cuantificación precisa del daño real que se produce sobre una armadura, y con la finalidad de conocer la pérdida de sección puntual (P_{pit}) con precisión, se debe recurrir a la Ecuación 4.28. Esta fórmula se sirve del valor de la pérdida de sección de manera uniforme P_x (a partir de la intensidad de corrosión) y el factor de picadura R_{pit} , que todavía es una incógnita.

- **Relación entre P_x y P_{pit}**

En la figura 4.84 se presentan la regresión entre los valores obtenidos de P_{pit} y P_x calculado este último según Ecuación 4.27:

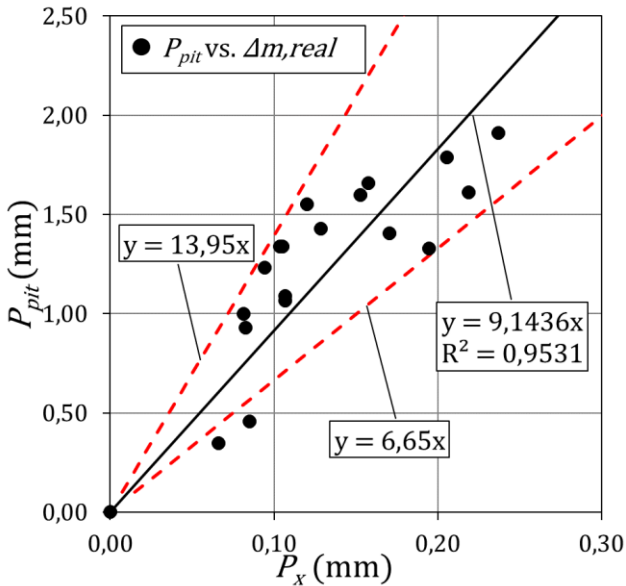


Figura 4. 84- Regresión entre la profundidad de picadura por corrosión uniforme y la profundidad máxima de picadura por corrosión localizada. Elaboración propia.

Los valores presentados en la Figura 4.84 muestran que la profundidad máxima de picadura en cada barra (P_{pit}) es proporcional a la pérdida de sección por corrosión uniforme P_x , con una correlación de $R^2 = 0,9308$. Además, la fórmula que define la recta de regresión sirve para obtener el valor del coeficiente que relaciona ambos parámetros (R_{pit}), y que en este caso de estudio equivale a 9,1436. Por otro lado, en la Figura 4.84 se han señalado también en color rojo las líneas que representan el límite del 5% y 95% respectivamente de acuerdo con la distribución de Gumbel. En este caso, el valor de R_{pit} estaría comprendido entre 6,65 y 13,95.

El valor obtenido en este estudio entra dentro del rango establecido en bibliografía y presentado en la Tabla 4.8 [$1,82 < R_{pit} < 13$], pero no arroja la suficiente precisión como para definir un valor de R_{pit} con

seguridad, sino que sigue existiendo una variabilidad importante. Debido a esto, se decidió realizar una comparativa que se recoge en la Figura 4.85, donde se incluyen los datos experimentales obtenidos en esta tesis junto con algunos de los trabajos presentados en la Tabla 4.8.

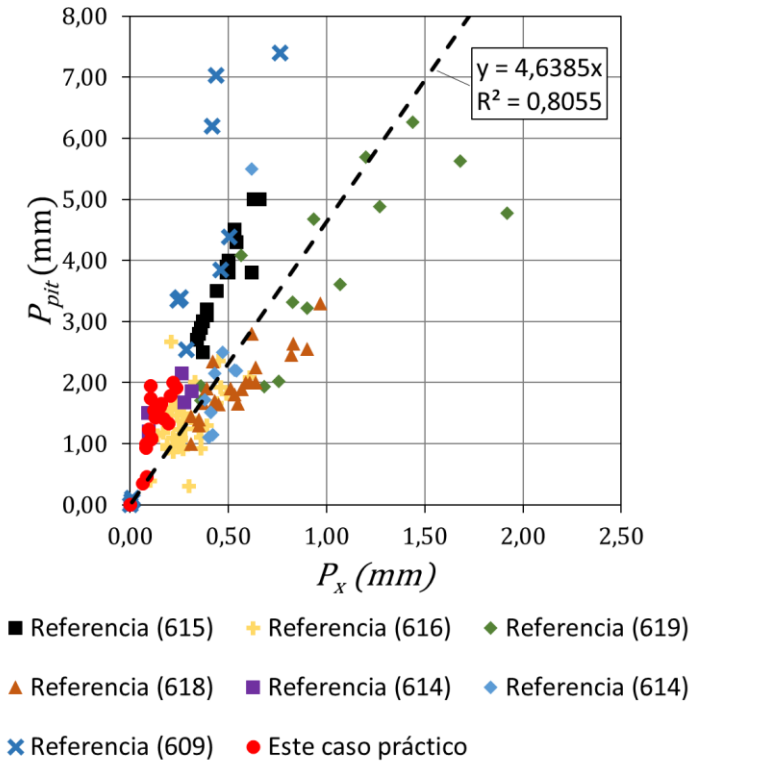


Figura 4. 85- Regresión entre P_x y P_{pit} de los resultados de este trabajo y diferentes estudios consultados en bibliografía. Elaboración propia.

Como se puede apreciar, los resultados muestran una dispersión importante debido a las diferencias en la geometría de la probeta, las armaduras o el tipo de hormigón que se utilizó para llevar a cabo cada experimental. Otro de los parámetros que juega un papel clave

es el método de exposición a los cloruros. Algunos autores^{609,614,615,618} emplearon un método de corriente impresa para acelerar el proceso mientras que otros^{616,619}, al igual que en este trabajo, presentaron unos resultados basados en el fenómeno de la corrosión producido de manera natural. Estas diferencias en el modo de afrontar el estudio de R_{pit} y la dispersión generada se traducen en un valor de R^2 próximo a 0,80, lo que denota una baja correlación. Aun así, el valor obtenido está por encima del obtenido por otros autores⁶¹⁶, quienes también comparan datos de diferentes investigaciones en su discusión, y que obtuvieron un R^2 de 0,45. Otro detalle que no se debe olvidar es que, debido a que cada referencia presentada en la Figura 4.85 incluye un número de puntos diferente, no se puede asumir el valor de R_{pit} obtenido [4,64] como concluyente. Para poder seguir esta discusión se debe representar el valor R_{pit} obtenido en cada una de las investigaciones presentadas anteriormente. Esta recopilación se muestra en la Figura 4.86.

El rango de valores establecido según los diferentes datos presentados en la Figura 4.86 corresponde a un valor de R_{pit} entre 3,52 y 10,91. A pesar de reducir el rango de valores obtenido en el estudio bibliográfico presentado en la Tabla 4.9 [$1,82 < R_{pit} < 13$] la variación de resultados presentados sigue sin permitir establecer una tendencia clara entre los diferentes métodos de exposición empleados en cada trabajo [corriente impresa o proceso cinético de la corrosión natural]. Las referencias^{609,614,615,618} en las que se utilizó corriente impresa muestran un valor de la recta de ajuste para R_{pit} de 10,91, 4,89, 7,88, 7,13 y 3,52 respectivamente. Por el contrario, los autores de los trabajos⁶¹⁶ y ⁶¹⁹, así como los presentados esta investigación muestran valores de R_{pit} de 4,42, 3,64 y 9,66, todos ellos obtenidos mediante un proceso de corrosión de manera natural y sin emplear corriente impresa.

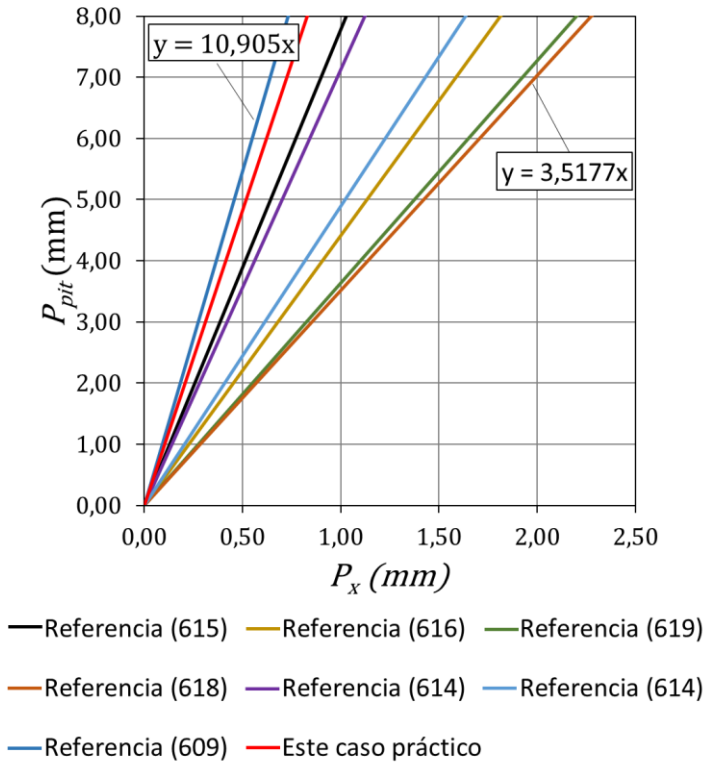


Figura 4. 86- Líneas de regresión entre P_x y P_{pit} de los resultados de este trabajo y de diferentes autores. Elaboración propia.

Uno de los detalles que sí que demostró presentar cierta influencia pero que necesita de un análisis en mayor profundidad es el diámetro de la armadura utilizada para llevar a cabo el análisis de R_{pit} . La tendencia de los trabajos presentados en la Figura 4.86 muestra que con un menor diámetro se obtienen valores de R_{pit} más bajos. Únicamente el trabajo de Mancini et al.⁶¹⁸ se oponen a esta hipótesis, aunque sus resultados pudieron verse afectados por la utilización de una corriente impresa de $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, que es más del doble de la utilizada en el resto de estudios que se sirven de este método ($80\text{-}100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Sin embargo, el parámetro que más claramente condiciona el resultado obtenido en los diferentes estudios de R_{pit} es la inclusión de los cloruros en el amasado. La tendencia de los estudios que presentan un plan experimental en el que se acelera todo el proceso incluyendo cloruros en el amasado tienden a presentar un valor de R_{pit} inferior al obtenido en trabajos en los que se estudia el fenómeno mediante el proceso de difusión del ion cloro de manera natural. Los datos de los 7 trabajos presentados en la Figura 4.86 corresponden a casos en los que el ion cloro se incluyó en el amasado, mientras que los datos obtenidos en esta investigación se analizaron sobre muestras en las que se produjo la difusión natural del ion cloro hasta las armaduras. El valor promedio de R_{pit} de estos 7 trabajos es de 6,05 mientras que el valor obtenido en este trabajo fue de 9,66.

Una de las características que se detectó en este estudio al analizar las armaduras fue la localización de las zonas más afectadas por la corrosión únicamente en la cara más expuesta, correspondiente a la zona donde llegan los cloruros en primer lugar, tal y como se mostró en la Figura 4.80, y se esquematiza en la Figura 4.87. Este hecho representa lo que sucede en estructuras reales, ya que la zona más expuesta será la zona que sufra el mayor daño, fenómeno también apreciado por otros autores que emplearon métodos de difusión natural como Tang et al.⁶²⁹ o Zhang et al.⁶³⁰ En el caso de introducir en el amasado los cloruros, estos pasan a envolver la armadura completamente, por lo que la aparición de picaduras se produce en toda la superficie de la armadura. Este hecho propicia la aparición de un mayor número de picaduras en toda la sección, generando una tendencia a la pérdida de sección de manera más próxima a la uniforme que a la localizada (Figura 4.87). Todo ello condiciona el valor que se obtiene de R_{pit} , conduciendo a valores inferiores al que se describe en este estudio, que sí que se sirve de la difusión natural del ion cloro y se asemeja más a la realidad de las estructuras de hormigón armado. Por tanto, la introducción de cloruros en el amasado condiciona la corrosión de las armaduras

generando un proceso de corrosión más uniforme y que las recomendaciones Rilem TC 154-EMC definen como corrosión dispersa o "scattered"⁴⁸⁶. Para esta situación, dichas recomendaciones establecen el valor de R_{pit} en la franja de 3-5⁴⁸⁶, valores más próximos a los registrados en bibliografía y presentados anteriormente.

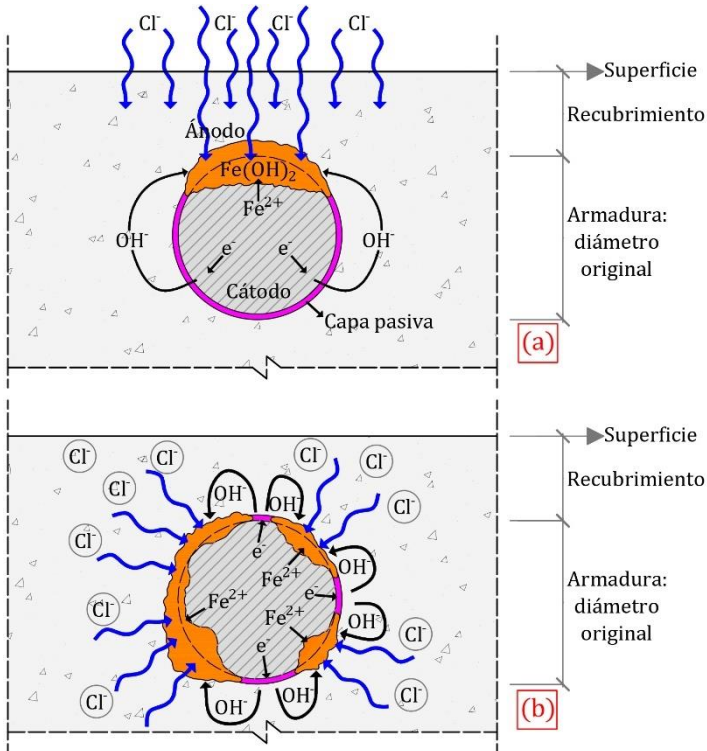


Figura 4. 87- Influencia del método en el que los cloruros se introducen en las muestras para el estudio del factor de picadura: (a) difusión natural y (b) cloruros añadidos en el amasado. Elaboración propia.

Los valores de R_{pit} obtenidos en este caso práctico han permitido aproximarse a un valor realista para una adecuada estimación del daño por corrosión de las armaduras, ya que este trabajo es el único

de los analizados que se ha servido de un proceso natural y semejante al que ocurriría realmente en una estructura de hormigón armado. Sin embargo, la dispersión observada en los trabajos existentes en la bibliografía hace necesario seguir trabajando para reducir la incógnita existente sobre este parámetro.

Otra de las posibilidades que ofreció el estudio mediante el escaneado 3D fue analizar en detalle las secciones de las armaduras afectadas por procesos de corrosión de diferente magnitud. A partir de este estudio que se describe en el siguiente apartado, se propone un método simplificado para calcular el área de acero restante en una zona dañada por una picadura.

- **Estudio de la sección de acero efectiva**

Conocer la sección efectiva de acero de una armadura que ha estado sometida a procesos de corrosión es crucial para la correcta evaluación de la capacidad mecánica de un elemento de hormigón armado. Sin embargo, esta variable es difícil de cuantificar. En estudios de laboratorio las armaduras pueden ser extraídas de las muestras de hormigón y analizadas con detenimiento. En cambio, en el caso de estructuras reales se precisa de modelos numéricos capaces de estimar de manera precisa la pérdida de sección que se produce y la sección neta restante.

Uno de los primeros modelos para estimar la pérdida de sección de acero y, por tanto, la sección restante de metal existente, fue el propuesto por Rodríguez et al.⁶³³. Estos autores propusieron un modelo simplificado para el cálculo de la pérdida de sección como consecuencia de una corrosión uniforme [Ecuación 4.29 y Figura 4.88a]. Sin embargo, en anteriores apartados, ya se demostró que la pérdida de sección crítica se produce en los procesos de corrosión localizada. Rodríguez et al.⁶³³ propusieron también un modelo de cálculo para este caso en el que se asume una pérdida de diámetro efectivo igual a la profundidad de picadura [Ecuación 4.30 y Figura 4.88b].

$$\phi_f = \phi_0 - 2 \cdot P_x \rightarrow A_{net} = \pi \cdot \left(\frac{\phi_0 - 2 \cdot P_x}{2} \right)^2 \quad 4.29$$

$$\phi_f = \phi_0 - P_{pit} \rightarrow A_{net} = \pi \cdot \left(\frac{\phi_0 - P_{pit}}{2} \right)^2 \quad 4.30$$

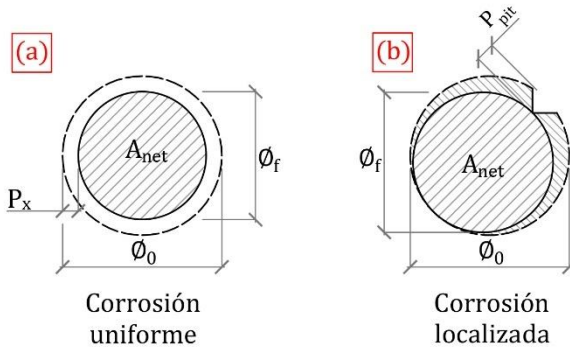


Figura 4. 88- Pérdida de sección por corrosión [a] uniforme o [b] localizada. Elaboración propia.

A partir de la Ecuación 4.30 y con los datos de picaduras obtenidos en los apartados anteriores se calculó el área neta estimada ($A_{net,est}$) de acero para cada sección afectada por una picadura. En la Figura 4.89 se presenta la correlación entre $A_{net,est}$ y el área de acero real ($A_{net,real}$). Este último dato se obtuvo a través del análisis de las secciones obtenidas mediante escaneado 3D y que más adelante se presentan con más detalle.

Los datos obtenidos muestran una sobreestimación del daño próxima al 20% por parte del método propuesto por Rodríguez et al.⁶³³. Esto se debe a que el método que estos autores presentan únicamente considera la profundidad de picadura (P_{pit}) y una pérdida de sección efectiva relacionada con este parámetro y el diámetro inicial. Esta sobreestimación fue corregida por Val y Melchers⁶³⁴ en un nuevo método para el cálculo del área de acero resultante tras un proceso de corrosión localizada. Estos autores

propusieron un modelo basado en asimilar la picadura a una región hemisférica, tal y como se muestra en la Figura 4.90.

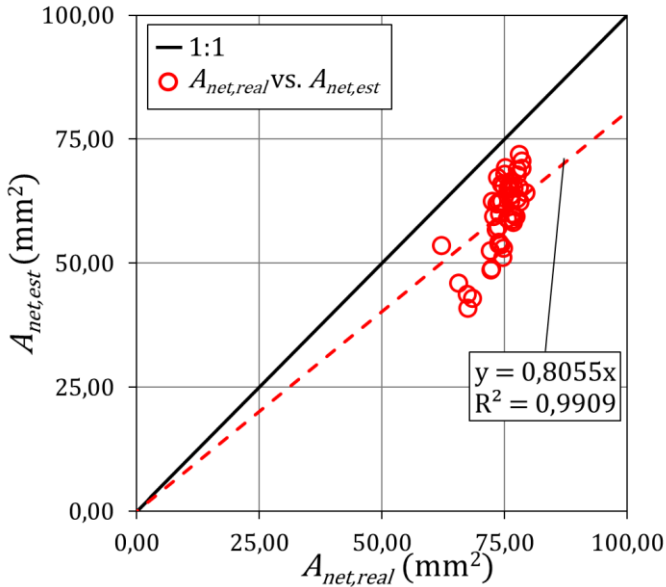


Figura 4. 89- Regresión entre $A_{net,real}$ y $A_{net,est}$. Elaboración propia.

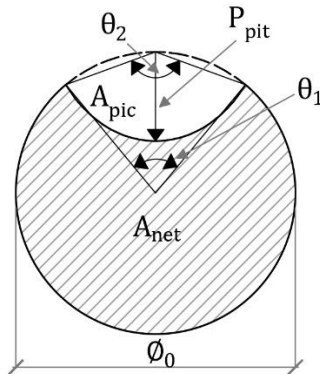


Figura 4. 90- Configuración de picadura del modelo propuesto por Val y Melchers. Adaptación⁶³⁴.

Basado en este modelo, el área efectiva de acero estimada (A_{net}) se calcula a partir del área original (A_0) y el área de la picadura (A_{pic}) según:

$$A_{net} = A_0 - A_{pic} \quad 4.31$$

donde:

$$A_{pic} = \begin{cases} \varepsilon_1 + \varepsilon_2 & \text{si, } P_{pit} \leq \frac{\phi_0}{\sqrt{2}} \\ \frac{\pi \cdot \phi_0^2}{4} - \varepsilon_1 + \varepsilon_2 & \text{si, } \frac{\phi_0}{\sqrt{2}} < P_{pit} < \phi_0 \end{cases} \quad 4.32$$

teniendo en cuenta que:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \left(\theta_1 \cdot \left(\frac{\phi_0}{2} \right)^2 - \delta \left| \frac{\phi_0}{2} - \frac{P_{pit}^2}{\phi_0} \right| \right) \quad 4.33$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \left(\theta_2 \cdot p(t)^2 - \delta \frac{P_{pit}^2}{\phi_0} \right) \quad 4.34$$

$$\delta = 2P_{pit} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{P_{pit}}{\phi_0} \right)^2} \quad 4.35$$

$$\theta_1 = 2 \cdot \arcsen \left(\frac{\delta}{\phi_0} \right) \quad 4.36$$

$$\theta_2 = 2 \cdot \arcsen \left(\frac{\delta}{2 \cdot P_{pit}} \right) \quad 4.37$$

A partir de estas fórmulas se calculó de nuevo el área estimada de acero ($A_{net,est}$) para el caso de las armaduras cuyo parámetro P_{pit} se obtuvo a partir del escaneado 3D con una gran precisión. Este valor de $A_{net,est}$ se compara con el valor del $A_{net,real}$ obtenido del análisis en sección de las armaduras escaneadas en la Figura 4.91.

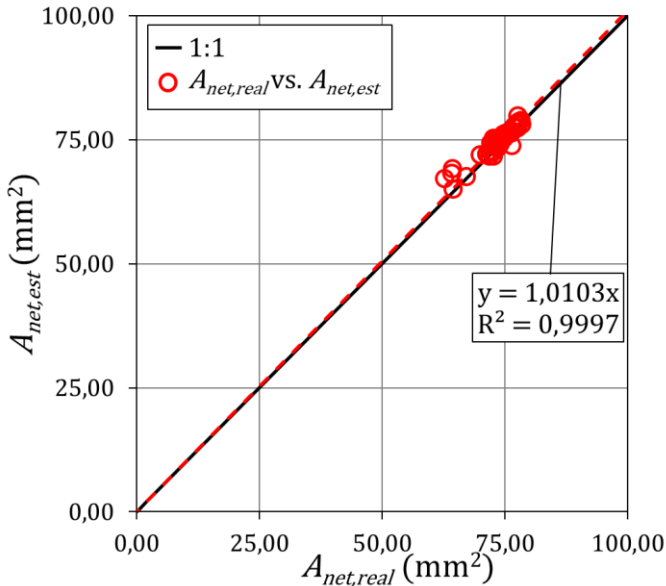


Figura 4. 91- Regresión entre $A_{net,real}$ y $A_{net,est}$. Elaboración propia.

La regresión entre ambos parámetros muestra una correlación notablemente mejor a la ofrecida por el método propuesto por Rodríguez et al.⁶³³. En este caso, la propuesta de Val y Melchers⁶³⁴ únicamente considera en la pérdida efectiva de acero el área de la picadura, por lo que su valor se aproxima mucho más a la realidad [desviación próxima al 1% entre el valor estimado y el área real de armadura restante]. Sin embargo, el principal inconveniente de este método es la complejidad de la formulación que lleva asociada, y la exigencia de generar un sistema de varias ecuaciones. Debido a esto, en el siguiente apartado se propone un procedimiento más sencillo para el cálculo de la armadura restante.

- **Método de cálculo de la sección de acero efectiva**

Para definir un método simplificado de cálculo del área de una armadura afectada por un proceso de corrosión por picaduras se analizaron más de 75 secciones de barras dañadas por corrosión.

Este estudio se sirvió de las armaduras empleadas en este caso práctico y cuyo modelo se obtuvo mediante el escaneado en 3D. Para cada zona dañada se superpuso una sección de armadura obtenida del escáner de una zona sin corrosión de la misma armadura y se calculó tanto el área original como el área de la picadura y el área restante de armadura [Figura 4.92].

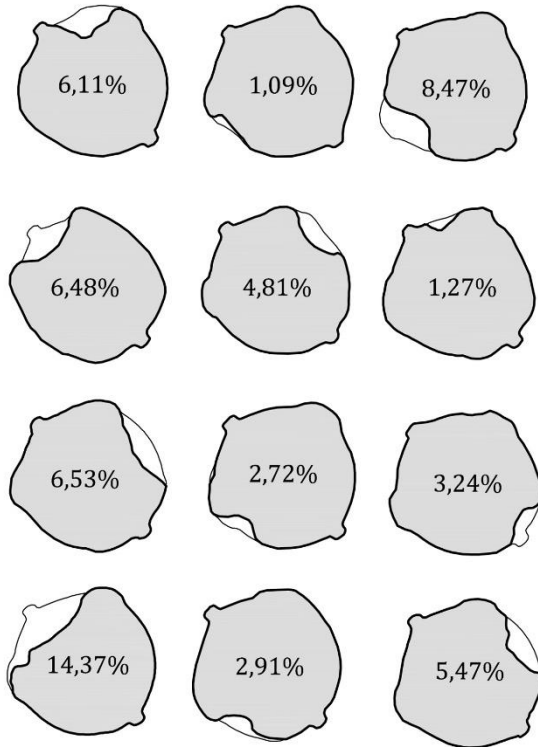


Figura 4. 92- Estudios de diferentes secciones afectadas por procesos de corrosión por picadura. Porcentaje de pérdida de sección. Elaboración propia.

A diferencia del método propuesto por Val y Melchers⁶³⁴, quienes asimilaron la pérdida de sección a un modelo hemisférico, la propuesta que en este apartado se detalla se basó en un modelo elíptico, mucho más sencillo en lo referente a la formulación. En este

caso, y tal y como se muestra con varios ejemplos en la Figura 4.93, el radio del eje menor de la elipse (a) es igual al valor de P_{pit} . El valor del eje mayor de la elipse (b) se extrajo a través de una correlación obtenida a partir de las probetas analizadas y que corresponde a la fórmula definida en la Ecuación 4.38. La desviación obtenida en el cálculo de esta relación fue inferior al 6%, lo que asegura una precisión bastante alta.

$$b = 3,6614 \cdot a \rightarrow b = 3,6614 \cdot P_{pit} \quad 4.38$$

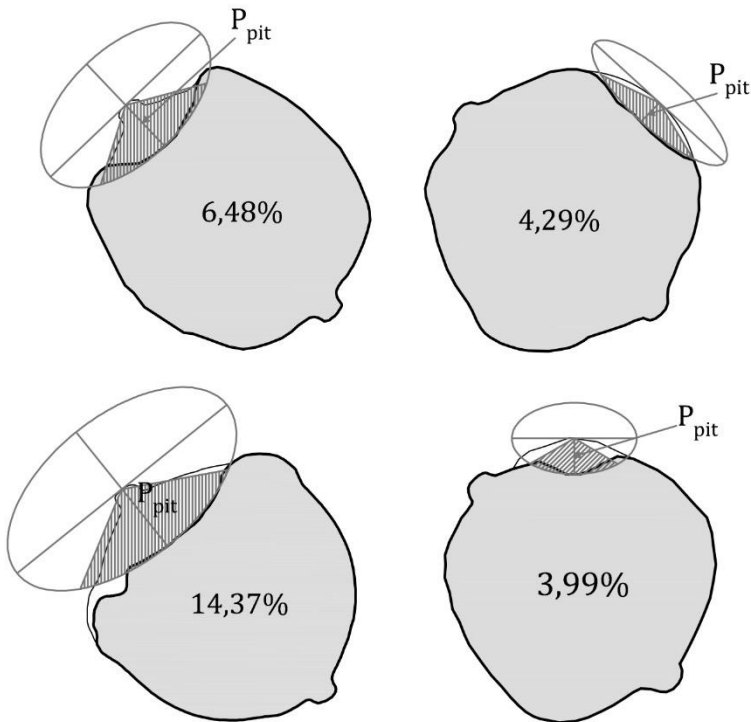


Figura 4. 93- Modelo elíptico propuesto para el estudio de la picadura. Varios ejemplos. Elaboración propia.

A partir de los datos obtenidos de la Ecuación 4.38 para cada armadura analizada (conocido P_{pit}), y considerando, tal y como se

describe en la Figura 4.93, que la picadura equivale a una cuarta parte del área de la elipse, es posible calcular el área de la picadura de manera estimada, y de esta forma, el área de acero estimado ($A_{net,est}$) restante. En la Figura 4.94 se comparan los valores de $A_{net,est}$ obtenidos mediante el método propuesto y el valor del área efectiva real, obtenida mediante el análisis de las secciones de los modelos analizados tras el escaneado.

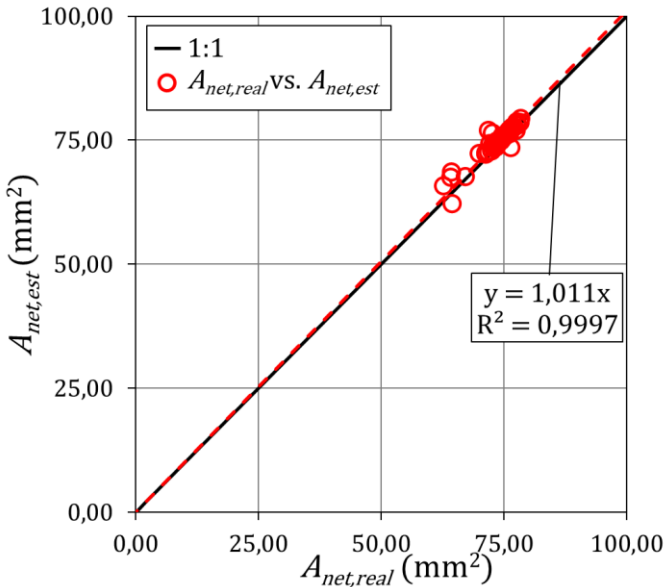


Figura 4. 94- Regresión entre $A_{net,real}$ y $A_{net,est}$ obtenida mediante el método propuesto. Elaboración propia.

La recta de ajuste muestra una precisión muy superior al método propuesto por Rodríguez et al.⁶³³, quienes alcanzaron una desviación próxima al 20%. En este caso, la desviación, casi del 1% es prácticamente igual a la obtenida mediante el método de Val y Melchers⁶³⁴. Sin embargo, la ventaja del método propuesto radica en su simplicidad, ya que, partiendo del valor de $P_{pit.}$ y únicamente con dos operaciones, es posible estimar el área afectada por la picadura,

y, por tanto, el área efectiva de acero restante tras los procesos de corrosión.

Este estudio todavía debe ser sometido a un trabajo más en profundidad que incluya el análisis de la influencia de las picaduras en la capacidad mecánica de las armaduras. Algunos autores han centrado sus esfuerzos en el análisis de las propiedades del acero y de las armaduras afectadas por picaduras, y existen numerosos trabajos que muestran resultados sobre esta pérdida de capacidad en función de la profundidad de picadura^{161,609,615,635-640}. Sin embargo, enlazar tanto el análisis en detalle de la picadura (escaneado de alta precisión), como la propuesta de un método sencillo para calcular el área efectiva de acero y ensayos de capacidad mecánica de acero permitirá conocer con mayor precisión la influencia de la corrosión en las propiedades mecánicas de las armaduras. Este estudio será de gran utilidad en un futuro ya que ayudará a optimizar la evaluación de una estructura con gran precisión y de manera sencilla y rápida, tanto sobre el estado de las armaduras como su capacidad mecánica residual.

4.5.7. Conclusiones del caso práctico

A partir de los datos obtenidos en el caso de estudio presentado se pudieron extraer las siguientes conclusiones:

1-la utilización de hormigones con una mayor resistencia a la difusión de los cloruros reduce el riesgo de aparición de los procesos de corrosión. Los hormigones C90 y C150 utilizados en este trabajo aseguraron la pasividad de las armaduras en un ambiente marino durante todo el tiempo de monitorización (casi un año). Incluso con 5 mm de recubrimiento, la intensidad de corrosión obtenida fue prácticamente despreciable ($i_{CORR} < 0,1 \mu A/cm^2$);

2-las corrientes de macrocelda incrementan la actividad cinética propia de las armaduras ($i_{CORR,LOCAL}$) y reducen el periodo de iniciación. Cuando existen corrientes de macrocelda, la difusión del cloruro se ve favorecida por un proceso de migración. El cloruro

[carga negativa] se ve atraído por el metal, con una carga electrostática positiva como consecuencia de la corriente de macrocelda. El contenido de cloruros en torno a las armaduras afectadas por procesos de macrocelda fue entre un 80% y un 600% más alto que en armaduras no sometidas a los efectos de macrocelda;

3-la densidad de corrosión total (i_{CORR}) de las armaduras que alcanzaron a ser despasivadas y que se encontraban conectadas a la malla de fibra de carbono (bajo efectos de macrocelda) superaron los $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esto corresponde a entre 10 y 15 veces más que las mismas armaduras (mismo hormigón y recubrimiento) pero sin participación de los procesos de macrocelda. Esto indica que las corrientes de macrocelda no solo contribuyen a la despasivación de las armaduras, sino que también incrementan el daño de manera significativa una vez la armadura está despasivada;

4-las corrientes de macrocelda no suponen un riesgo para aquellas armaduras que mantienen su estado inicial de pasividad. Las armaduras embebidas en los hormigones C90 y C150, que evitaron la llegada de los cloruros a la profundidad de las armaduras, presentaron valores de $i_{CORR,MACRO}$ por debajo de 0,021 y 0,013 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente durante todo el periodo de monitorización;

5-considerar únicamente los procesos de corrosión local en las estructuras de hormigón armado durante los procesos de monitorización de la corrosión es inadecuado. En este caso práctico la subestimación del daño, analizado a partir de estudios de gravimetría, fue del 90%. Por el contrario, si se consideran tanto los procesos de corrosión local como de macrocelda se pueden obtener resultados mucho más precisos. En este caso la desviación entre la pérdida de masa real y la estimada fue del 3%;

6- a través de la inspección de las armaduras mediante escaneado 3D se realizó un estudio sobre el coeficiente de picadura (R_{pit}). En este caso práctico se presentó una discusión sobre este parámetro, que no se encuentra definido con precisión en bibliografía

$[1,82 < R_{pit} < 13]$. Sin embargo, y a partir de los datos obtenidos ($R_{pit}=9,65$), se pudo comprobar la importancia de llevar a cabo estudios que se asemejen a las condiciones reales de las estructuras de hormigón armado. Mediante la comparativa de los resultados obtenidos en este estudio con los obtenidos por otros autores se demostró como la inclusión de cloruros en el amasado puede llevar a minorar el valor de R_{pit} obtenido e inducir a errores en la estimación de la profundidad de picadura;

7- el estudio mediante escaneado 3D permitió definir un sistema para el cálculo de la superficie de acero neta tras un proceso de corrosión localizada. El sistema propuesto se apoya en un modelo de picadura basado en la región de una elipse que se define a partir del valor de la profundidad de picadura (P_{pit}). Este modelo mantiene una precisión alta, como los modelos existentes (desviación del 1%), pero simplifica en gran medida el cálculo que se debe llevar a cabo.

4.6. Conclusiones del capítulo

A lo largo de este capítulo se ha realizado un vaciado bibliográfico en torno a las corrientes de macrocelda y las causas que las originan. Además, mediante diferentes casos prácticos se han descrito los parámetros que más influyen sobre ellas y se ha demostrado la importancia de ser consideradas por los sistemas de monitorización de la corrosión. Las principales conclusiones extraídas en esta parte del trabajo se resumen en:

1-la existencia de macroceldas de corrosión se puede producir entre armaduras que mantienen su estado inicial de pasividad. Sin embargo, su intensidad es despreciable. Por otro lado, el contacto eléctrico de dos regiones, una en estado activo de corrosión y otra en estado pasivo origina intensidades de corriente que favorecen el incremento de la actividad cinética del metal que actúa como ánodo. La exposición diferencial, la presencia de desperfectos o fisuras y las reparaciones mal ejecutadas (que originan defectos en la

interfaz acero-hormigón] son las principales causas que originan las macroceldas;

2-el estudio de las corrientes de macrocelda mediante elementos en disolución es un recurso de gran utilidad para análisis rápidos. En cambio, estos trabajos no representan realmente el funcionamiento de las macroceldas en hormigón armado y puede conducir a sobreestimar este fenómeno. El estudio sobre armaduras embebidas permite obtener resultados más próximos al comportamiento real que se produce en las estructuras de hormigón armado. Estos estudios (ver Apartado 4.4) permitieron detectar que las corrientes de macrocelda están condicionadas a la ratio de superficies cátodo-ánodo. Cuanto mayor es esta relación, mayor será la intensidad del proceso. Sin embargo, esta relación de superficies depende a su vez de la resistividad del medio, en este caso del hormigón, que será quien realmente gobierne los procesos de macrocelda;

3-las corrientes de macrocelda también pueden verse afectadas por las condiciones de exposición, ya que estas influyen directamente sobre la resistividad del hormigón. Además, tanto la geometría de la pieza, como la posición de las armaduras (coplanar o "face-to-face"), pueden incidir en la intensidad de los procesos de macrocelda en las estructuras de hormigón armado;

4-en la última parte de este Capítulo (Apartado 4.5) se ha presentado un extenso caso práctico sobre la monitorización de las corrientes de macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) y de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$) de armaduras embebidas y expuestas a un ambiente marino. Los resultados presentados han demostrado la necesidad de considerar ambos procesos (i_{CORR}) para obtener valores precisos (la desviación obtenida en la validación gravimétrica presentada, respecto a los valores estimados, fue del 3%). Estos datos corroboran la necesidad de que los sistemas embebidos de monitorización de la corrosión basados en un elemento eléctricamente aislado del resto de las armaduras deben considerar

también los procesos de macrocelda, situación que no se tiene en cuenta actualmente. Este hecho permitirá obtener resultados mucho más precisos. Además, este estudio ha servido para profundizar en el conocimiento del coeficiente de picadura (R_{pit}), para el que se propone un valor de 9,65. Por último, se ha presentado un nuevo modelo para la estimación del área efectiva de armadura tras un proceso de corrosión localizada, cuyos resultados mostraron una precisión alta (desviación del 1%).

**MONITORIZACIÓN DE LA
CORROSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS
DE HORMIGÓN ARMADO**

5. MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

5.1. Introducción

A pesar de haberse demostrado en numerosas ocasiones que la corrosión de las armaduras es una de las principales causas de fallo prematuro de las estructuras de hormigón armado^{211,399}, existe todavía una gran despreocupación acerca de este fenómeno. Este hecho se refleja en que las inspecciones y evaluaciones sobre el estado de las armaduras en este tipo de construcciones suelen realizarse cuando se detectan síntomas de deterioro, como manchas de óxido o fisuras. En ese momento, el daño ya se encuentra bastante avanzado a nivel interno⁶⁴¹.

Aunque la inspección visual es un recurso empleado en muchas ocasiones, esta tarea debe ser un trabajo preliminar. La evaluación más adecuada en los casos en los que ya se han detectado daños debido al fenómeno de la corrosión es la inspección con equipos de medida in situ.

Dentro de las opciones de medida existentes, una de las preferencias por la que se suele optar es la utilización de técnicas cualitativas. Como ya se presentó en el Capítulo 1 (Apartado 1.8.1) de este trabajo, tanto la medida de la resistividad del recubrimiento (ρ) como el potencial de corrosión (E_{CORR}) pueden ser unos buenos indicadores del estado en el que se encuentran las armaduras. Sin embargo, estas técnicas poseen la limitación de no aportar un dato numérico del estado real de las barras, sino más bien, una clasificación de la probabilidad de que las armaduras se encuentren bajo fenómenos de corrosión.

Debido a estos motivos, resulta de gran interés optar por técnicas de medida cuantitativas, y que sí permiten conocer el estado real de las armaduras con gran fiabilidad. Actualmente existen numerosas herramientas que son capaces de aportar información precisa del

estado del acero (ver Apartados 1.8.2 y 1.8.3, Capítulo 1). Sin embargo, además de su carácter semidestructivo, la principal limitación que ofrecen los métodos de medida in situ es la accesibilidad.

En el mejor de los casos, es posible que la evaluación de la corrosión se realice sobre estructuras que se encuentran totalmente accesibles. En cambio, en muchas ocasiones, es frecuente encontrar protecciones en forma de pintura o revestimientos que deben ser retirados, con el daño estético que ello supone. Ahora bien, normalmente, los elementos estructurales que más sufren de fenómenos de la corrosión corresponden a aquellos que presentan una parcial o total inaccesibilidad, como piezas enterradas o sumergidas. En estos casos no es posible acometer ningún tipo de medida in situ.

Todas estas razones son más que suficientes para considerar los sensores embebidos como la única herramienta capaz de resolver la problemática enunciada, tanto de accesibilidad, como de detección tardía del daño.

5.2. Utilización de sensores para la monitorización de la corrosión

Los sensores embebidos son la única herramienta capaz de realizar una monitorización en continuo del fenómeno de la corrosión y, de este modo, detectar el daño ya en sus primeras etapas. Esta estrategia de análisis permite prever operaciones de mantenimiento o reparaciones cuando el daño todavía no ha originado problemas que comprometan la durabilidad de la estructura, como la fisuración del hormigón o la pérdida del recubrimiento de las armaduras. Además, otra de las ventajas con las que cuentan los sistemas de sensores embebidos es que permiten su instalación en elementos que posteriormente serán inaccesibles, otorgando la posibilidad de conocer el estado de sus armaduras en un futuro y que mediante herramientas in situ, no podría realizarse.

En el Capítulo 1 (Apartado 1.8.4) se presentaron numerosos ejemplos de los sensores desarrollados hasta el momento. Sin embargo, a través de este análisis se observó que existen todavía algunos condicionantes que han limitado su utilización de manera generalizada.

5.2.1. Condicionantes de los sensores actualmente

- **Su comportamiento no representa realmente el estado de las armaduras**

En el Capítulo 4 de este trabajo se recalcó la importancia de los fenómenos de macrocelda en las estructuras de hormigón armado. Durante la ejecución de las estructuras de hormigón armado, las armaduras están conectadas entre sí y, como se detalló anteriormente, puede que se generen regiones a lo largo de su superficie con diferente estado electroquímico, lo que origina la creación de macroceldas. Andrade et al.¹⁵³ ya indicaron en sus trabajos que este fenómeno puede incrementar entre 2 y 5 veces el daño sobre las armaduras. Sin embargo, en el caso práctico descrito en el Apartado 4.5 se demostró que este fenómeno puede llegar a multiplicar entre 10 y 15 veces el daño que se produciría en comparación con una barra aislada del resto del armado.

La mayoría de los sistemas empleados actualmente no tienen en cuenta esta circunstancia, ya que se sirven de elementos aislados sobre los que se realiza la medida. Esta configuración impide que el estado de los sensores represente realmente el comportamiento del armado de la zona que se desea monitorizar.

Otra circunstancia que no se debe olvidar es el tamaño del sensor. Los sistemas presentados por autores como Duffó et al.⁴⁰⁹⁻⁴¹¹, Andrade⁴¹³ o Figueira et al.³⁷⁶ emplean elementos aislados de unos pocos milímetros. El hormigón es un material heterogéneo, y la utilización de elementos con una escala tan pequeña puede suponer un riesgo si quedan alojados próximos a poros o en contacto con un árido grueso. En estos casos, el comportamiento de los sensores

podría distanciarse todavía más del estado real del armado más próximo.

Debido a todo ello, debe tenerse en cuenta que los resultados que se obtendrían en estos casos podrían conducir a malinterpretaciones y estimaciones erróneas sobre el estado de las armaduras.

- **Celda de medida**

La celda de medida que emplean los sensores para llevar cabo la medida de la intensidad de corrosión es otro de los puntos más conflictivos. La utilización de una celda de medida a 3 electrodos implica la necesidad de incorporar electrodos de referencia lo suficientemente robustos como para ser embebidos. Además, deben mantener un potencial estable durante la vida de la estructura para poder realizar un adecuado seguimiento del fenómeno de la corrosión.

En el Capítulo 1 (Apartado 1.8.4) se realizó una exposición de los electrodos de referencia más utilizados. Los sistemas MMO (metal/metal-óxido) se presentaron como los ejemplos que mayor fiabilidad han demostrado a corto/medio plazo, sin embargo, su correcto funcionamiento a largo plazo no ha sido probado [*Mn/MnO₂*, *Mn/MnO₃*, *NiFe₂O₄*, *Ti/TiO₂*^{374,386,388}]. Otros ejemplos son las pseudoreferencias de grafito, con una alta sensibilidad a la disponibilidad de oxígeno, y las referencias *Ag/AgCl*³⁹⁵ (plata-cloruro de plata) sensibles a la cantidad de cloruros existente. Una característica común de todos ellos y que se debe tener en cuenta según recalcan Duffó et al.³⁹⁰ es su sensibilidad en caso de ser utilizados para llevar a cabo medidas electroquímicas de la corrosión de las armaduras. Los procesos de histéresis y polarización (sobre todo si se utilizan técnicas galvanostáticas) pueden desviar los electrodos de su potencial de equilibrio a mayor velocidad³⁹⁰.

El segundo inconveniente que implica la utilización de electrodos de referencia embebidos es su coste. Si la monitorización de una

estructura se va a llevar a cabo sobre varias zonas que, además, se encuentran alejadas entre sí, será necesario incluir varios electrodos, lo que lleva asociado un incremento del coste de la monitorización significativo.

- **Técnica de medida**

Emparejado con el tipo de celda de medida, otro de los inconvenientes que surge a raíz de la utilización de sensores embebidos es la técnica de medida empleada. Tal y como se demostró en el Apartado 1.8.2 del Capítulo 1, existen numerosos métodos de análisis de la corrosión cuya fiabilidad y precisión ha sido validada por sus autores. Sin embargo, su implementación se encuentra muchas veces limitada por el tipo de método o el equipo de medida necesario para llevar a cabo la medición.

Un ejemplo puede ser la técnica de medida basada en la Espectroscopía de Impedancia (EIS), que requiere, en primer lugar, de personal especializado para interpretar de manera adecuada las lecturas que se realicen. En segundo lugar, este método, igual que muchas otras técnicas de medida electroquímica, requiere de equipamientos de alta precisión cuyo coste normalmente es elevado, condicionando la viabilidad de su implementación y limitando su uso a medidas en laboratorio.

- **Monitorización autónoma**

El último de los inconvenientes que presenta actualmente la utilización de sensores para la monitorización de la corrosión en estructuras de hormigón armado es su automatización, que, a su vez, está relacionada con la técnica de medida empleada.

La mayoría de los ejemplos de sistemas de monitorización existentes están basados en la inserción de elementos sobre los que se lleva a cabo una medida y se extrae un valor de la intensidad de corrosión. Sin embargo, el efectuar esta medida requiere del desplazamiento de personal especializado con el equipamiento necesario para conectarse al sensor (cableado previamente hasta

una zona fácilmente accesible] y ejecutar la medida. Esta metodología de trabajo está orientada a la medida puntual, perdiendo el enfoque de monitorización continua y autónoma. Además, la medida realizada requiere de un procesado posterior y, en algunos casos, interpretación con modelos teóricos previamente definidos, como las técnicas de voltametría cíclica.

Todos estos inconvenientes son barreras que han impedido que la utilización de sensores embebidos en las estructuras de hormigón armado se haya generalizado y convertido en el principal recurso para aquellas personas encargadas del análisis y seguridad de las estructuras de hormigón armado.

Además, estas desventajas de los sistemas de sensores embebidos citadas anteriormente han obligado a investigadores a continuar trabajando en el desarrollo de sensores y técnicas de medida fiables y adecuadas para una monitorización continua y autónoma. Dentro de estas líneas de investigación, destaca el trabajo del equipo formado por el grupo de investigación SMART de la UPV, quienes trataron de dar respuesta a estos problemas mediante su propuesta de sistema de monitorización PSV+INESSCOM⁵⁰¹. En el siguiente apartado se presenta este método de seguimiento del fenómeno de la corrosión y se proponen una serie de modificaciones para definir una nueva versión que incorpore los cambios surgidos a raíz del trabajo presentado en los Capítulos 3 y 4 de este trabajo.

5.3. Sistema de monitorización PSV-CA+INESSCOM-2.0.

En el año 2015 el grupo de investigación SMART de la UPV patentó el sistema "Red integrada de sensores para la determinación de la velocidad de corrosión en estructuras de hormigón armado"⁵⁰¹. El sistema propuesto conjugaba el método de medida de voltametría mediante escalones de potencial (PSV), presentado en el Capítulo 3, y una red de sensores que se describirá en los siguientes apartados, y que fue bautizada como INESSCOM (de sus siglas en inglés "*Integrated Network Sensor for Corrosion Monitoring*")^{B43.519}.

Por otro lado, y a partir de los resultados obtenidos en los Capítulos 3 y 4, en los siguientes apartados se propondrán una serie de modificaciones que permitan al sistema PSV+INESSCOM alcanzar una mayor precisión y fiabilidad. Esta nueva propuesta de sistema de monitorización se ha definido como **PSV-CA+INESSCOM-2.0**.

5.3.1. Configuración del sensor

En la Figura 5.1 se muestra el ejemplo del sensor propuesto para ser embebido en las estructuras de hormigón armado de acuerdo con el sistema desarrollado inicialmente. En este esquema se pueden apreciar los principales componentes del sistema.

- 1.- Sensor, que corresponde al electrodo de trabajo (WE), elemento sobre el que se realiza la medida electroquímica. Este sensor está conformado por un segmento de armadura, de idénticas características que las armaduras empleadas en la estructura a monitorizar. Para delimitar la superficie de contacto del sensor con el hormigón y, además, proteger la conexión eléctrica, ambos extremos se protegen con elementos fabricados mediante impresión 3D o piezas de PVC. La conexión eléctrica al sensor se ejecuta con un proceso de mecanizado manual en uno de sus extremos.
- 2.- Soporte de fijación del sensor al armado. Esta pieza está fabricada mediante impresión 3D, por lo que admite diferentes configuraciones para poder adaptarse y fijarse con facilidad a cualquier situación en la que se vayan a implementar estos sensores. Estos elementos deben ser lo suficientemente robustos para mantener fijo el sensor durante el proceso de hormigonado.
- 3.- Conexión al armado general, que actuará como electrodo auxiliar (CE). Esta conexión se realiza próxima a la zona donde se embebe el sensor y servirá para generar el contacto eléctrico con el entramado del armado. Esta conexión queda protegida con un encamisado fabricado con impresión 3D que posteriormente es rellenado con resina epoxi.

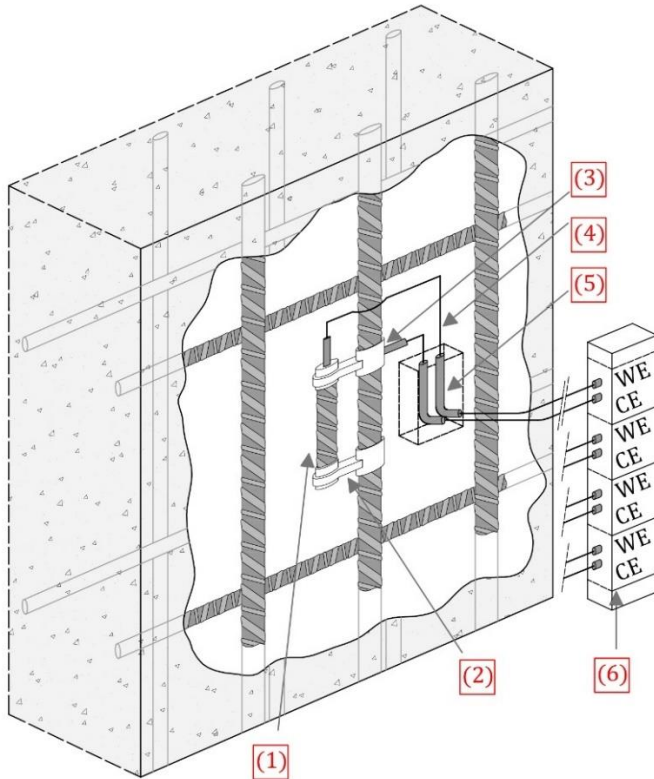


Figura 5.1- Esquema del sensor de corrosión embebido diseñado: [1] sensor, [2] soporte del sensor, [3] conexión al armado, [4] cableado, [5] caja de conexiones y [6] microprocesadores. Elaboración propia.

- 4.- Cableado eléctrico para unir los dos elementos que componen la celda de medida [WE: sensor; y CE: electrodo auxiliar] con el microcontrolador.
- 5.- Conector externo protegido con una caja estanca localizada próxima a la zona de inserción del sensor y colocada de manera superficial o embebida. Este elemento debe ser accesible y sirve para conectar el sensor al equipo electrónico de medida. Además, debe proteger el cableado

cuando emerge del hormigón, uno de los puntos más críticos durante el montaje del sistema.

- 6.- Equipo de control, adquisición de datos y procesado. Este elemento está compuesto por un microcontrolador, y debe ser capaz de coordinar la ejecución de las medidas de los distintos sensores embebidos según sea programado.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se muestran varias imágenes de la fabricación del sensor y las posibilidades que ofrece para ser colocado en estructuras de hormigón armado.



Figura 5.2- Ejemplo de sensor embebido. Proceso de fabricación de los sensores. Elaboración propia.



Figura 5.3- Sensores. Soportes con distintas configuraciones para la colocación de los sensores embebidos. Elaboración propia.

5.3.2. Medida de la intensidad de corrosión

En la Figura 5.4 se describe esquemáticamente la configuración eléctrica del sensor y su sistema operacional, tal y como fue diseñado originalmente.

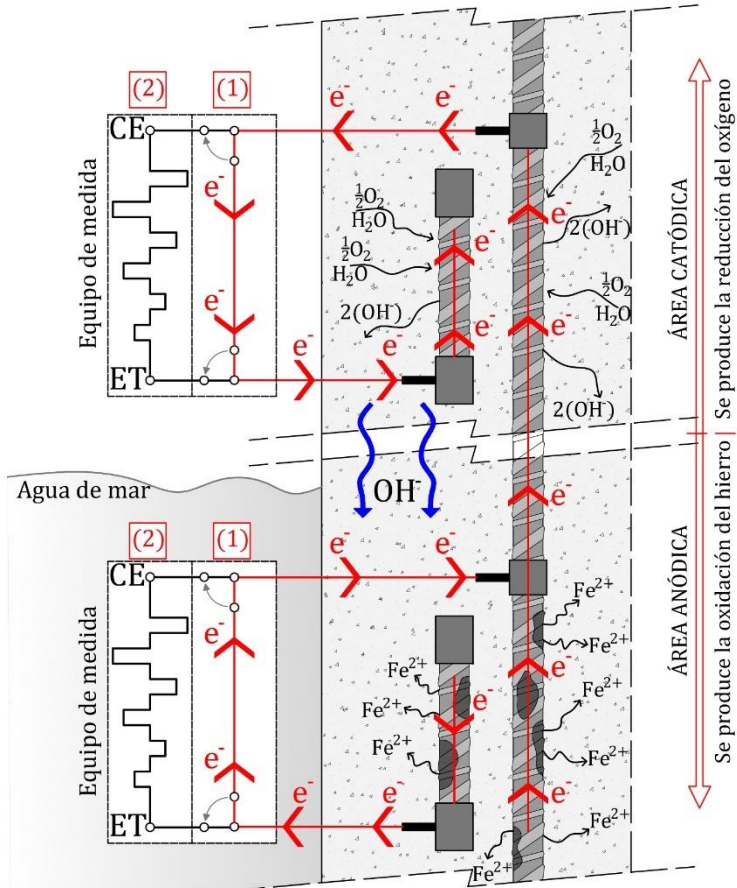


Figura 5. 4- Principio operacional del sistema sensor: [1] estado normal y [2] estado de medida. Elaboración propia.

La configuración del sensor fue diseñada para establecer dos estados de funcionamiento.

- Estado normal [1], que corresponde al periodo de tiempo en el que no se lleva a cabo ninguna medida. Esta configuración permite mantener conectados la armadura y el sensor, haciendo partícipe a este último de los procesos de macrocelda que se produzcan en el entorno más inmediato. Este fue el principal rasgo que diferenció el sistema INESSCOM de la inmensa mayoría de los sistemas diseñados hasta el momento y que mantienen aislados del armado el electrodo de trabajo. En este caso, tanto el armado como el sensor de la zona inferior (Figura 5.4) participarán de la macrocelda originada por el contacto eléctrico con el armado superior, situado en una zona aireada. En este caso la zona inferior se convierte en una región anódica (afectada por la presencia de cloruros), que cede electrones a la región catódica (armado y sensor, situados en la zona aireada), donde se produce la reacción de reducción.
- Estado de medida de la intensidad de corrosión [2], que corresponde al periodo de tiempo durante el que el microprocesador aísla eléctricamente el sensor y la armadura. Una vez ambos elementos se encuentran aislados, se lleva a cabo el método de análisis de la intensidad de corrosión propia del segmento del armado que conforma el sensor ($I_{CORR,LOCAL}$). Esta medida se ejecuta mediante la técnica de medida de voltametría mediante escalones de potencial PSV (método original compuesto por los 3 escalones de potencial: ± 70 , ± 105 y ± 140 mV). En este caso, el microprocesador emplea la armadura como electrodo auxiliar y pseudoreferencia y el sensor como electrodo de trabajo. Esta configuración emplea una celda de medida a 2 electrodos, ya validada en trabajos anteriores^{339-341,642} y que, además, permite evitar la necesidad de incluir un electrodo de referencia embebido.

La implementación y automatización de este sistema se pudo realizar gracias al desarrollo de microprocesadores como los que Bataller⁶⁴³ presentó en su tesis doctoral, y que permitían ser integrados en un equipo de medida portátil denominado AVOLPA. Sin embargo, en una segunda fase, el mismo autor diseñó el sistema para ser instalado y alojado de manera permanente en una estructura y así monitorizar en continuo un sensor embebido. En la Figura 5.5 se muestra un ejemplo del microprocesador desarrollado para realizar la medida de la intensidad de corrosión mediante la técnica PSV y, además, controlar la configuración del sensor [Estado normal-Estado de medida].

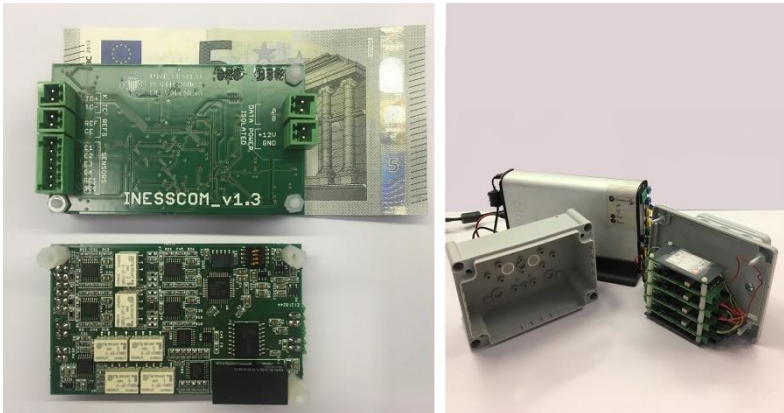


Figura 5. 5- Microprocesador utilizado y equipo de medida con cuatro microprocesadores integrados. Elaboración propia.

Por otro lado, uno de los inconvenientes del planteamiento descrito anteriormente es que, mediante esta configuración, el único dato que se extrae del sistema es la densidad de corrosión local o propia del sensor ($i_{CORR,LOCAL}$), en este caso, condicionada por su entorno fisicoquímico más cercano. En el Capítulo 4 ya se demostró a través del caso práctico descrito en el Apartado 4.5 que la intensidad de corrosión total de un elemento corresponde a la suma de la densidad de corrosión local y de macrocelda (Ecuación 5.1).

$$i_{CORR} = i_{CORR,LOCAL} + i_{CORR,MACRO} \quad 5.1$$

Por tanto, si se desea conocer con precisión el estado real de una armadura se debe incluir la medida de la intensidad de corriente de macrocelda en el sistema. Debido a este motivo, y a partir de la configuración original, en la Figura 5.6 se presenta la nueva propuesta de configuración eléctrica y el principio operacional del sensor para llevar a cabo de manera más precisa el estudio de la corrosión sobre sensores embebidos.

La nueva configuración del sensor incorpora una posición intermedia, entre el estado normal y el estado de medida definidos anteriormente, y que corresponde a la medida de la intensidad de macrocelda. A continuación, se describen las tres posiciones.

- Estado normal [1]. Igual que en el caso original, mientras no se lleve a cabo ninguna medida el sensor permanece conectado al armado y participa de los procesos de macrocelda que se puedan originar.
- Estado de medida de la intensidad de corrosión por macrocelda [2]. En este caso, la segunda posición del sensor es el análisis de la macrocelda. En este estado, el microprocesador debe ser capaz de aislar eléctricamente el sensor del armado general, y llevar a cabo la medida de la corriente que circula entre ambos elementos. Con esta segunda configuración del sistema de monitorización se obtendría el valor de $i_{CORR,MACRO}$.
- Estado de medida de la intensidad de corrosión local [3]. La tercera de las posiciones corresponde a la medida de la densidad de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$), que, como en el método original, emplea una celda a dos electrodos, donde el sensor actúa como electrodo de trabajo y el armado como electrodo auxiliar y al mismo tiempo como pseudoreferencia. Además, en esta tercera posición se implementa una nueva modificación respecto al método original, ya que se introduce

el método de medida de voltametría mediante escalones potencioestáticos y análisis de la carga acumulada presentado en el Capítulo 3 (PSV-CA). En esta nueva técnica de medida se modificaba el tren de pulsos original, empleando 9 y no tres escalones de potencial (± 35 , ± 70 , ± 105 , ± 140 , ± 175 , ± 210 , ± 245 , ± 280 , ± 315 mV). Además, el nuevo método incorporaba un barrido inicial para el cálculo de R_s . Otra de las modificaciones implementadas en esta propuesta de medida fue la incorporación del procesado mediante el estudio de la carga acumulada en vez de la respuesta de la intensidad. Tal y como se demostró en el caso práctico del Capítulo 3 (Apartado 3.4), este hecho permite incrementar la precisión y fiabilidad respecto al método original.

El procesado de ambos valores obtenidos [Ecuación 5.1] permitiría obtener el valor de la corrosión real que afecta al sensor, y cuyo estado, en este caso, sí que es representativo de las armaduras situadas en un entorno próximo.

Actualmente se está trabajando en el laboratorio de electroquímica de la ETSIE-UPV para integrar las modificaciones propuestas en el sistema original y, de este modo, automatizar este proceso. En el caso de la técnica de medida de la $i_{CORR,LOCAL}$, el nuevo método propuesto se sirve de la metodología original, basada en un tren de pulsos, pero en este caso, con un mayor número de escalones y diferentes valores. Este hecho propicia que su automatización únicamente implique la modificación del procedimiento de medida del microprocesador original. La validación de esta técnica de medida en una celda a dos electrodos es otra de las tareas a realizar previamente a su implementación en estructuras reales.

Respecto a la medida de la corriente de macrocelda, $i_{CORR,MACRO}$, (estado del sensor 2) y su automatización, todavía no ha sido posible diseñar un sistema que se adapte al microprocesador original. Hasta el momento se han utilizado amperímetros de resistencia nula (ZRA), como el modelo Keithley 2000 Tektronix, para poder llevar a

cabo medidas en laboratorio. También se han realizado pruebas con microprocesadores comerciales como el modelo OM-CP-XProcess-Series de Omega⁶⁴⁴. Este equipo es un sistema "data logger" de intensidades de corriente con capacidad para monitorizar hasta 16 sensores, y con una precisión de $\pm 0,5 \mu\text{A}$, lo que permite obtener resultados con bastante exactitud.

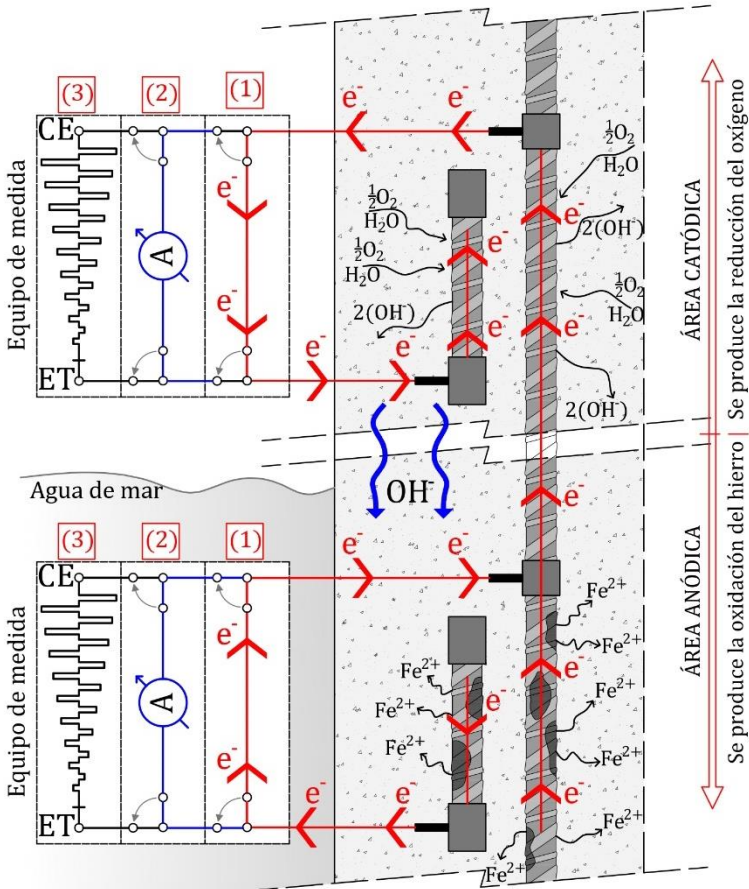


Figura 5. 6- Principio operacional del sistema sensor propuesto: (1) estado normal, (2) estado de medida de la $i_{\text{CORR,MACRO}}$ y (3) estado de medida de la $i_{\text{CORR,LOCAL}}$. Elaboración propia.

5.3.3. Ventajas del nuevo sistema sensor

Las ventajas que presenta el nuevo sistema sensor definido en apartados anteriores frente a otros ejemplos de sensores embebidos, y frente al propio modelo original, teniendo en cuenta los condicionantes presentados en el Apartado 5.2.1, son:

- el comportamiento del sensor representa el estado de las armaduras más próximas ya que participa en los procesos de macrocelda;
- la celda de medida propuesta en el método original fue diseñada para trabajar con una configuración a dos electrodos, reduciendo la complejidad que implicaría trabajar a 3 electrodos por la necesidad de introducir en el sistema un electrodo de referencia lo suficientemente fiable;
- la técnica de medida empleada (PSV-CA) corresponde a una modificación del método original (PSV), que requiere más tiempo de medida, pero un procesado más sencillo, rápido y preciso. En el Capítulo 3 se demostró que su desviación frente a métodos de referencia como la técnica de Extraprolación Tafel (TE) es inferior a un 6%;
- la configuración propuesta incorpora la medida de la macrocelda, lo que distingue este método de los diseñados anteriormente (y del propio sistema original) y permite que sea un sistema sensor con el que se puede conocer de manera fiable y precisa el estado real de las armaduras;
- el sistema propuesto se sirve de sensores fabricados con un metal de idénticas propiedades que el armado original. Además, tanto la instrumentación como su fabricación son relativamente sencillas. Estos hechos hacen que el sistema presente un coste asequible y lo conviertan en un método de monitorización muy competitivo.

La última de las ventajas que presenta el sistema propuesto son sus posibilidades de implementación para la creación de una red de

sensores que sirva para la monitorización de una estructura en varios puntos. En el siguiente apartado se presenta uno de los primeros ejemplos de redes de sensores para la monitorización de la corrosión en estructuras de hormigón armado.

5.3.4.Red de sensores

La inserción de sensores como los descritos en apartados anteriores supone una herramienta fundamental para conocer el estado de las armaduras sin necesidad de llevar a cabo catas o inspecciones con un carácter destructivo. Sin embargo, estos elementos únicamente son representativos de la zona más próxima y pueden no reflejar el estado del armado en otras regiones de la estructura. Por tanto, el enfoque que adquiere cada sensor corresponde a una labor de "punto de control" (PC). La monitorización de una estructura a nivel global puede componerse de diferentes puntos de control, instalados previamente a su ejecución y localizados en diferentes zonas (Figura 5.7).

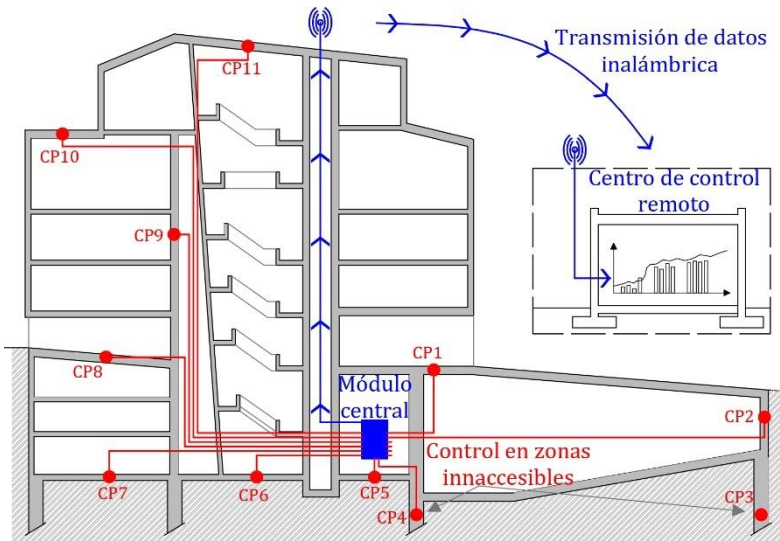


Figura 5. 7- Ejemplo de implementación del sistema de monitorización propuesto. Elaboración propia.

La Figura 5.7 muestra el esquema general de la implementación del nuevo sistema PSV-CA+INESSCOM-2.0 propuesto para un edificio. Cada punto de control corresponde a la localización de un sensor de corrosión. La red de los distintos sensores implementados está controlada por los microprocesadores alojados en el módulo central, que es totalmente accesible. Además, el sistema y los microprocesadores diseñados permiten que en cada punto de control se incluyan otros sensores para obtener información complementaria, como la temperatura, la resistividad o la presencia de agentes agresivos (cloruros o carbonatación). Todos estos sistemas recogen diferentes líneas de trabajo que se siguen el laboratorio de electroquímica de la ETSIE-UPV (Figura 5.8).

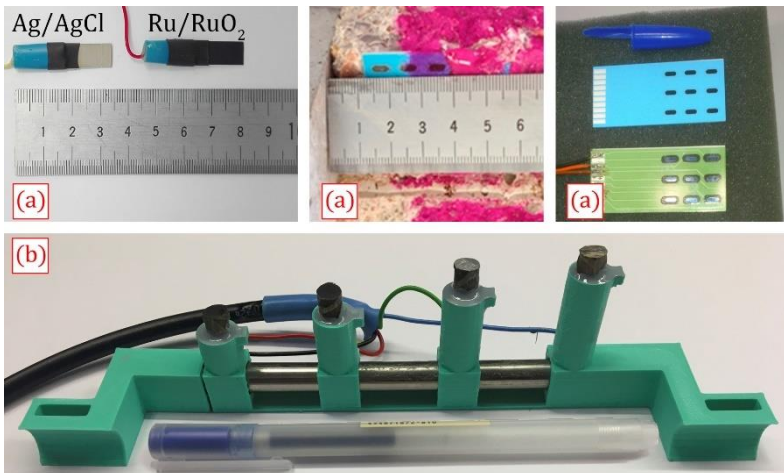


Figura 5. 8- Ejemplos de sensores complementarios diseñados en el laboratorio de electroquímica de la ETSIE-UPV para la monitorización de otros parámetros: (a) sensores de cloruros y pH y (b) sensor galvánico. Elaboración propia.

La información recopilada por los microprocesadores del módulo central (Figura 5.7) es enviada directamente y de manera inalámbrica (tecnología 4G) al centro de control remoto, quien, de manera autónoma, genera toda la información a nivel gráfico-visual del estado de la estructura y los distintos parámetros analizados.

Uno de los primeros ejemplos que incorporó el sistema original (PSV+INESSCOM) fue el prototipo ejecutado en la UPV. En la Figura 5.9 se recogen imágenes que permiten apreciar en un ejemplo a escala las posibilidades de este sistema para la monitorización del estado de las armaduras de una estructura de hormigón armado.



Figura 5. 9- Estructura a escala ubicada en la UPV. Prototipo del sistema sensor original. Elaboración propia.

Otro de los detalles que se puede apreciar en las imágenes de la Figura 5.9 es el sistema de alimentación empleado. En este caso, el diseño realizado fue pensado para que los microprocesadores y el sistema de envío de datos fueran alimentados mediante una batería conectada a un panel solar. Este sistema está ideado especialmente para estructuras inaccesibles y sin posibilidad de poseer alimentación eléctrica, como por ejemplo estructuras “*off-shore*”. Actualmente existen varias estructuras de este tipo que ya incorporan este sistema y se encuentran monitorizadas de manera remota y autónoma. Sin embargo, con la finalidad de asegurar un funcionamiento adecuado de los sistemas de monitorización instalados y buscando mejorar los modelos existentes, en laboratorio se siguen realizando pruebas sobre elementos a escala. En los siguientes apartados se presentan tres casos de estudio realizados para comprobar la idoneidad del sistema de medida. A través de estos casos de estudio se demostrará la validez del sistema de monitorización propuesto en esta tesis.

5.4. Monitorización de la corrosión en pilares parcialmente sumergidos

El primer ejemplo de caso práctico de monitorización de una estructura de hormigón armado que se estudiará en este capítulo corresponde a una serie de cuatro pilares, fabricados a escala, y que fueron parcialmente sumergidos en agua con cloruros durante más de un año. Durante este periodo se realizó un proceso de monitorización de la corrosión.

5.4.1. Materiales y métodos

En la Figura 5.10 se describe el modelo de pilar fabricado para llevar a cabo este caso práctico de monitorización de la corrosión. Se trata de soportes a escala, con una sección cuadrada de 100 mm de lado y una altura de 1200 mm. En el eje central de cada cara y con un recubrimiento de 20 mm se incluyó un armado. En dos de las caras el armado consistió en una barra continua B500SD Ø10 mm y

longitud 1100 mm [armado auxiliar]. En los dos extremos de estas barras se realizó un encamisado con tubería de PVC ($\varnothing 16$ mm) relleno de resina epoxi [Sikaguard®-62]⁴³⁹. La protección superior sirvió además para proteger y aislar la conexión eléctrica realizada a la armadura mediante mecanizado de la pieza. El armado de las dos caras restantes se materializó como una barra compuesta de 12 segmentos de armadura B500SD $\varnothing 10$ mm y longitud 50 mm (armaduras A y B). En los dos extremos de cada uno de los segmentos se realizó una conexión eléctrica mediante mecanizado. La unión entre cada segmento y sus contiguos se realizó con una pieza fabricada mediante impresión 3D y rellena con resina epoxi [Sikaguard®-62]⁴³⁹ (Figura 5.10). Este elemento sirvió para proteger las conexiones eléctricas, evitar el contacto eléctrico entre segmentos y mantener en su posición las piezas durante el hormigonado. Cada una de estas piezas tiene una longitud de 30 mm, excepto el segmento situado entre los niveles 9 y 10, cuya longitud es de 170 mm.

El esquema eléctrico generado por la armadura segmentada se describe en la Figura 5.11. Las conexiones fueron utilizadas para ofrecer la posibilidad de conectar eléctricamente todos los segmentos y funcionar como una única barra a nivel eléctrico, pero, con la posibilidad de aislar tramos puntualmente para llevar a cabo medidas de la intensidad de corrosión.

En total se fabricaron 4 pilares. Para su fabricación se utilizó el hormigón C30, presentado y analizado en el Capítulo 2. Se trata de un hormigón con una relación agua/cemento 0,60, preparado con cemento CEM II/B-L 32,5N, sin adiciones, y con una resistencia a compresión a los 28 días de 30 MPa (Figura 5.12). Tras su fabricación, los 4 pilares se mantuvieron en sus moldes durante 48 horas en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^\circ\text{C}$ y 60-65% RH.) y protegidos con telas plásticas. Transcurrido este periodo, las probetas se desmoldaron y se almacenaron en cámara de curado ($20\pm 2^\circ\text{C}$ y RH.>90%) hasta cumplir la edad de 28 días. Tras finalizar

el periodo de curado, cada soporte fue parcialmente sumergido en una disolución $0,5M NaCl$ (30 cm) [Figura 5.13].

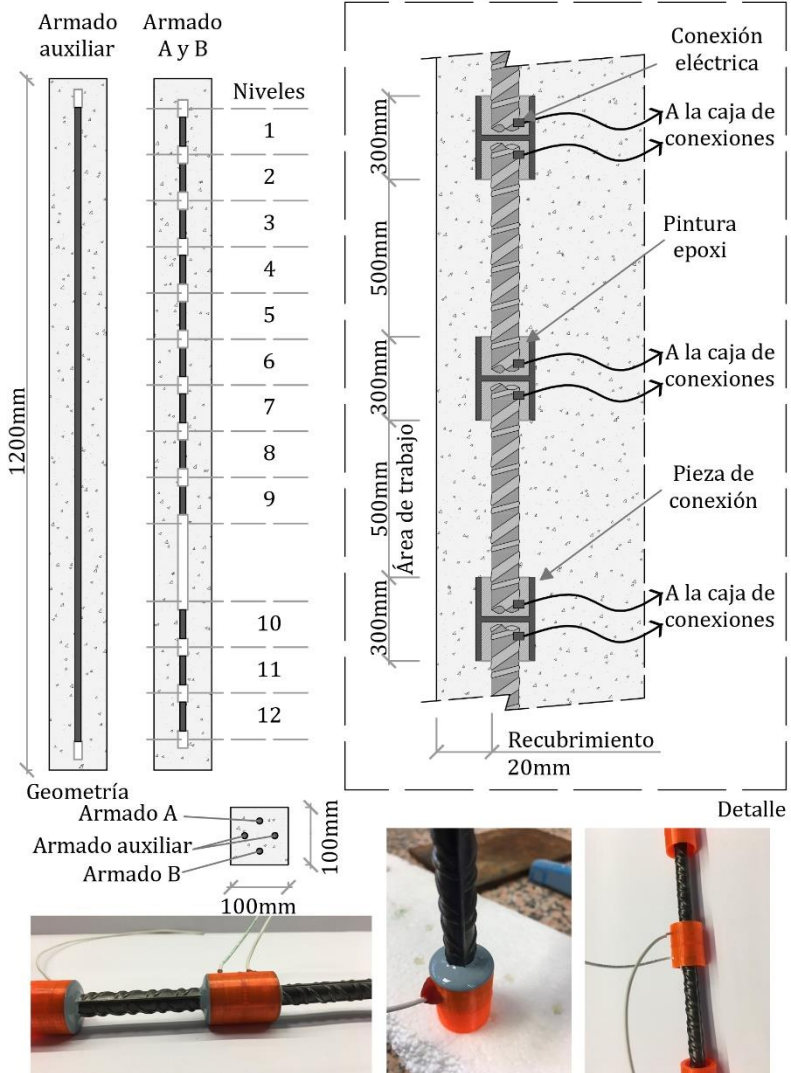


Figura 5. 10- Geometría de los pilares fabricados, detalle del armado segmentado y montaje de las armaduras. Elaboración propia.

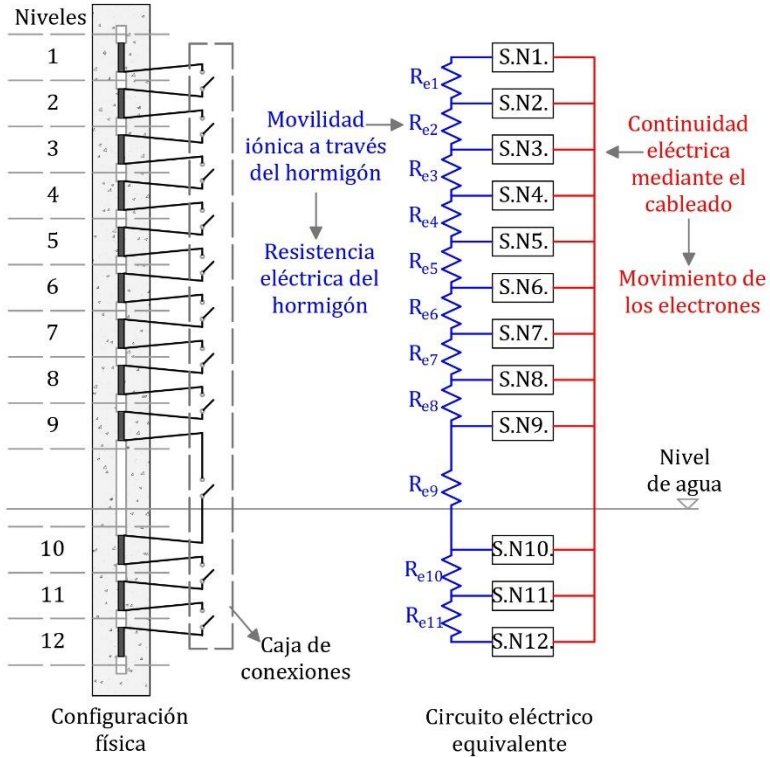


Figura 5. 11- Esquema eléctrico de los tramos segmentados. Elaboración propia.

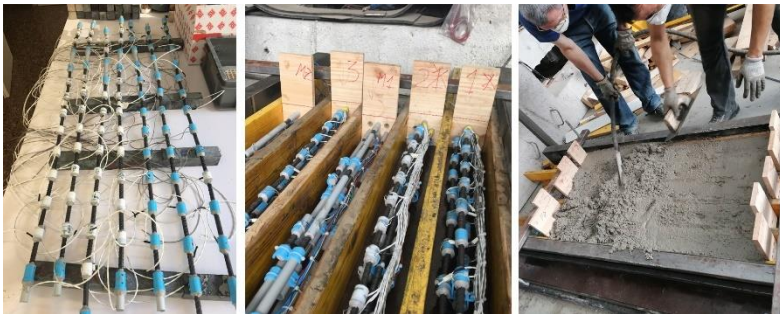


Figura 5. 12- Proceso de fabricación de los pilares. Elaboración propia.

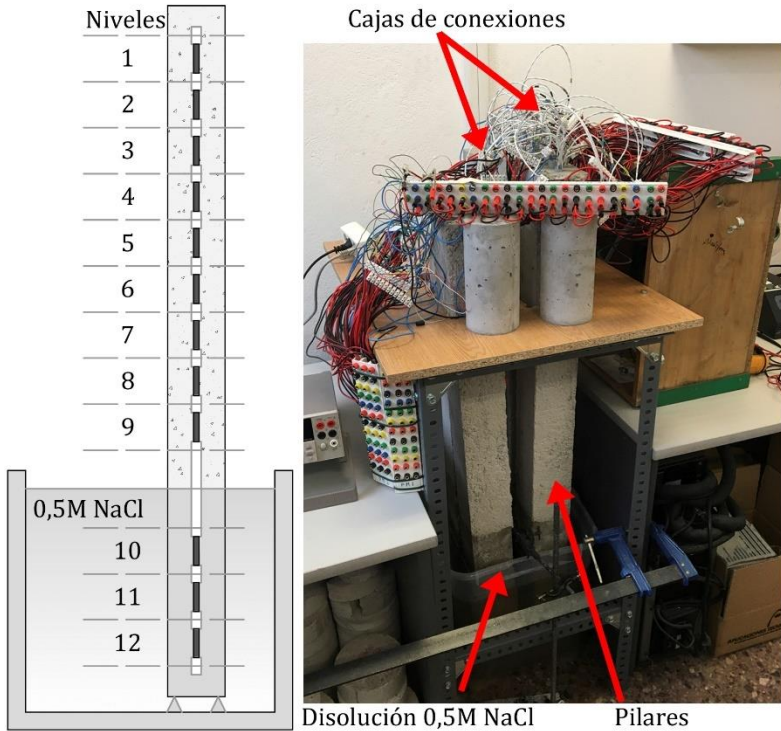


Figura 5. 13. Método de exposición. Elaboración propia.

Por cada soporte se preparó una caja de conexiones (Figura 5.13) para facilitar las tareas de monitorización. Estas cajas permitieron también mantener durante todo el periodo de exposición conectados eléctricamente los tramos segmentados de los pilares 1, 2 y 3 (Figura 5.11), simulando la configuración eléctrica real del armado de un pilar. Los tramos segmentados del pilar número 4 se mantuvieron aislados eléctricamente durante todo el periodo de seguimiento. El objetivo de este estudio fue analizar la diferencia que se produce desde el punto de vista de la corrosión entre los segmentos con participación de los procesos de macrocelda (pilares 1, 2 y 3) de aquellos aislados eléctricamente del resto del armado (pilar 4). Esta tarea está ligada al objetivo de comprobar la

importancia de tener en cuenta los procesos de macrocelda en los sistemas de monitorización de la corrosión, rasgo característico del nuevo sistema de monitorización propuesto.

5.4.2. Medidas

Una vez los cuatro pilares fueron parcialmente sumergidos en la disolución ($0,5M NaCl$), se realizó un seguimiento de la corrosión durante más de un año. El procedimiento de medida que se llevó a cabo reproduce el principio operacional del sistema PSV-CA+INESSCOM-2.0, descrito en la primera parte de este capítulo. Debido a que esta herramienta todavía no permite ser integrada para la monitorización continua y autónoma, este proceso se realizó manualmente, con medidas periódicas según se describe a continuación.

- **Medida 1: intensidad de macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$)**

La intensidad de corriente entre cada uno de los tramos segmentados y sus contiguos se analizó empleando un amperímetro de resistencia casi nula (ZRA), modelo Keithley 2000 Tektronix (Figura 5.14). Esta corriente corresponde a la intensidad de corriente por macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$) y el valor considerado fue el obtenido a los dos minutos desde el inicio de la conexión, para asegurar que la señal alcanzara un estado lo suficientemente estable. El valor resultante fue normalizado por la superficie del segmento ($15,71 \text{ cm}^2$) ($i_{CORR,MACRO}$) (Figura 5.14). Cabe recordar que esta medida únicamente se realizó en los armados A y B de los pilares 1, 2 y 3, ya que eran los únicos que contaban con segmentos conectados. En el pilar 4, debido a que los tramos que conformaban este armado se mantuvieron desconectados intencionadamente, se asumió que la corriente de macrocelda entre ellos era nula.

Al finalizar la medida de la intensidad de corriente de macrocelda de cada uno de los pilares, el conjunto de piezas que conforman el armado A y B se dejaron desconectadas, generando una serie de

tramos independientes entre sí sobre los que se midió la intensidad de corrosión propia de la armadura o corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$).

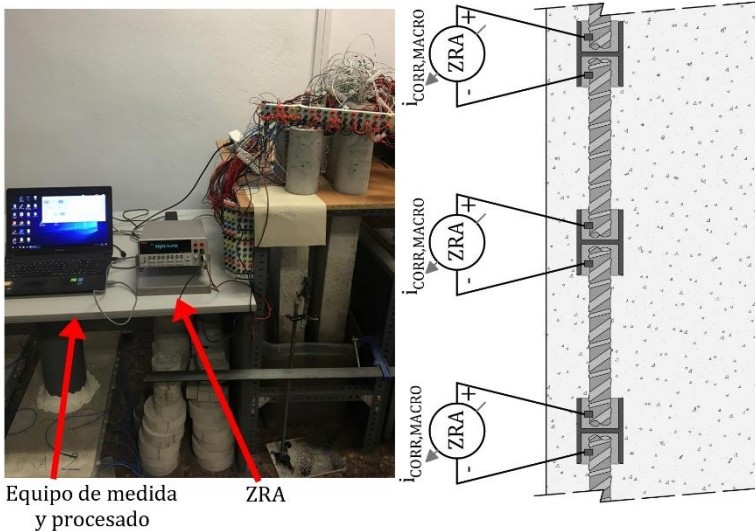


Figura 5.14- Medida de la intensidad de corrosión por macrocelda. Elaboración propia.

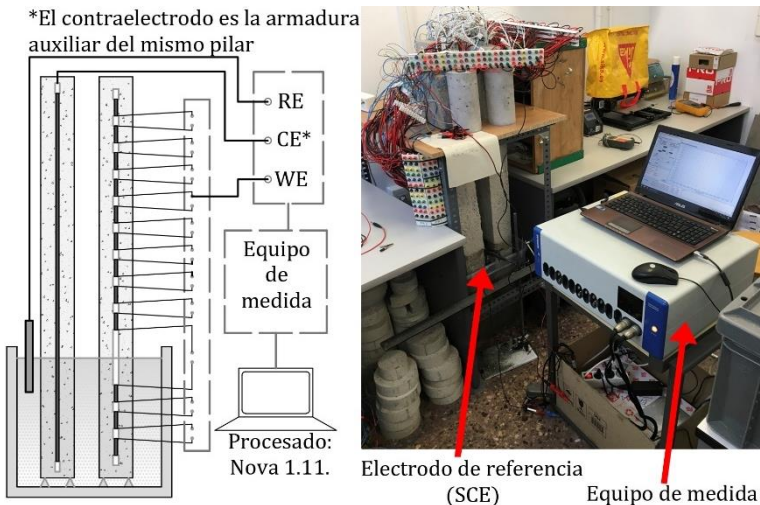


Figura 5.15- Medida de la intensidad de corrosión local. Elaboración propia.

- **Medida 2: intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$)**

La intensidad de corrosión propia de cada armadura fue analizada mediante el estudio de la resistencia a la polarización lineal (LPR), técnica descrita en la norma UNE-112072²³⁴. Se utilizó este método, y no la técnica PSV-CA descrita en el Capítulo 3, debido a que esta última se encontraba todavía en fase de validación al inicio del plan experimental. Esta medida se llevó a cabo con un potenciostato Autolab PGSTAT 100 y el software de medida y procesado Nova 1.11. La configuración de la celda de medida empleada fue a 3 electrodos, tal y como se muestra en la Figura 5.15. Como electrodo auxiliar se utilizaron las dos armaduras continuas auxiliares del pilar del segmento analizado y, como electrodo de referencia, se introdujo parcialmente en la disolución un electrodo de calomelanos saturado (SCE). El electrodo de trabajo y, por tanto, el elemento analizado, fueron todos y cada uno de los segmentos que formaban el armado A y B de los cuatro pilares.

Al finalizar la medida, y previamente a devolver los segmentos que componen las armaduras A y B de los pilares 1, 2 y 3 a su estado natural (conectados eléctricamente) se realizó una medida de la resistencia eléctrica del hormigón en cada pilar y nivel. Para ello, mediante un conductímetro modelo CRISON GLP-32, se midió la conductividad (σ) entre cada segmento de armadura y su homólogo de la cara opuesta (situado en el mismo nivel). El valor considerado fue el obtenido a los dos minutos desde el inicio de la conexión, para asegurar que la señal había alcanzado un estado lo suficientemente estable. A partir de estos resultados, el valor de la resistencia eléctrica se obtuvo mediante la inversa de la conductividad ($R_E = 1/\sigma$).

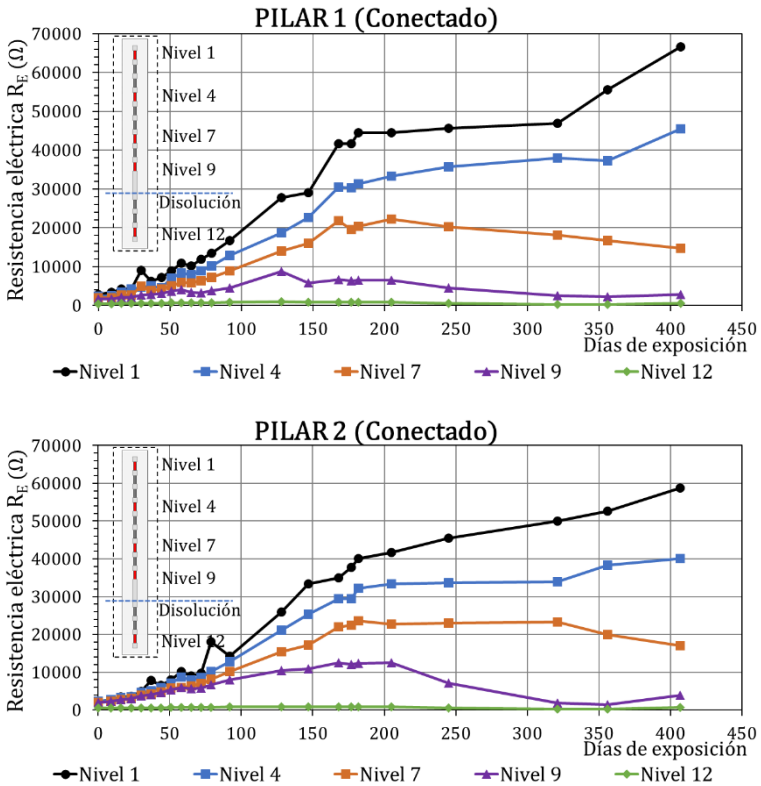
Una vez finalizada esta última medida, los segmentos de los pilares 1, 2 y 3 fueron conectados de nuevo hasta la siguiente medida. Este proceso representa el funcionamiento del sistema de monitorización PSV-CA+INESSCOM-2.0 presentado al inicio del capítulo, pero ejecutado de manera manual.

En los siguientes apartados se mostrarán los resultados obtenidos durante el proceso de seguimiento llevado a cabo y que se extendió durante más de un año.

5.4.3. Resultados y discusión

- Resistencia eléctrica (R_E)

En la Figura 5.16 se muestran los resultados de la evolución de la resistencia eléctrica del hormigón en varios niveles para los 4 pilares monitorizados.



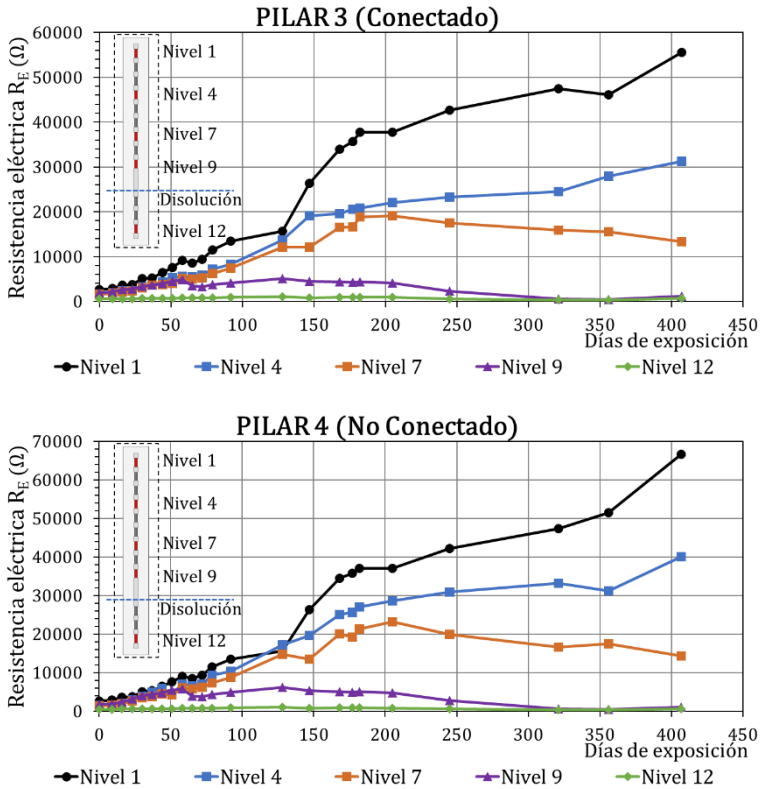


Figura 5. 16- Evolución de la resistencia eléctrica del hormigón en distintos niveles de los pilares. Elaboración propia.

La evolución de la resistencia eléctrica en los 4 soportes siguió una tendencia similar, independientemente de la configuración eléctrica de los segmentos que componen las armaduras A y B (C-conectados o NC-no conectados). Esto se debe a que se trata de un parámetro intrínseco del hormigón e independiente de la configuración eléctrica de la armadura. En todos los soportes los niveles superiores (en este caso, representados por los niveles 1 y 4) mostraron un incremento progresivo de la resistencia eléctrica por la continua pérdida de humedad que sufrieron estas regiones tras la finalización del periodo de curado. Los últimos datos reflejaron una

resistencia superior a los 40.000 Ω en todos los casos, valores similares a los presentados por otros autores para un hormigón seco^{645,646}. En el nivel 7 se repitió la misma tendencia, pero se pudo observar un ligero descenso de la resistencia eléctrica a partir de los 200 días. Esta evolución en la última parte del periodo de monitorización es mucho más evidente en el nivel 9, el más próximo a la lámina de agua. En este caso, la resistencia eléctrica en esta zona descendió a partir de los 200 días alcanzando valores similares al nivel sumergido (< 2500 Ω). Este hecho refleja el aumento de la conductividad del hormigón en dicha región por el ascenso de humedad que se produce por capilaridad y por difusión. La resistencia eléctrica en el nivel 12 (sumergido) se mantuvo constante durante todo el periodo de estudio, con valores por debajo de 1000 Ω . Estos datos reflejan el alto grado de saturación que alcanzaron las zonas sumergidas de los pilares. Además, estos valores, de acuerdo con las recomendaciones RILEM TC 154-EMC⁶⁴⁷, indican que el riesgo de corrosión de las armaduras embebidas es alto.

Si se analiza más en detalle la evolución de la resistencia eléctrica en los niveles sumergidos de uno de los pilares monitorizados (Figura 5.17), se puede observar la relación inversa que posee este parámetro con la temperatura. Gowers et al.¹⁹⁰ ya identificaron esta relación y, además, fueron capaces de identificar una variación de la resistividad de +1 k Ω ·cm por cada descenso de 3°C de la temperatura. Sin embargo, otros autores^{171,648-650} señalaron que, a pesar de que la temperatura tiene un impacto considerable, el grado de saturación es el factor que más influencia tiene en la resistividad del hormigón.

- **Intensidad de corrosión por macrocelda [$I_{CORR,MACRO}$]**

En la Figura 5.18 se muestran los resultados obtenidos del seguimiento de la densidad de corriente por macrocelda ($i_{CORR,MACRO}$) en los tres pilares donde los segmentos se mantuvieron conectados eléctricamente (pilares 1, 2 y 3). La corriente neta de cada segmento se calculó como la diferencia entre

la corriente en los puntos de conexión inferior y superior, método también empleado por otros autores en este tipo de estudios^{646,651}.

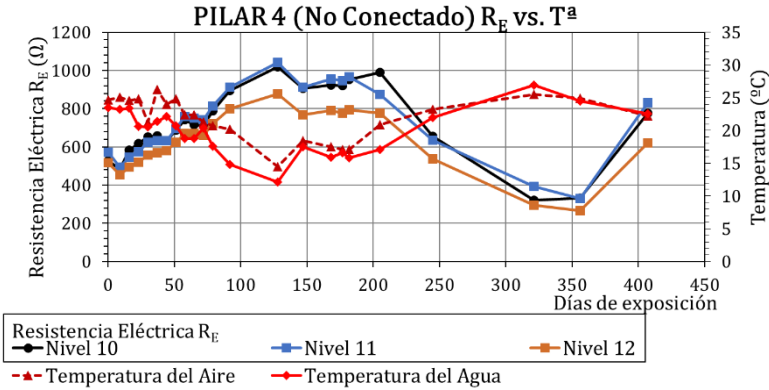
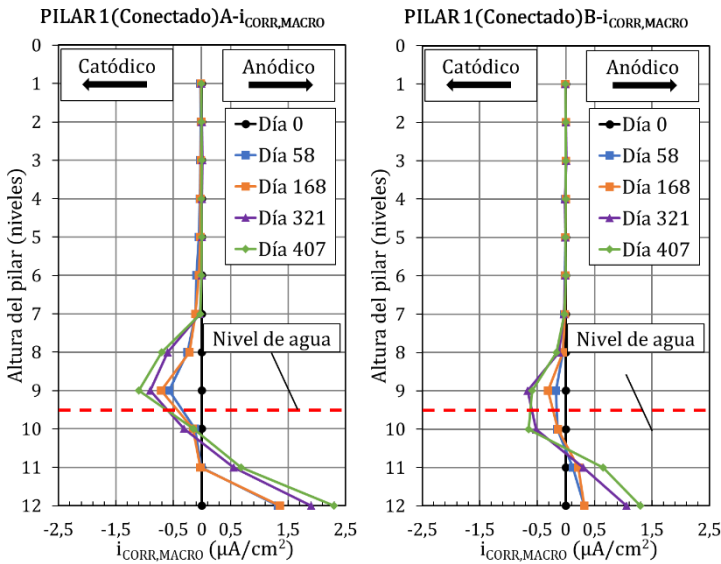


Figura 5. 17- Evolución de la temperatura [atmosférica y del agua] y de la resistencia eléctrica del hormigón en los niveles sumergidos. Elaboración propia.



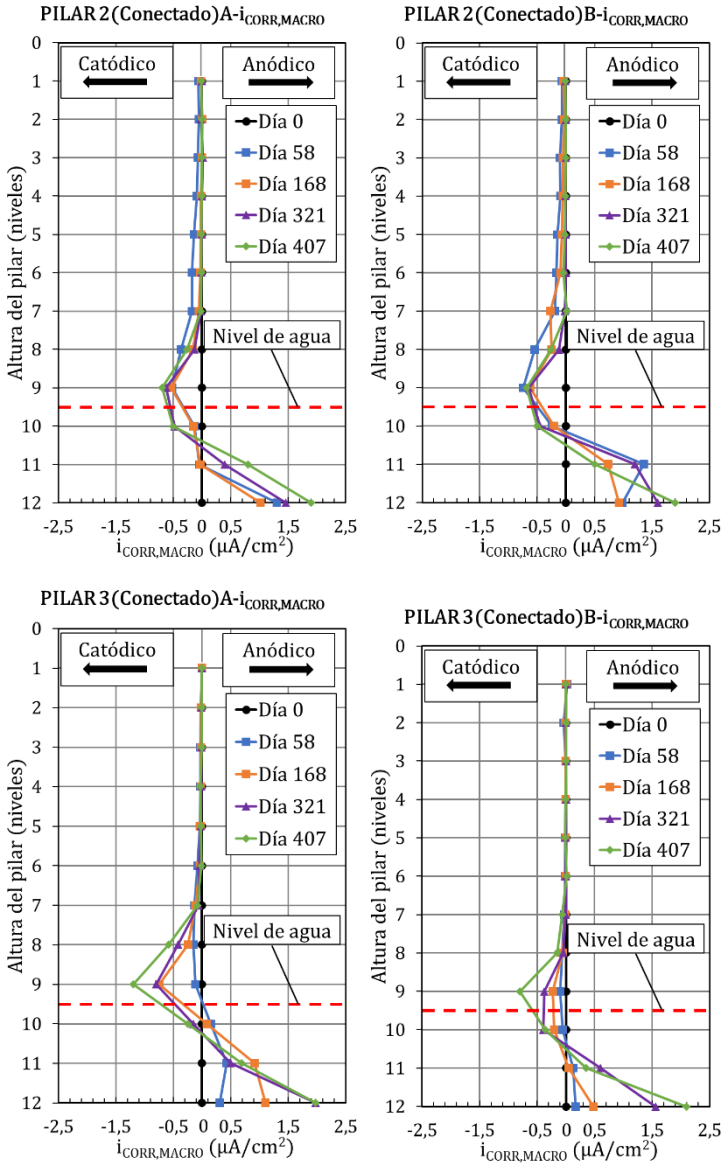


Figura 5. 18- Evolución de la intensidad de corrosión de macrocelda en los distintos pilares. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos demostraron en todos los casos que los segmentos situados en los niveles 11 y 12 se comportaron de manera invariable como ánodos, alcanzando corrientes de macrocelda entre 0,5 y 2,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en la mayoría de los casos al final del periodo de exposición, lo que denota una cesión de electrones hacia los tramos superiores importante. El segmento situado en el nivel 10 adquirió un comportamiento catódico. Pese a ser un segmento sumergido, su proximidad a la zona aireada, y las posibles oscilaciones del nivel de agua favorecieron que en esta región existiera una mayor disponibilidad de oxígeno, propiciando así su participación como cátodo en la macrocelda originada. En estudios previos, autores como Gartner et al.⁶⁵², quienes también analizaron pilares parcialmente sumergidos en agua de mar (en este caso de 3 metros de longitud, 150x150x3000 mm), también detectaron este fenómeno y cómo esta región actúa catódicamente en los procesos de macrocelda originados en piezas con estas condiciones de exposición.

Por otra parte, los segmentos de los niveles 8 y 9 se comportaron de manera claramente diferenciada como cátodos. La disponibilidad de oxígeno y la alta humedad de esta región debido al ascenso por capilaridad, junto con su proximidad a las regiones anódicas favoreció que en esta región se produjera la reducción del oxígeno con electrones provenientes de las regiones sumergidas. Esta situación repercutió también en un aumento de la protección catódica sobre los segmentos en estos niveles, tal y como se verá más adelante. En estos segmentos se alcanzaron valores de $i_{CORR,MACRO}$ de entre -0,5 y -1,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ al final del periodo de monitorización (negativo debido al carácter catódico y el criterio de signos establecido). Para los niveles superiores [1-7] se pudo apreciar un descenso gradual de la actividad catódica en función de la altura. En este caso, el aumento de la resistencia eléctrica en los niveles superiores presentado anteriormente, junto con el incremento progresivo de la distancia con las regiones anódicas [niveles sumergidos] favoreció la escasa participación de los

procesos de macrocelda de los segmentos situados en estos niveles. A partir del nivel 5, los valores de $i_{CORR,MACRO}$ se mantuvieron de manera constante por debajo de $-0,1 \mu A/cm^2$ durante todo el periodo de monitorización. En la Figura 5.19 se muestra en detalle la evolución de los segmentos de cada nivel para el caso de ejemplo del pilar 1, armadura B.

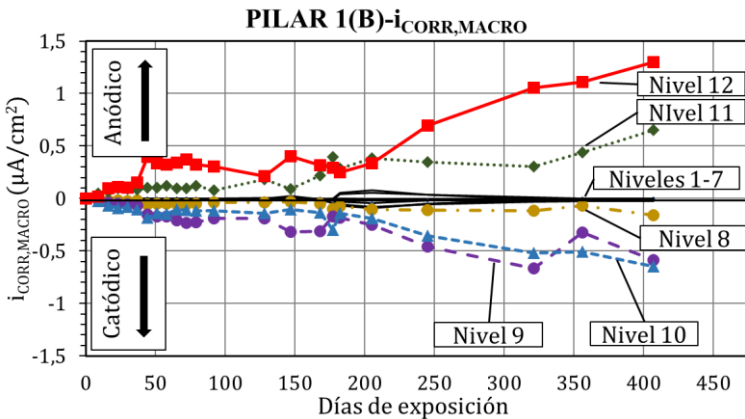


Figura 5. 19- Evolución de la intensidad de corrosión de macrocelda en detalle del pilar 2, armadura B. Elaboración propia.

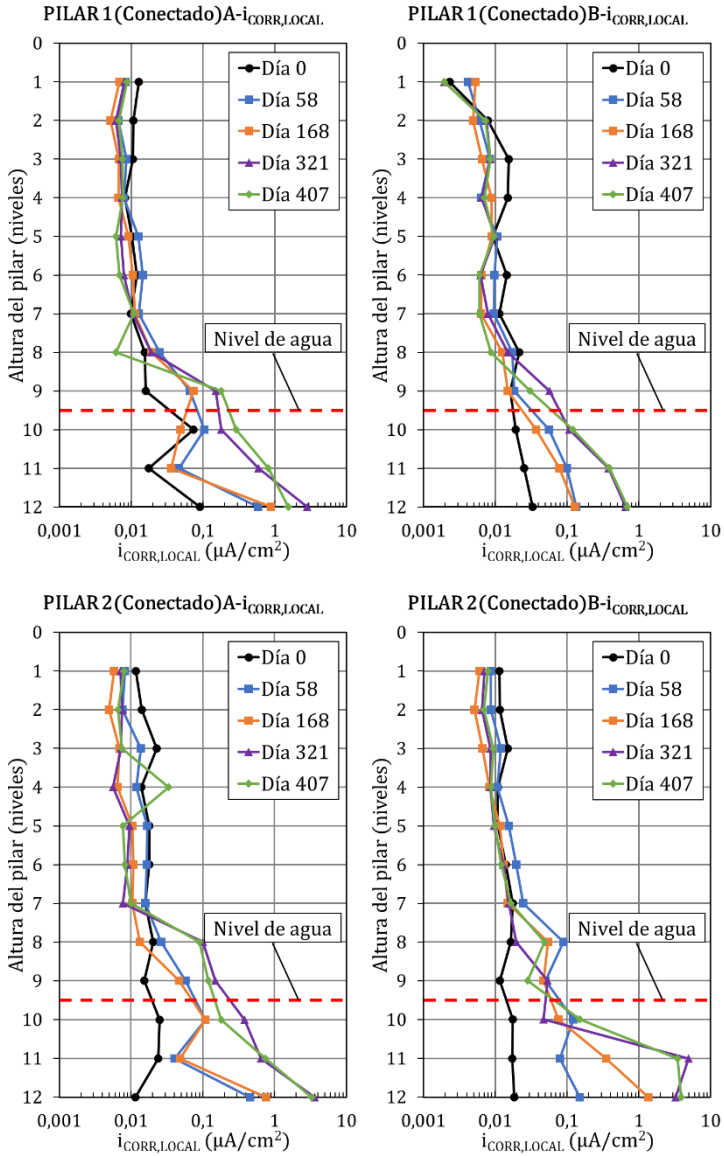
Los resultados presentados en la Figura 5.19 reflejan la dificultad para definir claramente la existencia de regiones anódicas o catódicas durante los primeros 30 días. Este hecho se debe a que durante esta etapa inicial todos los segmentos se encontraban en un estado similar debido a la pasividad inicial alcanzada durante la etapa de curado. La escasa repercusión de las corrientes de macrocelda mientras las armaduras mantienen su capa de óxido pasivante ya quedó demostrada en el caso práctico presentado en el Apartado 4.5 del Capítulo 4. Sin embargo, a partir de los 50 días esta tendencia varió drásticamente. En el nivel 12 se produjo un abrupto inicio de la cesión de electrones (comportamiento anódico) que posteriormente se pudo apreciar también en el nivel 11, aunque con una menor intensidad. Al mismo tiempo, los niveles 9 y 10, y en menor medida el 8, pasaron a ser identificados claramente como

regiones catódicas (consumo de electrones de los niveles inferiores para la reacción de reducción del oxígeno). Este comportamiento puede explicarse analizando la secuencia de eventos que se produjo durante el periodo de monitorización que se llevó a cabo. Al finalizar el proceso de curado y sumergir parcialmente los pilares, las regiones superiores comenzaron a secarse, mientras que en las regiones inferiores se produjo un aumento del contenido de humedad, generando la existencia de un gradiente entre las diferentes zonas. En este caso, los cloruros difundieron inicialmente en las regiones sumergidas. De una manera mucho más lenta se produjo también una acumulación de cloruros inmediatamente por encima del nivel de agua debido al ascenso del agua de mar por capilaridad y por difusión. En consecuencia, la despasivación del acero se produjo en la región de la armadura situada en los niveles inferiores que, según los resultados, se produjo a partir de los 50 días, iniciando la oxidación del metal y convirtiéndose en una fuente de electrones para el resto de la armadura. En este caso existe un gradiente de potencial mucho mayor que cuando todas las armaduras estaban en estado pasivo, favoreciendo así la existencia de las corrientes de macrocelda. Debido a que la zona más próxima y con mayor disponibilidad de oxígeno en dicho instante eran los segmentos situados en los niveles 8, 9 y 10, la reacción catódica se produjo en estas regiones, tal y como evidencian los resultados presentados en la Figura 5.19. Por otro lado, estos resultados también reiteran la escasa participación de los niveles 1 a 7 en los procesos de macrocelda de estas piezas. La distancia de estas zonas a las armaduras con carácter anódico, junto con la resistencia eléctrica que opone el hormigón entre ambas regiones, impidieron que estos tramos participaran de manera significativa en estos procesos.

- **Intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$)**

En la Figura 5.20 se muestran los resultados obtenidos del seguimiento de la densidad de corrosión propia de cada segmento analizado ($i_{CORR,LOCAL}$) de los 4 pilares para los distintos niveles.

MONITORIZACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO



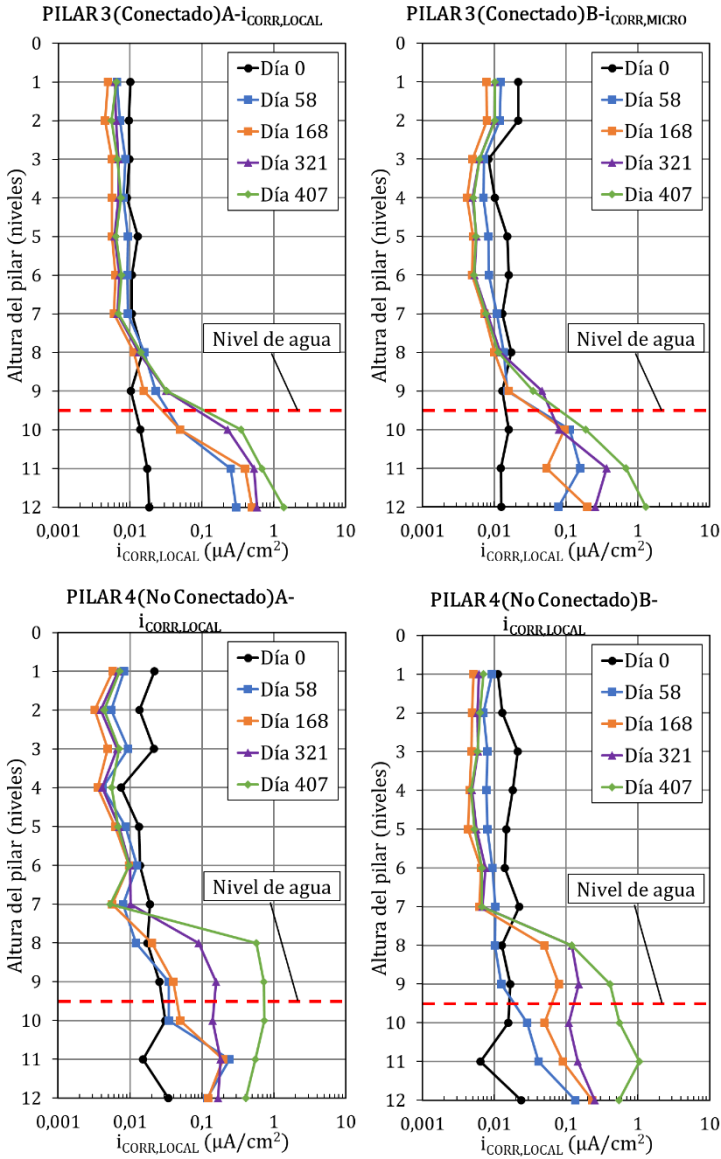


Figura 5. 20- Evolución de la intensidad de corrosión local en los distintos pilares. Elaboración propia.

El valor de la densidad de corrosión propia de cada segmento ($i_{CORR,LOCAL}$) para el día 0 [inicio del periodo de exposición] fue inferior a $0,1 \mu A/cm^2$ en todos los casos. Este hecho denota la pasividad inicial del metal y la ausencia de corrosión a la finalización del proceso de curado⁴⁸⁶. En las medidas posteriores se pudo apreciar un descenso generalizado de la intensidad de corrosión en los segmentos de los niveles 1 a 7 de todos los pilares, indistintamente de una configuración C (conectados eléctricamente los segmentos) o NC (segmentos aislados eléctricamente durante todo el periodo de monitorización). El descenso de la humedad en estas regiones y la ausencia de agentes agresivos desencadenantes de la corrosión favoreció este hecho. Por otro lado, en los niveles 8-12 se pudo observar un aumento de los valores de $i_{CORR,LOCAL}$ obtenidos durante el periodo de monitorización y, en este caso, sí que se pudieron apreciar diferencias claras entre los tramos con una configuración C y NC. Para el caso de los pilares 1, 2 y 3 (con configuración C), los segmentos de los niveles 8 y 9 mostraron un ligero aumento de la densidad de corrosión durante el periodo de análisis, pero no se alcanzaron valores por encima de $0,1 \mu A/cm^2$ (lo que corresponde a armaduras que mantuvieron el estado pasivo inicial durante todo el periodo de exposición). Sin embargo, para el caso de los armados del pilar 4 (configuración NC), en los segmentos de los niveles 8 y 9 se alcanzaron valores más altos, superando los $0,2 \mu A/cm^2$. Este valor ha sido establecido por diferentes autores y normas como el umbral para considerar que las armaduras ya no mantienen su estado de pasividad inicial⁴⁸⁶. En los 4 pilares los segmentos localizados en estos niveles se ven afectados por la llegada de los cloruros provenientes del ascenso de la humedad, produciéndose la despasivación del metal. Sin embargo, en los pilares 1, 2 y 3 (configuración C) no se produjo debido a la mayor protección de los segmentos situados en estos niveles como consecuencia de su participación como cátodos en los procesos de macrocelda, tal y como se indicó en el apartado anterior. El abastecimiento de electrones provenientes de las regiones anódicas (niveles inferiores) aumentó su protección y, como consecuencia,

redujo el daño por corrosión. Esta tendencia también se repite en el caso de las armaduras situadas en el nivel 10.

En el caso de los segmentos situados en los niveles 11 y 12 también se pudo apreciar una notable diferencia entre las armaduras de los pilares 1, 2 y 3 (configuración C) y el pilar 4 (configuración NC). En el caso del pilar 4 los valores alcanzados al finalizar el periodo de monitorización fueron de entre 0,1 y 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estos datos denotan la despasivación del metal como consecuencia de las condiciones de exposición (sumergido en agua de mar) y la baja calidad del recubrimiento, que no impidió la llegada de los cloruros hasta las armaduras. Sin embargo, en los pilares 1, 2 y 3 se alcanzaron valores mucho más altos, entre 1 y 8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, un orden de magnitud superior respecto a los resultados obtenidos en el pilar 4. La participación en los procesos de macrocelda de los segmentos situados en estos niveles como ánodos favoreció el aumento de la $i_{\text{CORR,LOCAL}}$ de manera significativa. En la Figura 5.21 se muestra una evolución de la $i_{\text{CORR,LOCAL}}$ de todos los niveles respecto al tiempo, de manera que estas diferencias entre un armado C (por ejemplo, del pilar 1, armadura B, Figura 5.21a) y un armado NC (por ejemplo, el pilar 4, armadura B, Figura 5.21b) se pueden apreciar con más detalle.

En la Figura 5.21b se puede apreciar también como los niveles 8, 9 y 10 alcanzaron valores por encima de 0,1-0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a partir de los 250 días de exposición, lo que denota la despasivación del acero en estas regiones⁴⁸⁶. Sin embargo, en la Figura 5.21a se observa que los segmentos con participación de la macrocelda en estos mismos niveles no alcanzaron valores por encima de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ hasta prácticamente el final del periodo de exposición (se mantuvo el estado pasivo)⁴⁸⁶. En este caso, queda reflejada la influencia de las macroceldas en aquellas regiones con participación catódica en el proceso. Las armaduras localizadas en estos niveles incrementaron su protección con electrones provenientes de las regiones inferiores, reduciendo así la densidad de corrosión y, por tanto, el daño por corrosión.

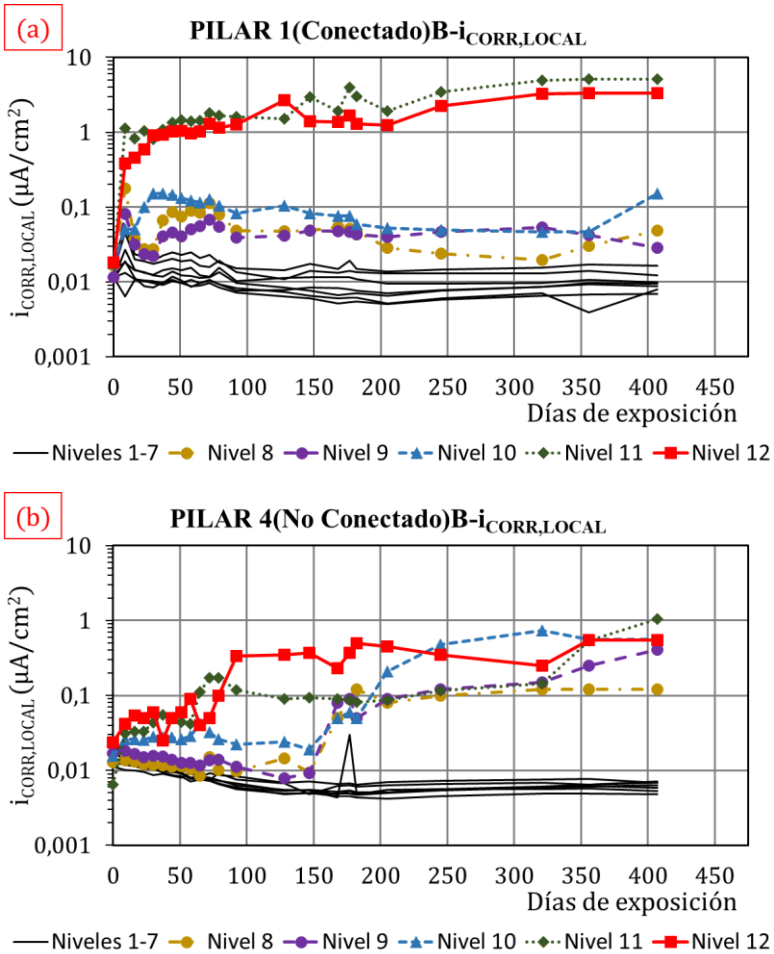


Figura 5. 21- Evolución de la intensidad de corrosión local en dos pilares con configuración (a) C y (b) NC. Elaboración propia.

Por otro lado, un nuevo detalle que revelan las gráficas de la Figura 5.21 corresponde a los periodos en los que las armaduras de cada nivel alcanzaron la despasivación. Para el caso de los segmentos situados en los niveles 11 y 12 y con participación de los procesos de macrocelda (configuración C), en los primeros 35 días se produjo

este hecho, y se alcanzaron valores de $i_{CORR,LOCAL}$ por encima de $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para la configuración NC la despasivación del metal se produjo más tarde, a partir de los 75 días. Lo que estos datos revelan es que las corrientes de macrocelda no solo influyen en la velocidad de corrosión propia de la armadura, sino también en el inicio de esta. Esto se debe a que los cloruros (carga negativa) son atraídos por la región metal con una carga electrostática positiva como resultado de las corrientes de corrosión combinadas con el efecto de macrocelda. Debido a esto, cuando existe una corriente de macrocelda, la difusión de cloruros se ve apoyada por un proceso de migración, aumentando así la velocidad de penetración de los cloruros y reduciendo el periodo de iniciación. Esta hipótesis fue demostrada a través de los resultados presentados en el caso práctico del Apartado 4.5 del Capítulo 4. Una vez los segmentos de estos niveles alcanzaron la despasivación, para el caso del pilar 4 (configuración NC) no se alcanzaron valores por encima de $0,5-0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que en el caso de los pilares con configuración C se superaron los $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, es decir, un orden de magnitud por encima. En este caso, al alcanzar la despasivación, los procesos de macrocelda repercuten sobre las regiones anódicas generando una mayor cesión de electrones y, por tanto, una mayor cinética de corrosión.

- **Carga transferida [Q]**

A partir de los datos presentados en los apartados anteriores de intensidad de corrosión local y de macrocelda, la densidad de corrosión total (i_{CORR}) de cada segmento se calculó teniendo en cuenta ambos valores, tal y como se llevó a cabo en el caso práctico del Apartado 4.5. Sin embargo, para poder conocer de manera adecuada la influencia de las corrientes de macrocelda en la corrosión total de las armaduras de este tipo de elementos (parcialmente sumergidos), se decidió estudiar el daño por corrosión en valor absoluto, por lo que se recurrió al estudio de la carga transferida [Q]. Este parámetro hace referencia a la carga cedida por el reductor (el acero) al oxidante (habitualmente el oxígeno) a lo

largo del tiempo del proceso "redox" monitorizado. Para el cálculo de Q_n durante un periodo de tiempo (t_n) en segundos, y a partir de la medida inicial y final de la corrosión (i_{CORR}) en A/cm² se debe utilizar la Ecuación 5.2:

$$Q_n = \sum_{i=0}^n \left(\frac{I_{n-1} + I_n}{2} \right) (t_n - t_{n-1}) \quad 5.2$$

donde Q_n se presenta en C/cm² [Culombios por centímetro cuadrado]. A partir de esta ecuación, y considerando la carga transferida durante todo el periodo de seguimiento, en las Figuras 5.22 y 5.23 se muestra la evolución de este parámetro en los pilares 1 y 4 (armaduras B) respectivamente, ya presentado su valor de $i_{CORR,LOCAL}$ en las gráficas de la Figura 5.21. En el caso del pilar 1 los segmentos participaban de los procesos de macrocelda mientras que en el caso del pilar 4 los segmentos se mantuvieron aislados durante todo el periodo de monitorización.

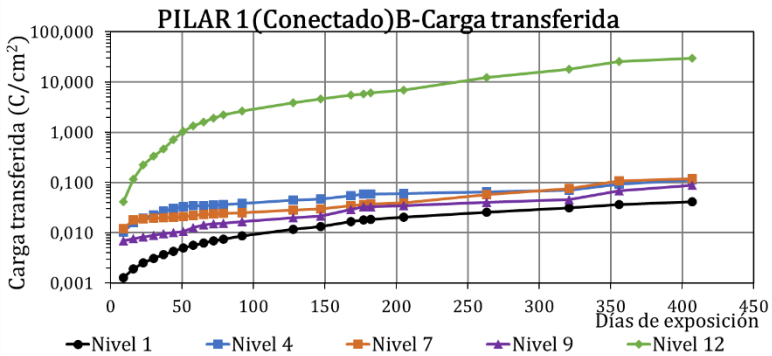


Figura 5. 22- Evolución de la carga transferida de distintos niveles del armado del pilar 1. Elaboración propia.

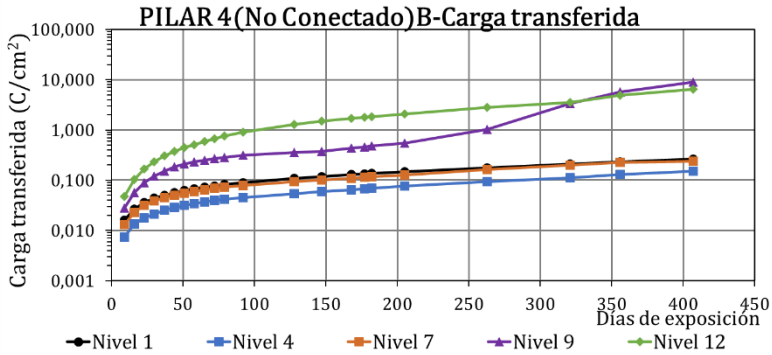


Figura 5. 23- Evolución de la carga transferida de distintos niveles del armado del pilar 4. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos permiten identificar claramente la influencia de los procesos de macrocelda, tanto para favorecer el incremento del daño por corrosión en unas zonas, como para reducir este fenómeno en otras. En el nivel 12 del pilar 1 se evidenció que, al finalizar el proceso de monitorización, se alcanzaron valores de entre 60 y 70 C/cm². En cambio, en el pilar 4, los valores fueron de 7-9 C/cm², aproximadamente 8 veces menos. Estos datos concuerdan con los presentados anteriormente y demuestran la influencia de los procesos de macrocelda en el estado de las armaduras. Para este caso y estas armaduras, que actuaron anódicamente durante el periodo de estudio, el daño aumentó significativamente. Estos datos permiten remarcar la necesidad de emplear sensores embebidos que participen de los procesos de macrocelda y que, además, los consideren en la medición. Por otro lado, los resultados de la monitorización del nivel 9 en el pilar 1 mostraron un valor promedio al finalizar el periodo de monitorización de 0,15 C/cm². En el pilar 4 fue de 9 C/cm², 60 veces superior. Estos resultados indican no solo la influencia de las macroceldas para incrementar el daño por corrosión, sino también su influencia en las regiones catódicas. En los niveles superiores presentados en las Figuras 5.22 y 5.23 (niveles 1, 4 y 7) no se pudieron establecer diferencias claras debido a que en ambas configuraciones no se

alcanzaron niveles de corrosión significativos durante todo el periodo de exposición.

- **Pérdida de masa (Δm)**

Otro parámetro de gran utilidad para analizar el daño total acumulado sobre las armaduras es el estudio de la pérdida de masa acumulada durante todo el proceso de monitorización. Teniendo en cuenta la integral de los valores de i_{CORR} , este valor (Δm) se determinó mediante la ley de Faraday según:

$$\Delta m = \frac{i_{CORR} \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad 5.3$$

donde M es la masa atómica del acero (55,845 g/mol), t es el tiempo en segundos, n es el número de electrones que participan en el proceso de corrosión (2 en este caso) y F es la constante de Faraday (96845 C/mol). En este caso, la pérdida de masa (Δm) se obtuvo en g/cm², por lo que fue normalizada por la superficie de trabajo de cada segmento estudiado (15,71 cm²). En la Figura 5.24 se muestra el valor promedio de pérdida de masa de cada segmento de acuerdo con su posición (nivel) y su configuración eléctrica durante el periodo de exposición (C, conectado y con participación de los procesos de macrocelda, y NC, sin participación de los procesos de macrocelda).

Los valores promedio de pérdida de masa presentados en la Figura 5.24 revelan nuevamente la influencia que tuvieron las corrientes de macrocelda en cada nivel y la importancia de ser tenidas en cuenta por los sistemas de monitorización de la corrosión. Por ejemplo, en el nivel 12, los segmentos con configuración C alcanzaron una pérdida de masa promedio de 256 miligramos (en algunos casos esta pérdida fue de más de 400 mg). Por otro lado, los segmentos en el mismo nivel, pero con configuración NC, únicamente alcanzaron una pérdida de 35 mg, prácticamente 8 veces menos. En el nivel 11 se produjo una situación similar, pero con una pérdida 3 veces superior en los segmentos con configuración C frente a

aquellos con configuración NC (149 mg y 48 mg). En el caso de los segmentos situados en el nivel 10 no se pudieron establecer diferencias claras entre configuraciones ya que las pérdidas de masa fueron de 48 y 45 miligramos (C y NC respectivamente).

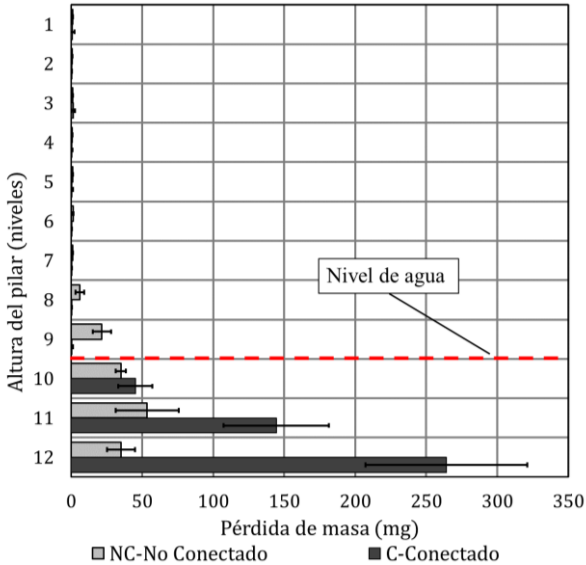


Figura 5. 24- Pérdida de masa promedio de los segmentos en función de su posición (nivel) y configuración eléctrica (C y NC). Elaboración propia.

Para el caso de los segmentos situados en los niveles 8 y 9 la pérdida de masa en aquellos que participaron de los procesos de macrocelda (configuración C) fue prácticamente nula, inferior a un miligramo en los distintos casos. En los segmentos con configuración NC en esos mismos niveles la pérdida de masa estimada fue de 5 y 20 mg, entre cinco y veinte veces superior. Estos datos reiteran la influencia que tuvieron las corrientes de macrocelda sobre las regiones que actuaron como cátodos durante el período de exposición, aumentando su protección.

Para el caso de los segmentos situados en los niveles 1 a 7 la pérdida de masa fue prácticamente nula en todos los casos. La

pérdida de humedad en estas regiones, y la ausencia de un agente agresivo que genere la despasivación del metal, favorecieron que sobre estos tramos no se desarrollaran procesos de corrosión y, por tanto, una pérdida de masa apreciable (menor a 1 mg).

5.4.4. Inspección visual de las armaduras

Al finalizar el proceso de monitorización, las armaduras de los distintos pilares se inspeccionaron visualmente. Para ello, tras dejar secar los pilares en condiciones de laboratorio durante 24 horas ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 65% H.R.) se realizó una retirada del recubrimiento en los distintos niveles. En primer lugar, se marcó la zona de intervención con una radial de corte con disco de piedra. Posteriormente, y con la ayuda de un martillo picador (modelo Makita HM0871C), se descubrieron las armaduras. En la Figura 5.25 se recogen algunas imágenes de este proceso. En esta misma figura se presenta también el estado de las armaduras antes de su limpieza (cepillado mecánico y dos ciclos de inmersión de 10 minutos en una disolución $0,1\text{M H}_3\text{PO}_4$).

La inspección visual de las armaduras de los distintos pilares permitió apreciar las diferencias ya señaladas a través de los resultados obtenidos durante el periodo de monitorización. Las armaduras de los pilares con una configuración C (segmentos conectados y participando de los procesos de macrocelda) mostraron pequeños daños por picaduras en los niveles 11 y 12. En cambio, en esos mismos niveles y para el pilar 4 (configuración NC-sin participación de los procesos de macrocelda) los daños fueron mínimos y prácticamente inapreciables. Estos datos coinciden con los resultados presentados previamente a lo largo del Apartado 5.4.3. Únicamente en el nivel 10 del pilar 4 se pudieron apreciar pequeños indicios de la formación de picadura. Este daño no fue detectado en los armados del pilar con configuración C. Por otro lado, la inspección visual realizada sobre las armaduras de los niveles superiores no reveló daños significativos en ningún caso. En

los niveles 1-7 concuerda con el estado de pasivación detectado a través del proceso de monitorización.

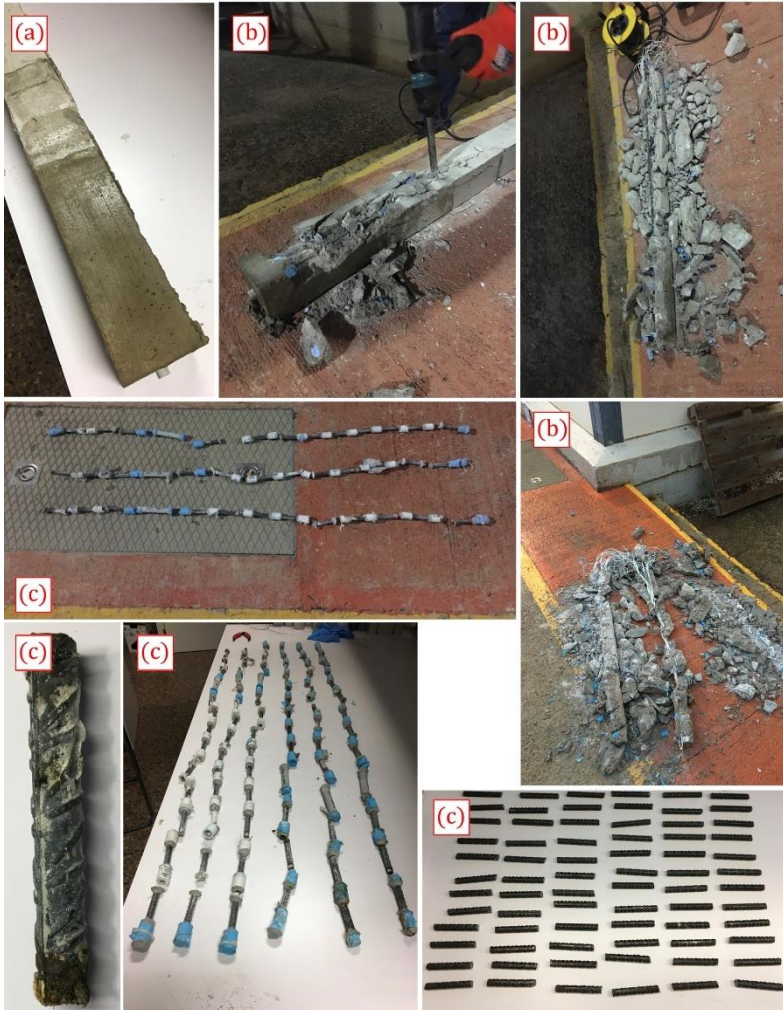


Figura 5.25- Inspección realizada sobre los pilares: [a] inspección visual de la pieza, ausencia de manchas de óxido en superficie; [b] proceso de retirada del recubrimiento en los pilares y [c] estado de las armaduras y análisis visual. Elaboración propia.

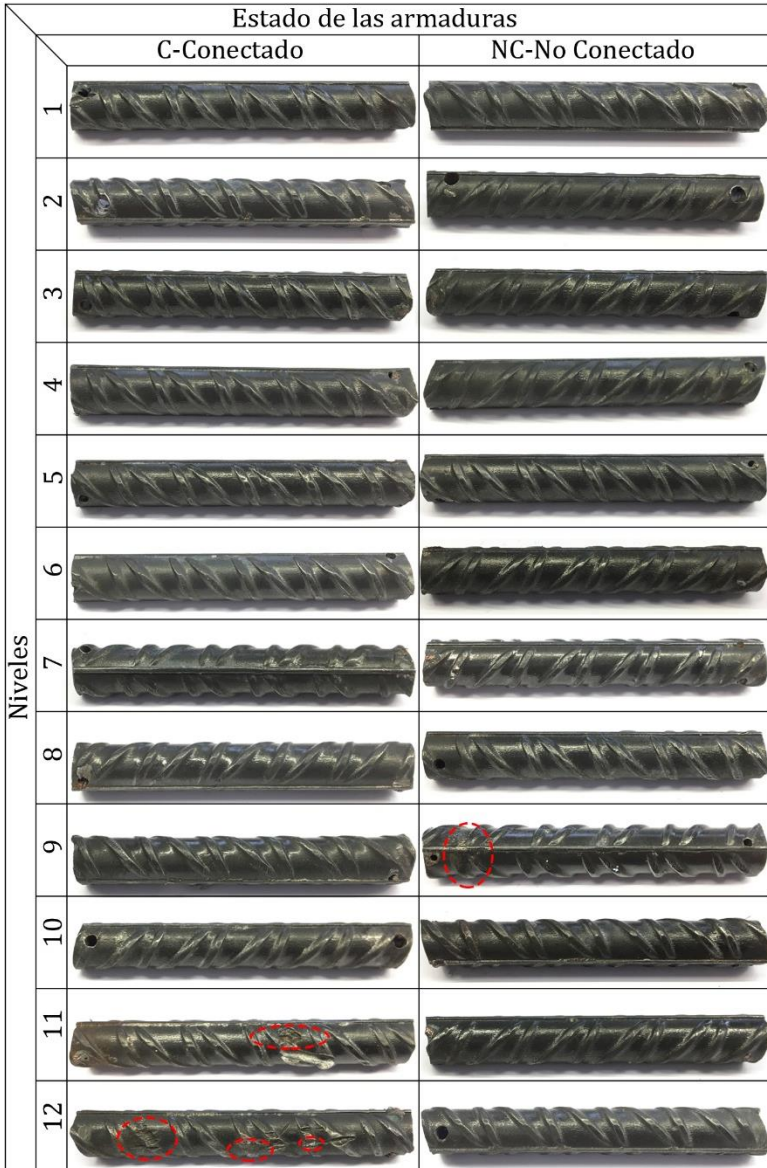


Figura 5. 26- Estado de algunas de las armaduras en función del nivel y configuración durante el periodo de exposición. Elaboración propia.

5.4.5. Conclusiones

Tras más de un año de monitorización de 4 pilares parcialmente sumergidos en agua de mar se pudo comprobar la influencia de los procesos de macrocelda en las armaduras y la importancia de ser tenidos en cuenta en los procesos de monitorización de la corrosión.

En todos los casos en los que las armaduras fueron configuradas para participar de los procesos de macrocelda se pudo apreciar como las regiones sumergidas (niveles 11 y 12) actuaron anódicamente en un sistema en el que las barras situadas justo por encima del nivel de agua (niveles 8 y 9) participaron catódicamente recibiendo electrones de la región sumergida y aumentando así su nivel de protección. Las armaduras del nivel 10, sumergidas pero próximas a la lámina de agua mostraron un comportamiento más incierto, participando de los procesos de macrocelda originados como cátodo. Este hecho se debe posiblemente a la variación durante el periodo de exposición del nivel de agua y el incremento de la disponibilidad de oxígeno en esta región. Los niveles 1 a 7 no participaron en los procesos de macrocelda debido a su distancia con las regiones anódicas y la mayor resistencia eléctrica del hormigón.

Esta configuración de macrocelda originó un aumento del daño en las regiones que participaron anódicamente en el proceso, mientras que las regiones catódicas aumentaron su protección, manteniendo la pasividad durante el periodo de estudio (niveles 8 y 9).

Los resultados obtenidos se diferencian claramente de los alcanzados en las armaduras que no participaron de los procesos de macrocelda durante el periodo de exposición (pilar 4). El daño por corrosión en los niveles sumergidos fue mucho menor (más de un orden de magnitud menos) mientras que en los niveles 8 y 9 se alcanzó la despasivación del metal, con valores de densidad de corrosión entre 0,2 y 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los segmentos de esos niveles que participaron de las macroceldas catódicamente no alcanzaron a superar los 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Estos datos se corroboraron con el estudio de la carga transferida durante todo el proceso de monitorización y el análisis la pérdida de masa de las armaduras situadas en cada nivel al finalizar el plan experimental.

Por último, se retiró el recubrimiento de las armaduras y se realizó una inspección visual de las barras. Este proceso permitió certificar los resultados obtenidos durante el periodo de monitorización. Las armaduras que participaron anódicamente en la macrocelda aumentaron de manera significativa su daño y se pudieron apreciar picaduras en los segmentos de los niveles 11 y 12 (pilares C). Por otro lado, las armaduras de los niveles superiores en estos mismos pilares (y que participaron catódicamente de los procesos de macrocelda originados) vieron aumentada su protección, lo que justifica la ausencia de cualquier daño superficial como consecuencia de la aparición de picaduras. Aquellas armaduras sin participación de las macroceldas (pilar 4) no mostraron daños significativos en ningún nivel. Únicamente se detectaron de manera puntual en dos segmentos de los niveles 8 y 9 indicios del inicio de la formación de picaduras, lo que corresponde con los resultados obtenidos de seguimiento del proceso (valores de corrosión entre 0,2 y 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Estos datos revelan la importancia de las corrientes de macrocelda en las estructuras de hormigón armado parcialmente sumergidas. Los resultados alcanzados también permitieron demostrar la importancia de emplear sensores embebidos que participen de los procesos de macrocelda y, además, los tengan en consideración durante las medidas, tal y como propone el sistema PSV-CA+INESSCOM-2.0. Este hecho permitirá obtener con los sensores propuestos resultados representativos y precisos del estado real de las armaduras situadas en un entorno próximo.

5.5. Monitorización de la corrosión en una losa de hormigón armado

El segundo caso de estudio centrado en analizar la necesidad de considerar los procesos de macrocelda en los sistemas de monitorización de la corrosión y, demostrar la idoneidad del sistema propuesto [PSV-CA+INESSCOM-2.0], se llevó a cabo sobre una losa de hormigón armado que fue parcialmente contaminada con cloruros durante su fabricación.

5.5.1. Materiales y métodos

La geometría y el armado de la pieza fabricada se describen en la Figura 5.27. Se trata de una losa de hormigón armado, de dimensiones 1400x800x90 mm. Esta pieza fue dividida en dos regiones:

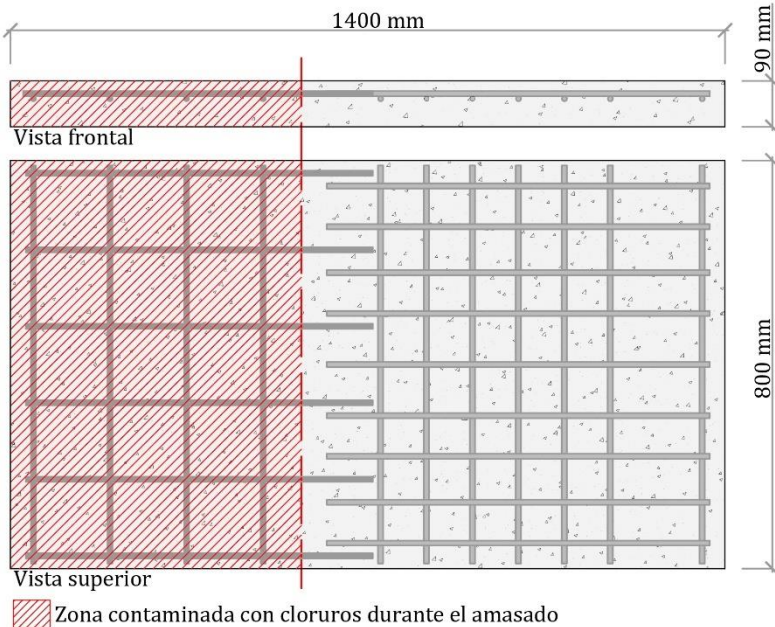


Figura 5. 27- Geometría de la losa de hormigón armado fabricada. Elaboración propia.

- una de las zonas fue fabricada empleando el hormigón C30, descrito y analizado en el Capítulo 2. Se trata de un hormigón con una relación agua/cemento de 0,6, para el que se utilizó un cemento CEM II/B-L 32,5 N y que alcanzó una resistencia a los 28 días de 30 MPa;
- la segunda zona de la losa fue contaminada parcialmente con cloruros durante su fabricación. Para su hormigonado se utilizó el mismo hormigón (C30), pero durante el amasado se introdujo en la mezcla un contenido de cloruros equivalente a un 3% respecto al peso de cemento.

5.5.1.1. Fabricación de sensores

En la losa se embebieron un total de 32 sensores como los que se describen en la Figura 5.28.

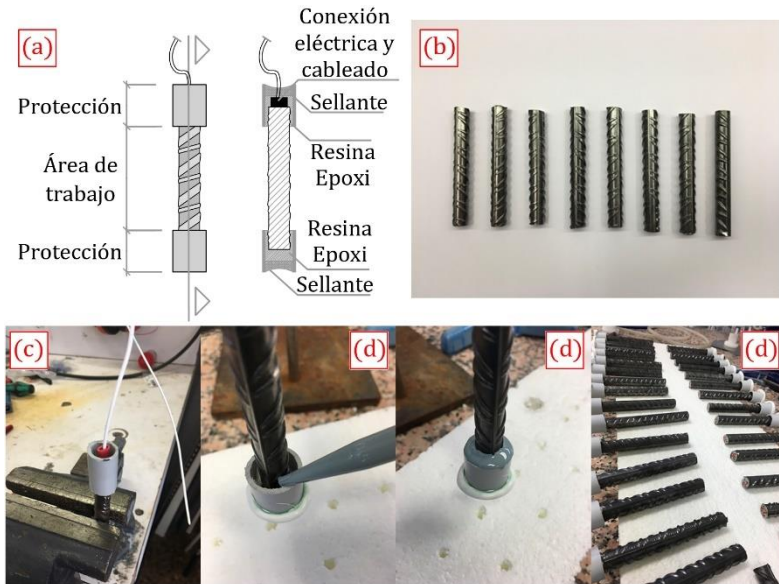


Figura 5. 28- Esquema de [a] modelo de sensor empleado y [b-d] proceso de fabricación. Elaboración propia.

Se trata de segmentos de armadura B500SD de $\varnothing 10$ mm y de longitud 90 mm que fueron parcialmente protegidos con un encamisado de PVC relleno de resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹ y masilla sellante (Sikaflex®-111)⁴⁵¹. En uno de los extremos de cada sensor se realizó una conexión eléctrica mediante mecanizado que quedó protegida con dicho encamisado (Figura 5.28c).

5.5.1.2. Fabricación del armado

Para cada una de las regiones se preparó un armado con acero B500SD de $\varnothing 10$ mm como el que se describe en las Figuras 5.29a y 5.29b.

El objetivo por el que se definieron dos regiones distintas en la losa fue para generar diferentes condiciones en el armado y, por tanto, favorecer la aparición de macroceldas. Como se puede apreciar en la Figura 5.29, se utilizaron distintos anchos de malla en cada región para originar también la existencia de una mayor ratio cátodo-ánodo y favorecer así el aumento de la intensidad de los procesos de macrocelda que se desarrollen. En la región anódica (contaminada con cloruros) se utilizó un ancho de malla de 150 mm, lo que generó una superficie de armadura total de 2392 cm². El ancho de malla de la región catódica fue de 90 mm, lo que permitió alcanzar una superficie de armadura de 3975 cm² (relación cátodo/ánodo ~1,7).

Sobre cada una de las mallas fabricadas se realizó una conexión eléctrica en la zona próxima al solape de ambos armados, para permitir mantenerlas conectadas eléctricamente o aislarlas, y poder así realizar medidas puntuales. Además, en los extremos de cada armado y próximos a la zona donde se sitúan los sensores se realizaron dos conexiones más por pieza y, de este modo, poder conectarlos o desconectarlos del armado general. Estas conexiones se realizaron, tal y como se muestra en la Figura 5.29, a partir de un encamisado fabricado mediante impresión 3D. Este sistema permite albergar la conexión eléctrica y protegerla gracias al sellado con resina epoxi (Sikaguard®-62)⁴³⁹ y masilla sellante (Sikaflex®-111)⁴⁵¹.

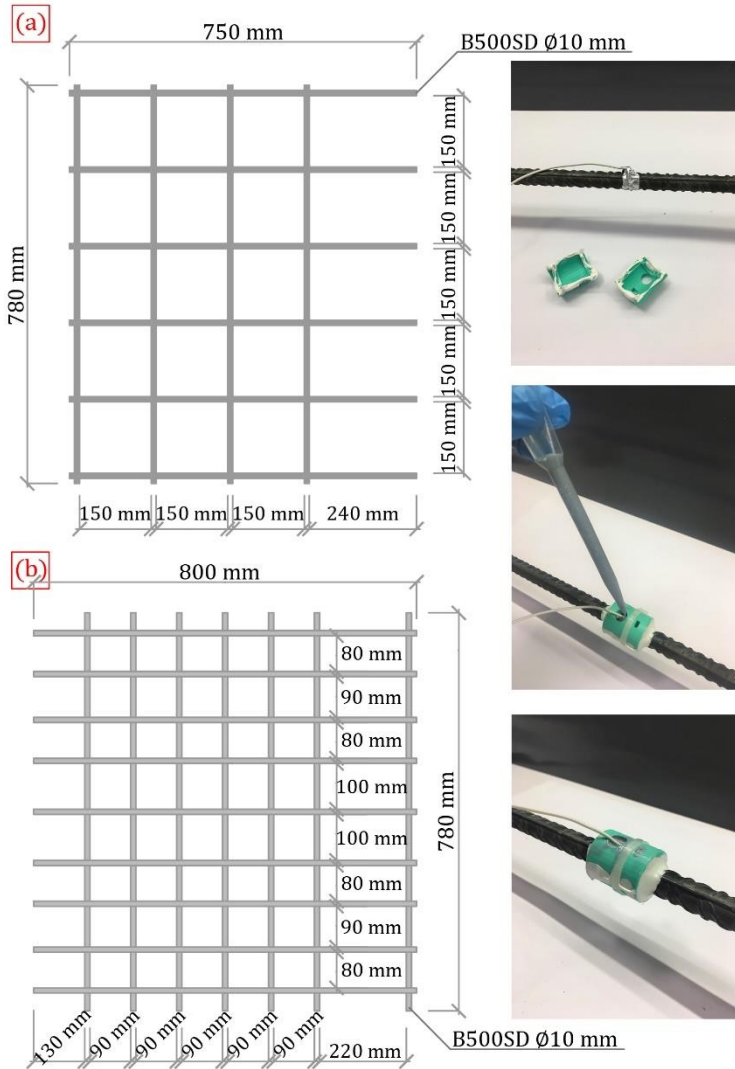


Figura 5. 29- Armado de la losa: (a) la zona contaminada con cloruros durante el amasado y (b) la zona libre de cloruros. Imágenes del proceso de montaje de la conexión eléctrica. Elaboración propia.

5.5.1.3. Disposición del armado y los sensores

La disposición del armado y de los sensores embebidos en la losa se define en la Figura 5.30. Esta figura muestra como las armaduras de cada zona no están en contacto, generando así dos armados eléctricamente independientes. Además, también se han representado mediante código de colores los sensores implementados y su configuración. En color verde se han representado los sensores que permanecieron aislados eléctricamente del conjunto del armado durante el periodo de monitorización realizado [NC]. Por otro lado, en color azul se han grafiado los sensores que fueron conectados a la malla para hacerles partícipes de los procesos de macrocelda [C].

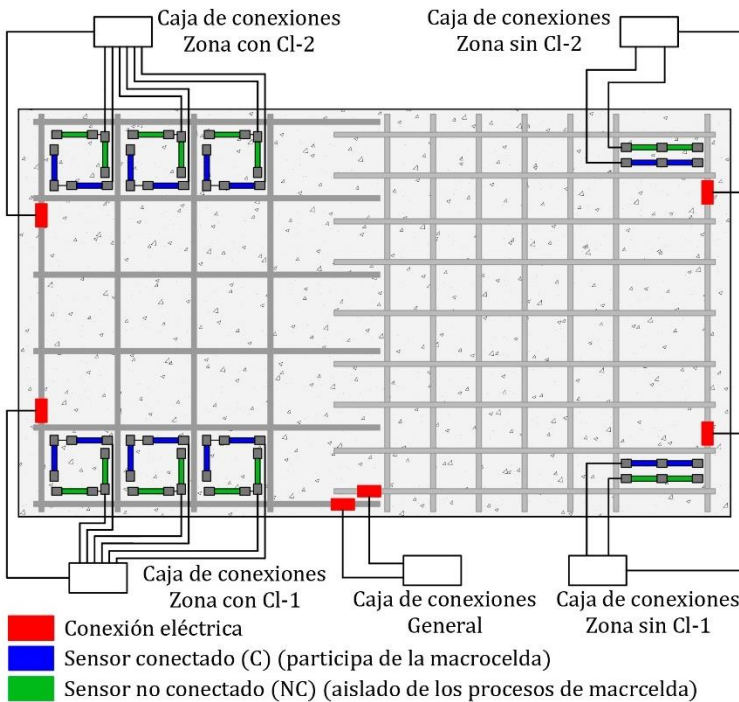


Figura 5. 30- Esquema de situación de los sensores, el armado general y las conexiones eléctricas. Elaboración propia.

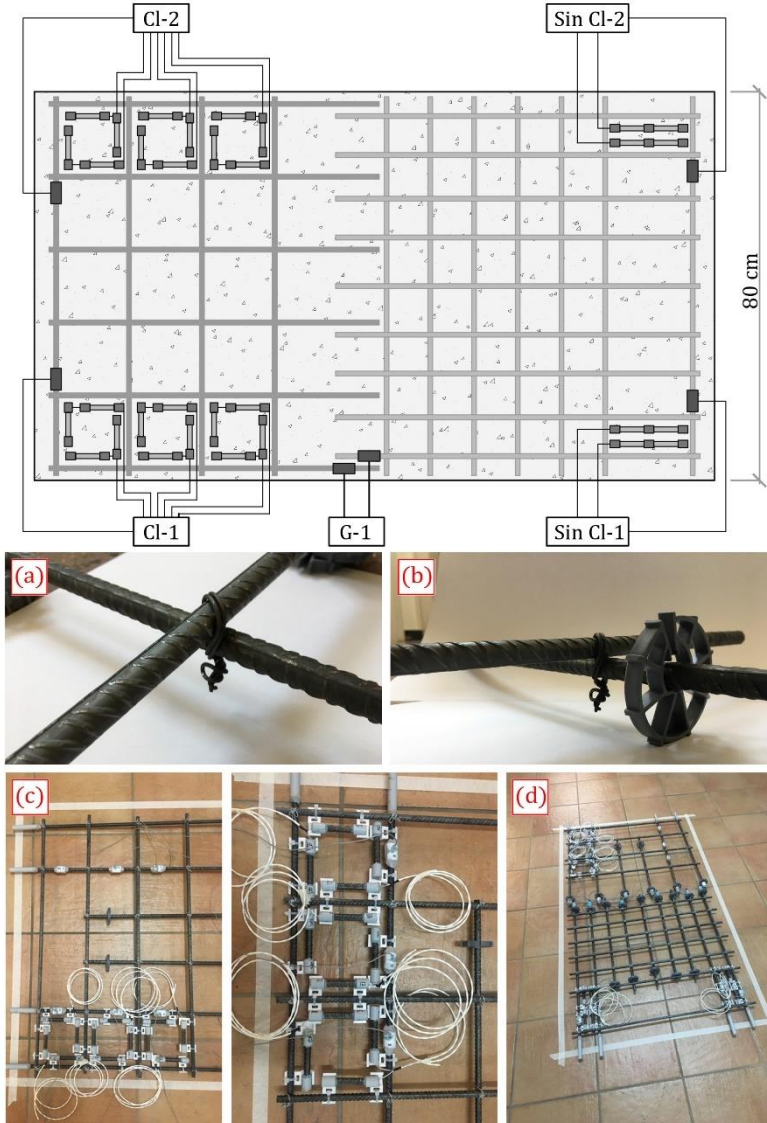


Figura 5. 31- Geometría final de la losa. Proceso de preparación y montaje: (a y b) detalles de atado y separadores. (c) montaje y zona de sensores y (d) armado general. Elaboración propia.

Los sensores fueron fijados al mallazo empleando soportes 3D (Figura 5.31c). Las posibilidades que ofrecen las herramientas de impresión en 3D permitieron diseñar y fabricar diferentes soportes ya que el espacio para alojar los sensores era diferente en cada caso. El recubrimiento tanto de los sensores como del armado general fue de 2 cm. Para ello, durante la preparación de la ferralla se utilizaron separadores tipo roseta (Figura 5.31b).

Además, todas las conexiones (tanto a sensores, como a mallazos) incluyeron cableado con la suficiente longitud para alcanzar las cajas de conexión exteriores y ser manipulados desde ellas durante el periodo de seguimiento.

5.5.1.4. Hormigonado

El proceso de hormigonado de la losa se dividió en dos fases: en primer lugar, se hormigonó la región contaminada con cloruros y, posteriormente, se hormigonó el resto de la pieza en un segundo amasado.

Como ya se adelantó anteriormente, para la fabricación de la losa se utilizó el hormigón C30, presentado y analizado en el Capítulo 2 de este trabajo. La primera amasada incluyó un contenido de cloruros del 3% respecto al peso de cemento. En la Figura 5.32 se pueden apreciar algunas imágenes del proceso de fabricación, amasado y vertido de la primera zona de la losa.

El hormigonado de la segunda parte (sin cloruros) se realizó 3 horas después de finalizar el primer vertido (Figura 5.33). Durante el proceso de vibrado y compactación se puso especial atención a la zona de encuentro entre ambas amasadas. Este hecho permitiría que durante el periodo de exposición no se interrumpiera la circulación iónica entre ambos hormigones.

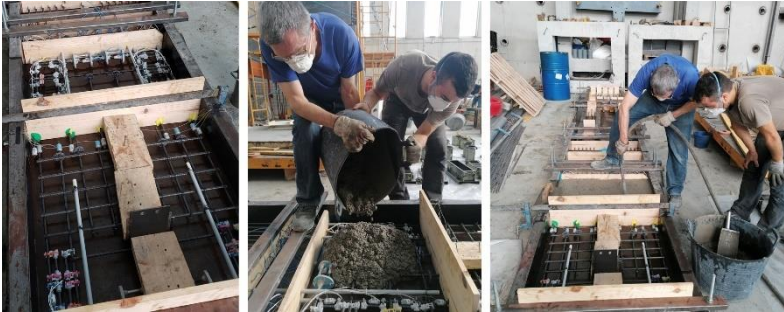


Figura 5. 32- Amasado de la zona de la losa contaminada parcialmente con cloruros. Elaboración propia.



Figura 5. 33- Amasado de la zona libre de cloruros. Elaboración propia.

Al finalizar el segundo hormigonado la losa fue protegida con telas plásticas para evitar la pérdida excesiva de humedad. Durante las primeras 48 horas la losa se mantuvo en su encofrado y en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 60-65% H.R.). Tras esta

primera etapa, la pieza fue desmoldada y almacenada en cámara de curado ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ y $\text{H.R.}>90\%$) hasta la edad de 28 días.

Al finalizar el periodo de curado, la losa fue sometida a un proceso de monitorización de la corrosión, llevado a cabo sobre los sensores embebidos. Este seguimiento del fenómeno electroquímico se detalla en el siguiente apartado.

5.5.1.5. Método de exposición y monitorización

El periodo de exposición y monitorización de la corrosión de los sensores embebidos en la losa se dividió en dos etapas:

- **Etapa 1: monitorización en condiciones normales**

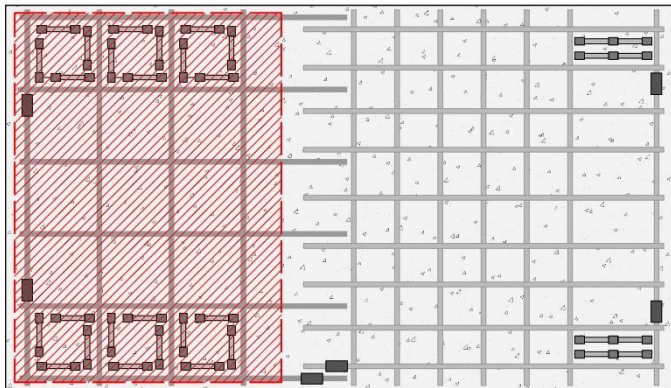
Durante los primeros 160 días se realizó un seguimiento de la corrosión de los sensores (intensidad de corriente de macrocelda e intensidad de corrosión local). A lo largo de este periodo la pieza fue humedecida superficialmente cada día y protegida con telas plásticas, para poder así mantener un contenido alto de humedad [Figura 5.34].



Figura 5. 34- Humectación de la losa para monitorización. Etapa 1. Elaboración propia.

- **Etapa 2: monitorización con depósito**

Transcurridos 160 días desde el inicio del periodo de seguimiento, se colocó un depósito con una disolución **0,5M NaCl** sobre la región contaminada con cloruros (Figura 5.35). El sellado de la junta entre el depósito y la superficie de hormigón se realizó con la masilla sellante Sikaflex®-111⁴⁵¹. Este depósito, de 20 cm de altura, se preparó con la finalidad de incrementar la agresividad en la zona ya contaminada inicialmente con cloruros. Además, permitió incrementar el nivel de humedad de dicha región, favoreciendo los procesos de oxidación. Una vez instalado el depósito, se continuó la monitorización hasta alcanzar los 320 días.



Vista superior

 Zona de instalación del depósito



Figura 5. 35- Instalación del depósito. Etapa 2. Elaboración propia.

5.5.2. Medidas

Durante las dos etapas definidas en el apartado anterior se realizó un seguimiento de la corrosión simulando el método de medida llevado a cabo por el sistema de monitorización propuesto PSV-CA+INESSCOM-2.0, en este caso, con una frecuencia semanal.

- Medida 1; intensidad de macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$)

La primera de las medidas que se realizó fue el análisis de las corrientes de macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$) de los sensores (C), cuyo estado natural era conectado a la armadura y participando de los procesos de macropar originados en su entorno. Esta medida se realizó con un amperímetro de resistencia casi nula (ZRA) modelo Keithley 2000 Tektronix (Figura 5.36). El valor considerado en estas mediciones fue el obtenido a los dos minutos del inicio de la medida, una vez la señal registrada presentaba una respuesta estable. El valor resultante fue normalizado por el área superficial del sensor (15.71 cm^2) ($i_{CORR,MACRO}$).

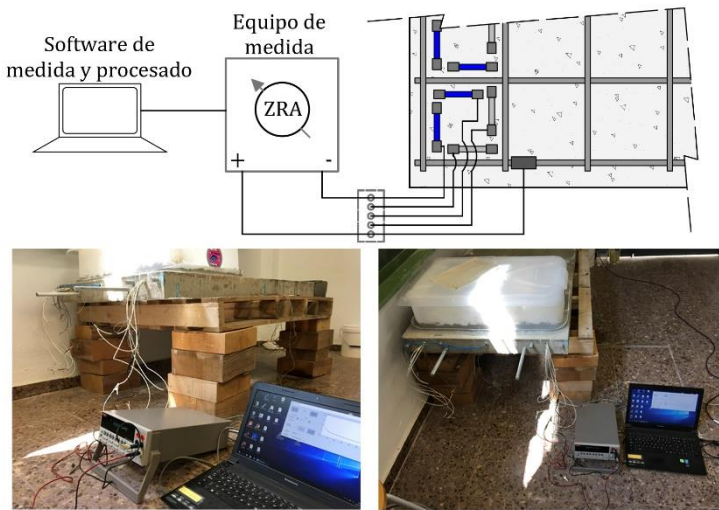


Figura 5. 36- Medida de la intensidad de corriente de macrocelda. Elaboración propia.

Para los sensores cuyo estado normal era desconectados de la armadura (NC) se consideró que su participación de los procesos de macrocelda fue nula.

- **Medida 2; intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$)**

Al finalizar la medida de la intensidad de macrocelda, todos los sensores fueron aislados del armado para llevar a cabo la medida de la intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$) del mismo modo que lo haría el sistema de monitorización PSV-CA+INSSCOM-2.0. En este caso se utilizó el método PSV original, técnica que se aplicó con un equipo de medida portátil y que incluye los microprocesadores desarrollados en el Laboratorio de Electroquímica de la ETSIE-UPV. No se utilizó el método PSV-CA propuesto en el Capítulo 3 ya que al inicio del plan experimental todavía se encontraba en fase de desarrollo y validación. La configuración de la celda de medida empleada fue a 2 electrodos, tal y como se muestra en la Figura 5.37. Como electrodo auxiliar y pseudoreferencia se utilizó el armado de la losa, y como electrodo de trabajo cada uno de los sensores analizados (C y NC).

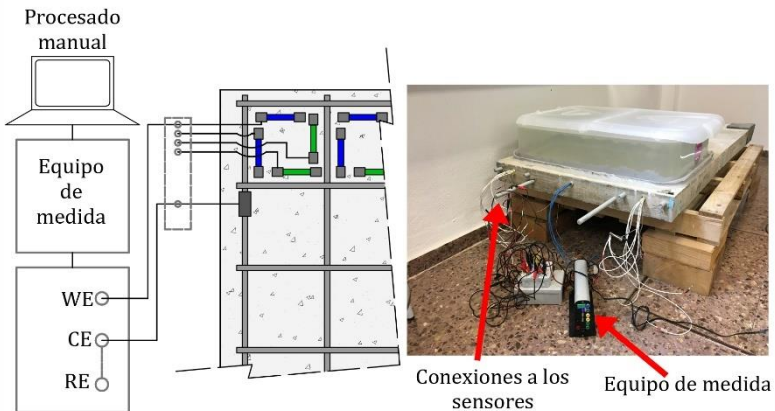


Figura 5. 37- Medida de la intensidad de corriente de corrosión de los sensores embebidos. Elaboración propia.

5.5.3. Resultados

- Intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$)

En la Figura 5.38 se muestran los valores promedio obtenidos durante el proceso de monitorización de la densidad de corrosión local en ambas etapas de exposición. Los resultados se presentan agrupados según la posición de los sensores [zona contaminada con cloruros o no contaminada] y su configuración eléctrica [conectados (C) o no conectados (NC) al armado]. Además, en el gráfico de la Figura 5.38 se ha señalado el umbral de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, considerado en la recomendación Rilem TC-154 EMC⁴⁸⁶ como valor para estimar que la corrosión sobre una armadura ya no es despreciable.

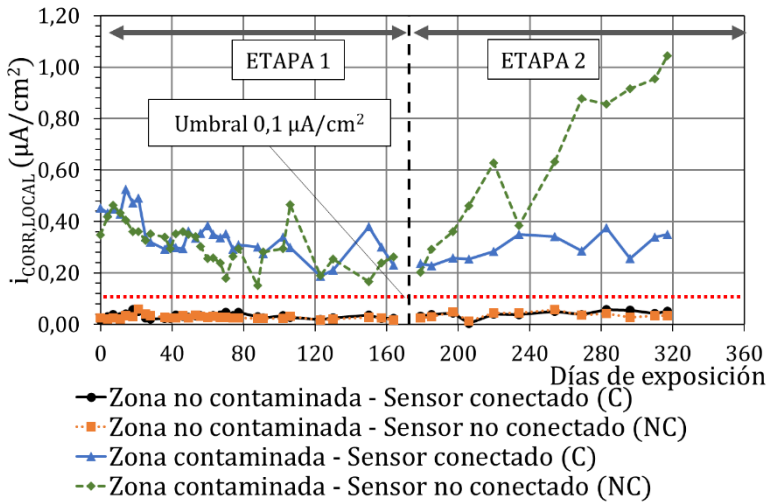


Figura 5. 38- Medida de la intensidad de corriente de corrosión de los sensores embebidos. Elaboración propia.

Además, en el Anexo 3 se incluyen las gráficas de otros parámetros obtenidos durante el periodo de monitorización, como el potencial de corrosión (E_{CORR}), la resistencia óhmica (R_s) o la resistencia a la polarización (R_p).

Como se puede apreciar en la Figura 5.38, existe una gran diferencia entre los sensores de ambas zonas. Los sensores ubicados en la región libre de cloruros mostraron valores de densidad de corrosión por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante todo el periodo de análisis. Debido a los bajos niveles de corrosión obtenidos no fue posible establecer diferencias claras entre los sensores de esta región con configuración C y NC, ya que su valor promedio de intensidad de corrosión local en la última fase de seguimiento (medidas de las últimas tres semanas) fue de $0,043$ y $0,035 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente. Todos estos datos demuestran el estado de pasividad que mantuvieron las armaduras de estas zonas durante el proceso de estudio.

Sin embargo, los sensores ubicados en la zona contaminada con cloruros durante el hormigonado, y que posteriormente fue afectada por más cloruros gracias a la instalación del depósito, mostraron un comportamiento totalmente diferente. Durante la primera etapa de exposición, tanto los sensores C como NC presentaron valores de entre $0,3$ y $0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que denota una corrosión baja-moderada de acuerdo con las recomendaciones Rilem TC-154 EMC⁴⁸⁶. Estos valores obtenidos durante los primeros 20 días mostraron una tendencia descendente en los siguientes meses de estudio (hasta alcanzar valores en torno a los $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Durante esta etapa no fue posible establecer diferencias entre los sensores de ambas configuraciones eléctricas (C y NC). En cambio, durante la segunda etapa de monitorización, esta tendencia cambió. Los sensores C, que participaban de la macrocelda, mantuvieron el mismo nivel de corrosión con el que finalizaron la Etapa 1 ($0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), aunque con una ligera tendencia ascendente, pero sin alcanzar en ningún momento valores por encima de $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Los sensores NC, que se mantuvieron aislados de los procesos de macrocelda, mostraron un aumento significativo de la corrosión hasta alcanzar valores por encima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que corresponde a una corrosión alta⁴⁸⁶. Estos valores son más de tres veces superiores a los registrados en los sensores C situados en la misma zona, pero que participaban de

la macrocelda. Al contrario que los resultados obtenidos en el caso práctico presentado en el Capítulo 4 (ver Apartado 4.5), en este estudio los procesos de macrocelda demostraron reducir significativamente (un 66%) los procesos de corrosión propia de los sensores. Esta situación se asemeja a la observada en las regiones catódicas descritas en el caso práctico de seguimiento de la corrosión en los pilares parcialmente sumergidos.

Para poder extraer conclusiones claras sobre la diferencia entre ambas configuraciones (C y NC), se debe continuar el análisis de los sensores, en este caso, con las corrientes de macrocelda.

- Intensidad de corrosión por macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$)

En la Figura 5.39 se presentan los valores promedio obtenidos del seguimiento de la densidad de corrosión por macrocelda en los sensores C, agrupados según su localización, bien en la zona contaminada con cloruros o en la zona libre de cloruros.

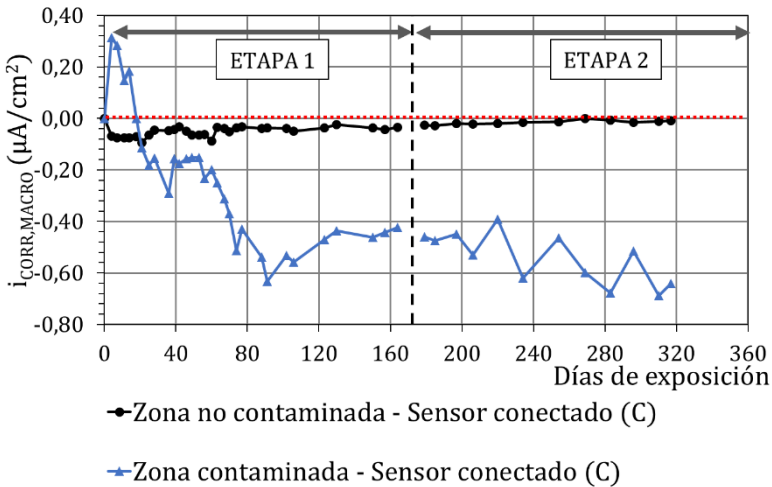


Figura 5. 39- Medida de la intensidad de corriente de corrosión por macrocelda de los sensores embebidos. Elaboración propia.

Como se puede apreciar, los sensores C de la zona no contaminada con cloruros mantuvieron unos niveles de corrosión por macrocelda prácticamente nulos (valor promedio de $-0,041 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). El signo negativo de estas corrientes hace referencia a la participación de los sensores de esta zona como cátodos en los procesos de macrocelda que se producen en la losa. Este dato demuestra que el armado de la zona no contaminada con cloruros actuó como cátodo en el proceso de macrocelda de la losa, tal y como se planteó desde un inicio, pero con un valor prácticamente nulo.

Sin embargo, los sensores C de la zona contaminada mostraron un comportamiento completamente distinto y que varió con el paso de los días de exposición. Durante los primeros 20 días de seguimiento de la intensidad de corriente por macrocelda se obtuvieron valores en torno a $0,2$ y $0,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estos resultados evidenciaron el comportamiento anódico de los sensores y, por tanto, del armado de la región contaminada con cloruros durante el amasado. Sin embargo, esta tendencia cambió a partir de la tercera semana de monitorización. El valor promedio de los sensores C de la zona contaminada con cloruros descendió hasta alcanzar valores comprendidos entre $-0,4$ y $-0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El cambio de signo indicó que el comportamiento de los sensores varió y adquirieron un carácter catódico, pese a encontrarse en un entorno agresivo (cloruros). Esta tendencia continuó durante la segunda etapa, donde se alcanzaron valores de $-0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

El carácter catódico que evidenciaron los resultados obtenidos en los sensores de la zona contaminada con cloruros indicó que dentro de dicha región existían zonas del armado con un carácter mucho más anódico que los propios sensores, condicionando el comportamiento de estos, tal y como se señaló anteriormente.

Esta afirmación se pudo demostrar gracias a un estudio más en profundidad de las corrientes de macrocelda que se produjeron en la losa. En la descripción de la configuración eléctrica de la losa ya se enunció que previamente al hormigonado se prepararon dos conexiones eléctricas al armado general para permitir conectarlos y

aislarlos a voluntad. Esta conexión se mantuvo cerrada durante todo el periodo de exposición, por lo que todo el armado de la losa se encontraba conectado eléctricamente. Puntualmente se midió la corriente entre el armado de la zona con cloruros (junto con los sensores) y el armado de la zona no contaminada (junto con los sensores). La intensidad de corriente de macrocelda obtenida entre ambos armados se mantuvo constante todo el periodo de monitorización, con valores entre 250 y 450 μA . Estos datos reiteran el hecho que las armaduras de la zona contaminada con cloruros se comportaron como región anódica en la macrocelda, pero con un carácter insignificante (entre 0,06 y 0,11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, valor obtenido al dividirlo entre la superficie de armado que participa anódicamente en la macrocelda). Debido a esto, y a raíz de los resultados presentados en la Figura 5.39, se planteó la hipótesis de la existencia de regiones anódicas concretas que favorecían que los sensores con configuración C en la zona contaminada con cloruros actuaran como cátodos a pesar de estar situados en una zona contaminada con cloruros.

Para demostrar todo ello se realizó un análisis más detallado de las corrientes de macrocelda de los sensores de la zona contaminada con cloruros. Los valores que se presentan en la Figura 5.39 fueron obtenidos analizando la corriente cuando los armados de las dos zonas de la losa se encontraban conectados, por lo que cada medida representa la macrocelda entre el sensor analizado y el armado de toda la losa. Puntualmente, se midió también la corriente de macrocelda entre los sensores de la zona contaminada con cloruros y el armado únicamente de dicha zona, es decir, con los armados de las zonas desconectadas. En la Figura 5.40 se muestra una comparativa del valor promedio de ambas lecturas para varios sensores de esta zona durante el último mes de monitorización.

Los datos obtenidos mostraron como la intensidad de corriente por macrocelda aumentó entre un 30% y 50% cuando únicamente participaba en la macrocelda el armado de la zona contaminada. Estos datos reflejan que en la primera de las medidas (considerando

los dos armados generales] existen zonas anódicas (y que no son los sensores, tal y como se demostró en la Figura 5.39) que ceden electrones, tanto al armado de la zona libre de cloruros como a los propios sensores. Sin embargo, en la segunda medida, como la demanda de electrones del armado de la zona no contaminada no participa (armados generales desconectados), las regiones con mayor carácter anódico existentes son capaces de ceder una mayor cantidad de electrones a las regiones catódicas de la zona contaminada con cloruros, en este caso, donde se incluyen los sensores.

Por tanto, se puede afirmar que en la zona contaminada con cloruros existen zonas con un mayor potencial de sufrir más daños por corrosión que los propios sensores embebidos.

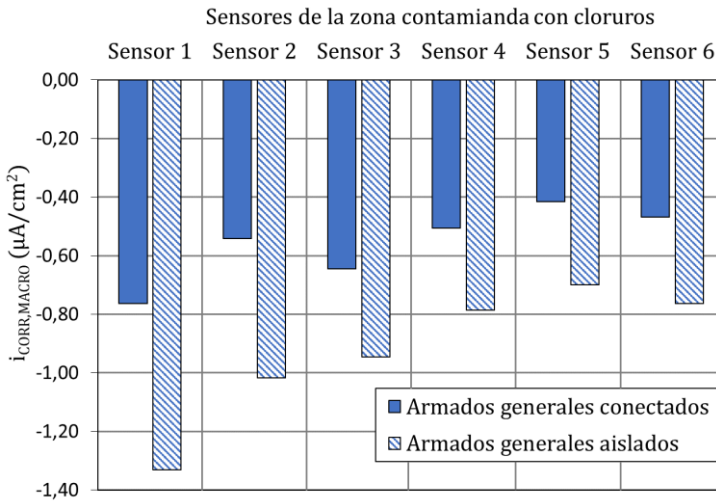


Figura 5. 40- Análisis de la intensidad de corriente de macrocelda en diferentes sensores. Elaboración propia.

La única forma de identificar estos puntos con mayor corrosión es a través de catas, que se presentarán más adelante. Sin embargo, antes de continuar se deben mostrar los valores obtenidos de la corrosión total (i_{CORR}) de los sensores analizados.

- Intensidad de corrosión total (I_{CORR})

En la Figura 5.41 se muestran los resultados de la densidad promedio de corrosión total (i_{CORR}) de los sensores embebidos durante las dos etapas de exposición. Estos resultados se presentan agrupados según la configuración del sensor (C y NC) y su localización [zona contaminada con cloruros o sin contaminar]. En el gráfico de la Figura 5.41 también se ha señalado el umbral de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ considerado en la recomendación Rilem TC-154 EMC⁴⁸⁶ como valor para estimar que la corrosión de una armadura ya no es despreciable.

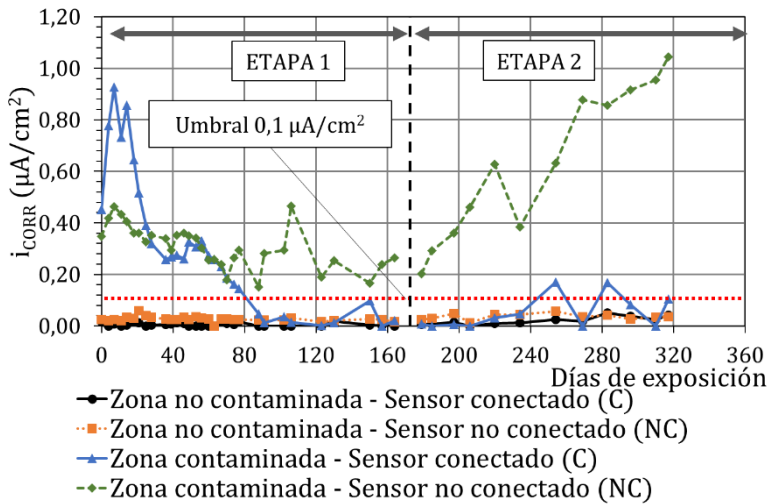


Figura 5. 41- Medida de la intensidad de corrosión total de los sensores embebidos. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos permitieron demostrar que los sensores ubicados en la zona sin contaminar mantuvieron constantemente valores por debajo de los $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, fruto de la ausencia de un agente agresivo que variara su estado inicial de pasividad. Como ya se indicó a raíz de los resultados obtenidos para la densidad de corrosión local ($i_{CORR,LOCAL}$), no fue posible apreciar diferencias

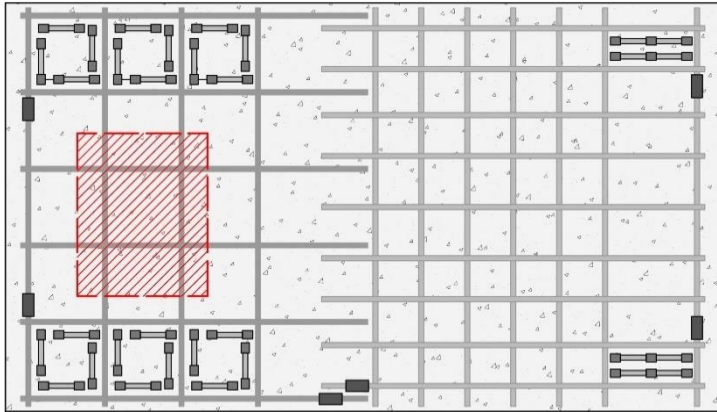
claras entre sensores conectados y no conectados debido al nivel de corrosión despreciable obtenido.

Los sensores C y NC de la zona contaminada con cloruros sí que mostraron un comportamiento totalmente distinto entre ellos. Como se indicó anteriormente, durante los primeros 20 días, y fruto sobre todo de los procesos de macrocelda originados en este periodo, los sensores C alcanzaron valores de casi $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que denota una corrosión moderada, casi alta⁴⁸⁶. Sin embargo, la tendencia de la densidad de corrosión de estos sensores fue descendente. Además, debido al comportamiento catódico en la macrocelda que adquirieron estos sensores a partir de la tercera semana de ensayo, se favoreció la reducción progresiva de la densidad de corrosión hasta situarse al mismo nivel que los sensores ubicados en la zona libre de cloruros, con valores por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta tendencia no varió incluso con la instalación del depósito en la segunda etapa de monitorización (se alcanzaron valores de $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ máximo). Por otro lado, los sensores NC de la zona contaminada con cloruros no se vieron afectados por los procesos de macrocelda. Este hecho permitió que los niveles de corrosión observados se mantuvieran entre $0,2$ y $0,4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante la Etapa 1 y aumentaran progresivamente durante la Etapa 2 debido al incremento de cloruros y humedad en dicha zona. Al finalizar el periodo de monitorización, la velocidad de corrosión de estos sensores era más de 10 veces superior a la de los sensores en la misma zona, pero con participación de los procesos de macrocelda.

5.5.4. Inspección de las armaduras

Al finalizar el periodo de seguimiento de la corrosión, y con la finalidad de demostrar la existencia de regiones con más daños por corrosión que los propios sensores, se realizó una inspección visual de las armaduras. Para ello se efectuó una cata en la zona definida en la Figura 5.42 y, posteriormente, se realizó un cepillado con medios no invasivos para eliminar los restos de hormigón adheridos

a la armadura y la capa de óxidos existente. En la Figura 5.43 se recogen algunas imágenes de este proceso.



Vista superior


 **Ámbito de la intervención**

Figura 5. 42- Ámbito de la intervención. Elaboración propia.

En la Figura 5.44 se pueden apreciar algunas imágenes del estado de las armaduras. Esta inspección visual permitió detectar que las zonas con mayor corrosión estaban situadas en las intersecciones de las barras, así como en los puntos donde se encontraban las rosetas utilizadas como separadores. En algunas de estas zonas se pudieron apreciar picaduras significativas. Sin embargo, los tramos centrales de la retícula del armado no mostraron daños.

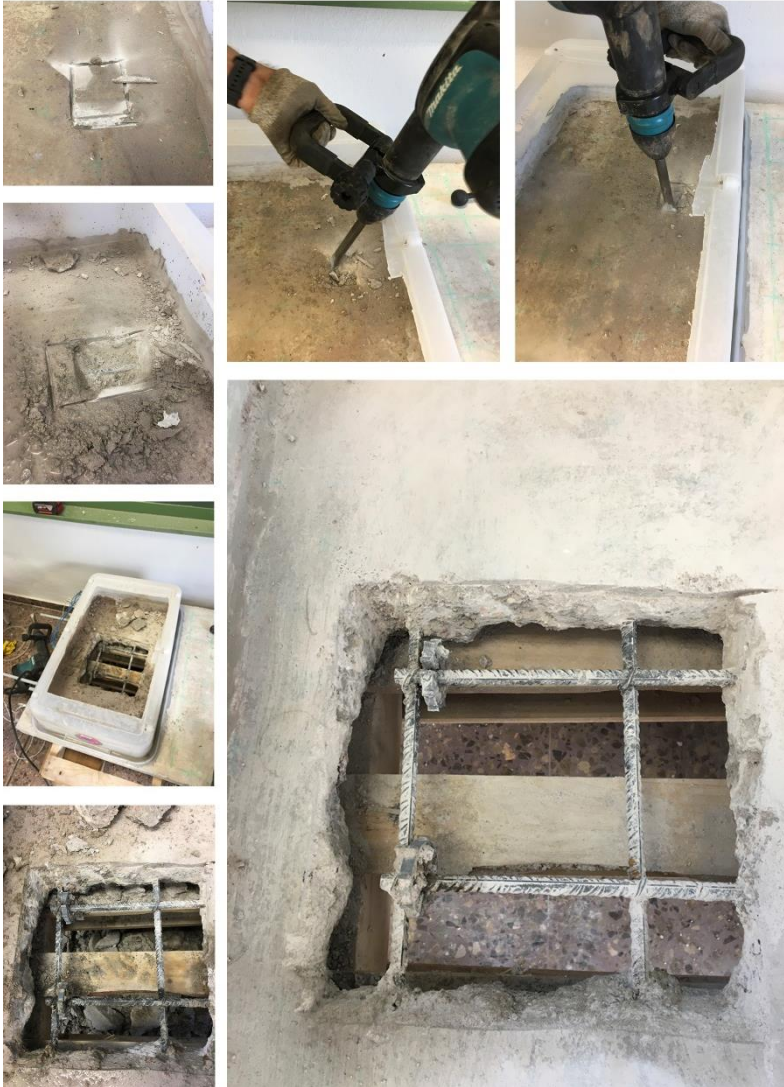


Figura 5. 43- Proceso de retirada del recubrimiento y limpieza de las armaduras. Elaboración propia.

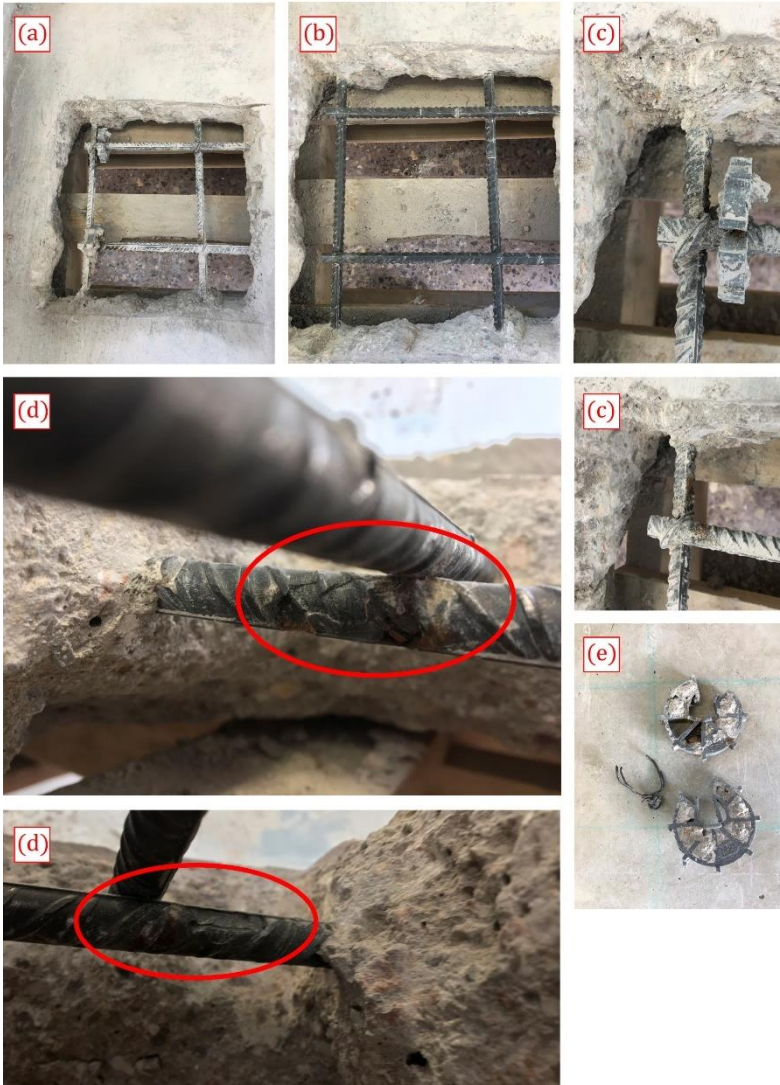


Figura 5. 44- Inspección visual de las armaduras: (a) y (b) antes/después del cepillado, (c) detalle del armado próximo a una intersección y zona con roseta, (d) detalles de picadura y (e) estado de las rosetas y los alambres de atado. Elaboración propia.

La publicación de trabajos de investigación que estudien este fenómeno de corrosión localizada en las zonas de intersección de las armaduras es muy escasa. Los primeros autores que detectaron esta situación fueron Alhozaimy et al.^{653,654}, quienes, a través de la inspección de armaduras de distintos edificios observaron que la corrosión se concentraba en estas zonas. Mediante el análisis de elementos a escala estos mismos autores estudiaron las propiedades del hormigón en esas regiones realizando ensayos de microscopía electrónica [SEM] y ensayos de porosimetría de intrusión de mercurio [MIP]. Los resultados obtenidos demostraron que la matriz cementante en estas regiones tendía a ser un 25% más porosa que en el resto del hormigón. Esta mayor porosidad origina un aumento de la corrosión en dichas regiones. Dong et al.^{655,656} trataron de modelizar numéricamente las macroceldas entre intersecciones y tramos intermedios de los mallazos de acero en el hormigón. Sin embargo, sus estudios, y por motivos de simplificación, fueron asimilados a tramos rectos sin intersección de barras, distorsionando los resultados obtenidos. Los autores de ambos trabajos coinciden en que es necesario una investigación en profundidad sobre este fenómeno para comprender mejor los efectos que conducen a incrementar el daño en las intersecciones de las armaduras.

5.5.5. Conclusiones

La monitorización de la corrosión de sensores embebidos, tanto conectados como no conectados a la armadura de una losa de hormigón armado parcialmente contaminada con cloruros permitió establecer diferentes conclusiones:

1-la configuración de la losa permitió generar una macrocelda entre la zona contaminada con cloruros y la región libre de ese ion. Esta última actuó como cátodo, generando una demanda de electrones del armado de la región afectada por la presencia de cloruros. Las corrientes de macrocelda originadas en este caso favorecieron la protección del metal de esta zona, tal y como demostraron los

resultados de i_{CORR} obtenidos en los sensores de esta región (inferiores a $0,1 \mu A/cm^2$). Los bajos niveles de corrosión obtenidos impidieron identificar con claridad la existencia de diferencias entre sensores ubicados en regiones que mantienen su estado inicial de pasividad y que participan o no de los procesos de macrocelda. Estos datos indican la escasa repercusión que las corrientes de macrocelda ejercen sobre armaduras en estado pasivo y cuando no existen presencia de agentes agresivos;

2-los sensores ubicados en la región parcialmente contaminada con cloruros sí que mostraron diferencias dependiendo de su configuración eléctrica (C y NC). Los sensores aislados de los procesos de macrocelda mostraron niveles de i_{CORR} entre $0,2$ y $0,4 \mu A/cm^2$ durante la primera etapa de monitorización, pero alcanzaron valores por encima de $1 \mu A/cm^2$ en la segunda etapa, cuando se instaló el depósito y se favoreció el aumento del contenido de cloruros en la región. Por el contrario, los sensores que sí que participaron de los procesos de macrocelda mostraron un descenso progresivo de la densidad de corrosión, tanto propia de la armadura ($i_{CORR,LOCAL}$) como total (i_{CORR}), debido al efecto de las macroceldas. La presencia de regiones próximas, con un carácter anódico mucho más fuerte propició que los sensores participaran del macropar como cátodos. Este fenómeno condujo a obtener valores de i_{CORR} en estos sensores inferiores a $0,1 \mu A/cm^2$, diez veces menos que los sensores aislados;

3-la inspección visual de las armaduras permitió detectar las zonas que fueron más susceptibles de corrosión en la losa hormigón armado: las intersecciones del armado y las regiones donde se ubicaron separadores para asegurar el mismo recubrimiento en todo el armado. En estos puntos se genera una matriz con una mayor porosidad, tal y como demostraron algunos autores previamente^{653,654}. Durante el periodo de monitorización, y a través de los datos obtenidos, se pudo observar que estas zonas adquirieron un carácter anódico, generando una macrocelda con su entorno más próximo, incluyendo los propios sensores, que pese a

estar en una zona contaminada con cloruros, actuaron como cátodos. Estas condiciones favorecieron el aumento del daño en estas zonas y fomentaron un aumento de la protección del resto del armado, incluyendo los sensores que participaron de la macrocelda. La corrosión en las intersecciones de las armaduras es un campo que requiere todavía una investigación en más profundidad;

4-la monitorización de sensores que permanecen conectados a la armadura y participan de los procesos de macrocelda es fundamental en la monitorización de estructuras de hormigón armado, ya que permite conocer realmente el estado de las armaduras más próximas. Sin embargo, la existencia de sensores aislados que no participan de la macrocelda es un buen complemento que puede emplearse para contrastar resultados y complementar toda la información necesaria para definir el estado de las armaduras de una región bajo análisis.

5.6. Monitorización de la corrosión en estructuras sometidas a condiciones de servicio: elementos fisurados

La retracción del hormigón durante los procesos de fraguado y endurecimiento o la existencia de tensiones por encima de la resistencia a tracción del hormigón pueden generar fisuras con la consiguiente reducción de la capacidad mecánica y la rigidez de los elementos estructurales^{657,658}. Además, las fisuras son una vía de acceso para agentes agresivos, como los cloruros, lo que puede acelerar los procesos de corrosión de las armaduras y reducir de manera significativa la vida útil de las estructuras de hormigón armado^{659,660} (ver Apartado 4.3.3, Capítulo 4).

Los ejemplos de monitorización presentados anteriormente (caso de los pilares y la losa parcialmente contaminada con cloruros) reproducen unas condiciones en las que el recubrimiento se encuentra en condiciones óptimas para la protección de las armaduras. Sin embargo, en este apartado se presenta un ejemplo

de monitorización de elementos fisurados. Se trata de 12 probetas prismáticas que fueron sometidas a un proceso de fisuración previo a su exposición a un ambiente agresivo. De igual manera que en los casos anteriores, durante un periodo de tiempo se realizó un seguimiento de la corrosión de las armaduras embebidas en estas probetas siguiendo el principio operacional del sistema propuesto en este trabajo, PSV-CA+INESSCOM-2.0.

Este trabajo se desarrolló junto a los investigadores del "Institute of Science and Engineering of Materials for Innovative Technologies" del Politecnico di Torino, en el marco de la estancia predoctoral y forma parte de un plan experimental mucho más extenso.

5.6.1. Materiales y métodos

En la Figura 5.45 se describe la geometría y el armado de los elementos analizados en este estudio. Se trata de probetas de hormigón armado, de 100x100x380 mm, fabricadas con el hormigón C90, presentado y analizado en el Capítulo 2 de este trabajo. Es un hormigón de muy alta durabilidad, tal y como evidenciaron los resultados obtenidos durante los ensayos de caracterización. Para su dosificación se utilizó una relación agua/material cementante de 0,32, un cemento CEM I 42,5 R/SR y humo de sílice. La resistencia a compresión de este material a los 28 días fue próxima a los 90 MPa.

El armado de cada probeta estaba compuesto por tres armaduras B500SD de Ø8 mm y una longitud de 380 mm. Para la conformación del armado superior se realizó un encamisado en ambos extremos de la barra con tubería de PVC y relleno de resina epoxi [Sikaguard®-62]⁴³⁹ y masilla sellante [Sikaflex®-111]⁴⁵¹. En uno de estos extremos se realizó la conexión eléctrica mediante mecanizado. En la armadura inferior se incluyó la misma protección en ambos extremos y la conexión eléctrica en uno de los lados. Además, sobre la superficie restante de armadura se aplicó una protección con resina epoxi [Sikaguard®-62]⁴³⁹ delimitando la superficie en contacto con el hormigón a 10 cm lineales [25,13 cm²] (Figura 5.45). Previamente al amasado se incluyeron una serie de piezas

fabricadas mediante impresión 3D en los moldes para generar una hendidura en el eje central de la pieza y forzar la posterior aparición de fisuras en dicho punto. En total se fabricaron 12 probetas como las descritas en la Figura 5.45.

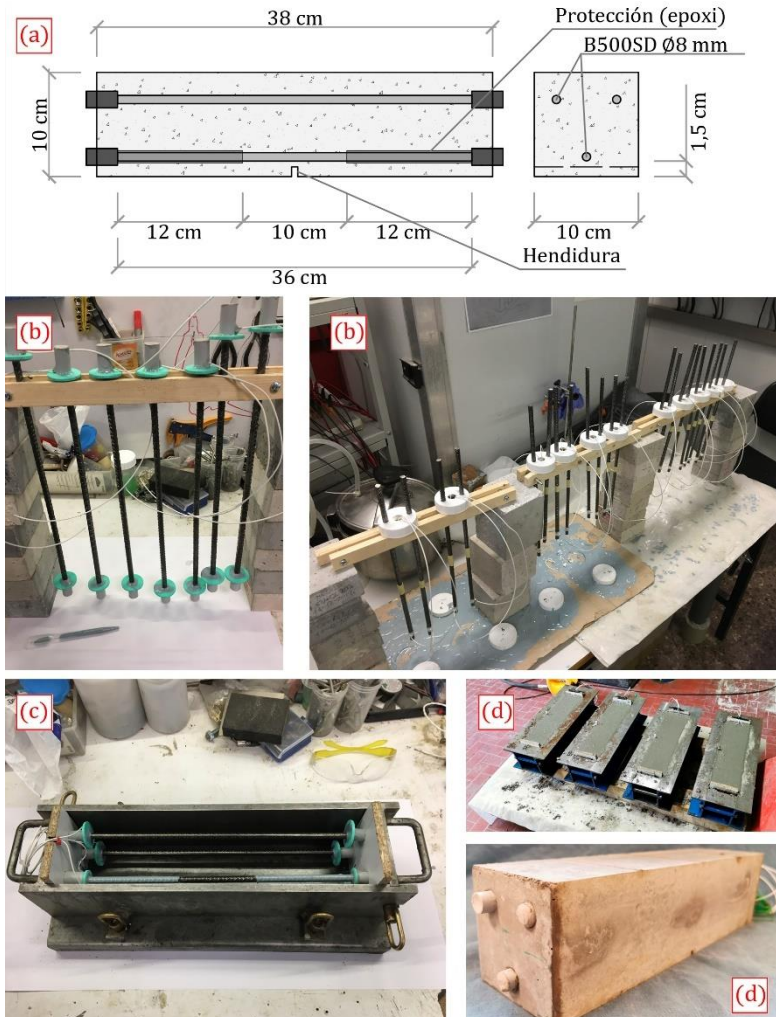


Figura 5. 45- Probetas: (a) geometría; (b) proceso de fabricación y montaje; (c) y (d) encofrado y hormigonado. Elaboración propia.

Tras el hormigonado, todas las piezas fueron almacenadas en condiciones de laboratorio ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$ y 60-65% H.R.) durante 48 horas. Las muestras fueron protegidas con telas plásticas para evitar la pérdida de humedad. Posteriormente, fueron desmoldadas y almacenadas en las mismas condiciones de laboratorio hasta la edad de 28 días.

Al finalizar este periodo, y previamente a someter las piezas al proceso de fisuración, sobre todas las probetas se aplicó un refuerzo a cortante. Este refuerzo consistió en la adhesión con resina epoxi [Sikadur®-330]⁶⁶¹ de una malla de fibra de carbono SikaWrap® 300-C⁶⁶². La aplicación de este refuerzo se realizó para incrementar la resistencia a cortante de las piezas fabricadas, dado que en el armado no se incluyó armadura transversal.

Tal y como se describe en la Figura 5.46, el refuerzo compuesto por la malla de fibra de carbono se aplicó en los laterales de cada viga, dejando la ventana central de 10 cm totalmente libre (zona de exposición de la armadura inferior).

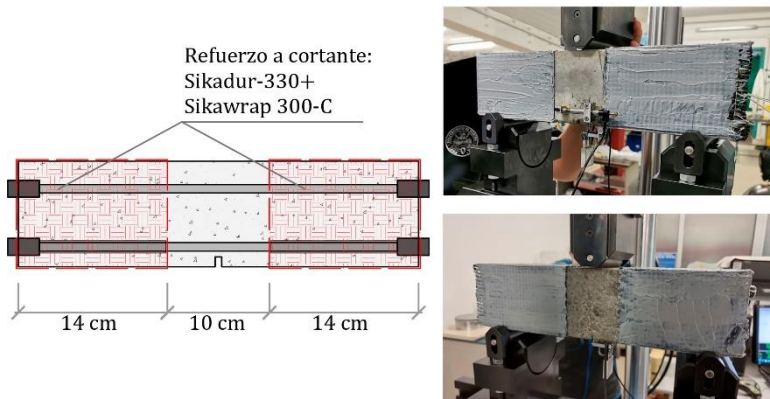


Figura 5. 46- Refuerzo de las vigas. Elaboración propia.

Una vez finalizó la aplicación del refuerzo se seleccionaron 6 de las 12 vigas para generar sobre ellas la fisuración. Este proceso se realizó sometiendo las probetas a un ensayo a flexión en tres puntos,

con una separación de 32,5 cm entre ejes y una velocidad de deformación de $2 \mu\text{m/s}$ (Figura 5.47). Para poder llevar a cabo esta tarea se utilizó una prensa hidráulica, modelo MTS System Corporation 250kN Servocontrolada.

Con la finalidad de obtener un nivel de daño representativo que pudiera afectar la durabilidad de los elementos de hormigón armado en ambientes agresivos, se marcó el objetivo de conseguir un ancho de fisura de $200 \mu\text{m}$. Para ello, se instalaron, previamente al ensayo de cada pieza, dos extensómetros para poder medir el ancho de fisura (CMOD, del inglés "crack-mouth opening displacement") y el ancho de fisura en la cara lateral de la pieza (COD, del inglés "crack opening displacement"). Durante los ensayos se pudo observar la evolución de la deformación con la carga. A través de estas gráficas (Figura 5.48) se detectó una fase plana en la evolución de la deformación con la carga. Este cambio de tendencia evidenció que las armaduras plastificaron. Alcanzar esta situación en las armaduras también fue clave para evitar la recuperación elástica de estas y el cierre de las fisuras.

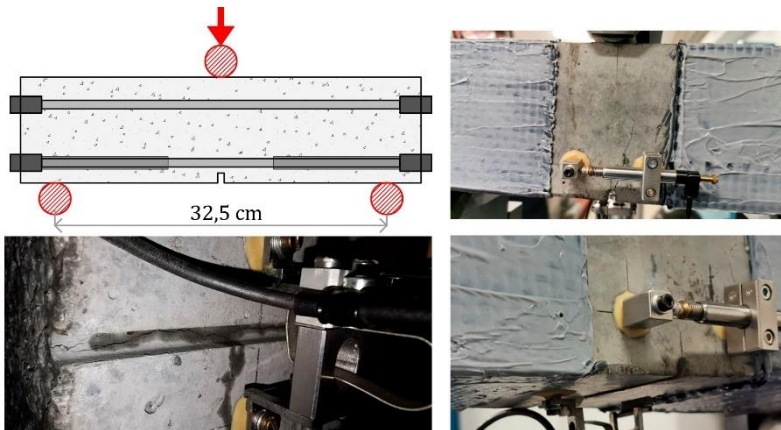


Figura 5. 47- Proceso de fisuración. Elaboración propia.

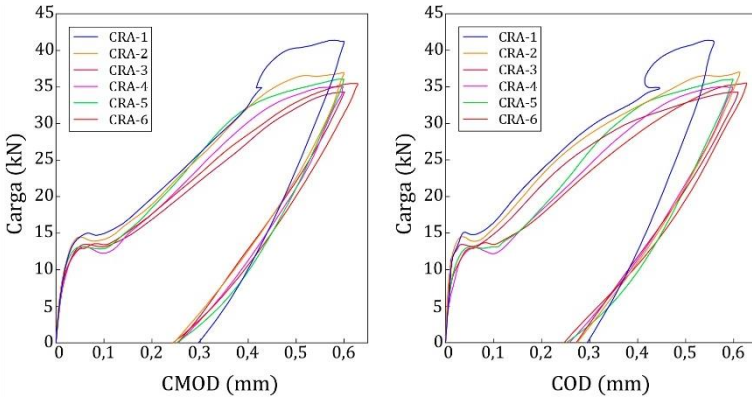


Figura 5. 48- Evolución del ancho de fisura a partir de la carga aplicada. Elaboración propia.

Al finalizar los ensayos de flexión se midió el ancho de fisura residual sobre cada probeta con la ayuda de un estereomicroscopio modelo NIKON SMZ18. Para ello, cada fisura se dividió en 4 tramos y sobre cada tramo se realizaron 5 repeticiones de la medida del ancho de fisura, haciendo un total de 20 medidas por fisura (Figura 5.49). En la Tabla 5.1 se resume el ancho promedio obtenido en las seis probetas fisuradas. En todos los casos el ancho de fisura superó los 200 μm , objetivo marcado inicialmente.

Tabla 5. 1- Anchos de fisura promedio (μm) en las cuatro zonas analizadas de cada probeta y ancho de fisura promedio de la pieza (μm). Elaboración propia.

<i>Probeta</i>	<i>Zona 1</i>	<i>Zona 2</i>	<i>Zona 3</i>	<i>Zona 4</i>	<i>Promedio</i>
<i>1</i>	<i>304</i>	<i>198</i>	<i>214</i>	<i>266</i>	<i>246</i>
<i>2</i>	<i>287</i>	<i>189</i>	<i>183</i>	<i>243</i>	<i>225</i>
<i>3</i>	<i>276</i>	<i>261</i>	<i>181</i>	<i>280</i>	<i>250</i>
<i>4</i>	<i>261</i>	<i>165</i>	<i>186</i>	<i>264</i>	<i>219</i>
<i>5</i>	<i>307</i>	<i>199</i>	<i>170</i>	<i>195</i>	<i>218</i>
<i>6</i>	<i>251</i>	<i>187</i>	<i>161</i>	<i>256</i>	<i>214</i>

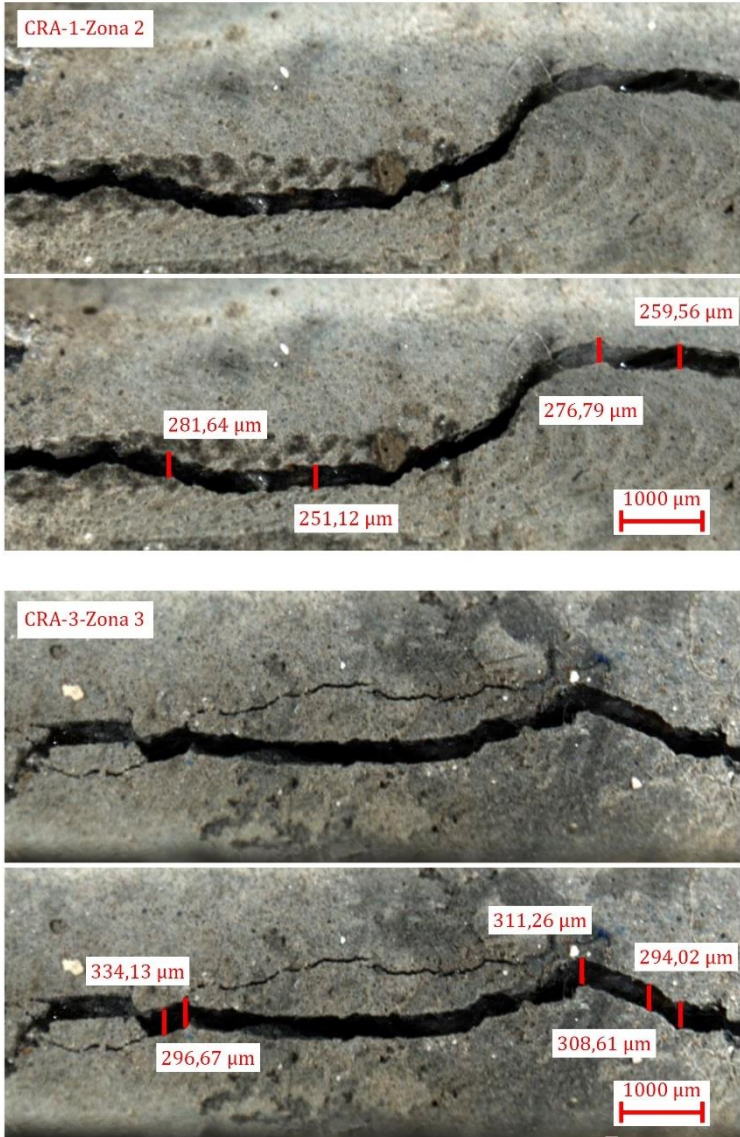


Figura 5. 49- Estudio con estereomicroscopio del ancho de fisura. Elaboración propia.

5.6.1.1. Método de exposición

Una vez finalizado todo el proceso de fisuración, los dos grupos de probetas (6 probetas sin fisurar y 6 probetas fisuradas) fueron subdivididos en dos subgrupos más: probetas con armaduras conectadas para generar las macroceldas (C) y probetas con las armaduras independientes eléctricamente (NC). En el caso de los grupos NC, la armadura inferior se mantuvo eléctricamente desconectada de las barras superiores, por lo que no se generaron procesos de macrocelda entre armaduras internamente. Sin embargo, en los subgrupos C, la armadura inferior se mantuvo conectada al armado superior. Únicamente se desconectaron para llevar a cabo las medidas puntuales de intensidad de corrosión que se describen más adelante. En la Tabla 5.2 se resume esta subdivisión y la nomenclatura empleada.

Tabla 5. 2- Resumen de probetas y nomenclatura. Elaboración propia.

<i>Probeta</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Configuración eléctrica</i>	<i>Número de probetas</i>
<i>No fisurada</i>	<i>NF</i>	<i>C</i>	<i>3</i>
		<i>NC</i>	<i>3</i>
<i>Fisurada</i>	<i>F</i>	<i>C</i>	<i>3</i>
		<i>NC</i>	<i>3</i>

Todas las probetas fueron parcialmente sumergidas en una disolución **0,5M NaCl** simulando la concentración del agua de mar. Este inicio de la exposición se realizó cuando las probetas habían alcanzado ya la edad de 50 días, una vez finalizado todo el proceso de fisuración y análisis de las fisuras.

Estas condiciones descritas se mantuvieron durante más de 200 días, periodo durante el que se realizó un seguimiento de los procesos de corrosión de las armaduras situadas en la parte inferior de cada probeta y siguiendo el principio operacional descrito para el

sistema de monitorización propuesto PSV-CA+INESSCOM-2.0, y que se describe a continuación.

5.6.2. Medidas

De igual modo que en los dos ejemplos presentados anteriormente, las medidas llevadas a cabo se realizaron de forma análoga a como lo haría el sistema de monitorización PSV-CA+INESSCOM-2.0.

- **Medida 1: intensidad de macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$)**

La primera de las medidas que se llevó a cabo fue el análisis de las corrientes de macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$) de las armaduras conectadas (C) con el armado superior de su misma pieza. Esta medida se realizó con un amperímetro de resistencia casi nula (ZRA) modelo Keithley 2000 Tektronix (Figura 5.50). El valor considerado fue obtenido a los tres minutos del inicio de la corrosión, una vez la señal obtenida presentaba una respuesta estable. Por último, el resultado fue normalizado por la superficie de armadura en contacto con el hormigón ($25,13 \text{ cm}^2$) ($i_{CORR,MACRO}$).

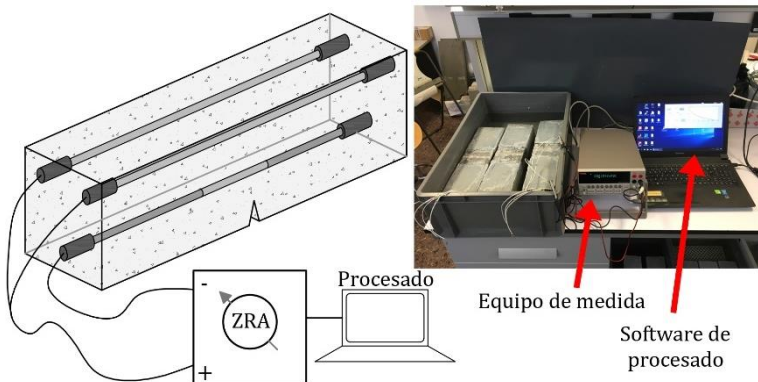


Figura 5. 50- Medida de la intensidad de corrosión de macrocelda. Elaboración propia.

Para las armaduras que permanecieron aisladas de las barras superiores durante todo el periodo de exposición se consideró que su participación de los procesos de macrocelda fue nula.

- **Medida 2; intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$)**

Al finalizar la medida de la intensidad de macrocelda todas las armaduras (C) fueron aisladas del armado superior para llevar a cabo la medida de la intensidad de corrosión local del mismo modo que lo haría el sistema de monitorización PSV-CA+INESSCOM-2.0. En este caso se utilizó el método PSV original, técnica que se aplicó con un potencióstato Autolab PGSTAT 100 y el software de medida Nova 1.11. En este caso no se utilizó la técnica de medida propuesta (PSV-CA) debido a que al inicio del plan experimental todavía se encontraba en fase de validación.

La configuración de la celda de medida empleada fue a 3 electrodos, tal y como se muestra en la Figura 5.51. Como electrodo auxiliar se utilizó el armado superior (las dos armaduras), como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado que se introdujo parcialmente en la disolución, y como electrodo de trabajo las armaduras inferiores de cada pieza.

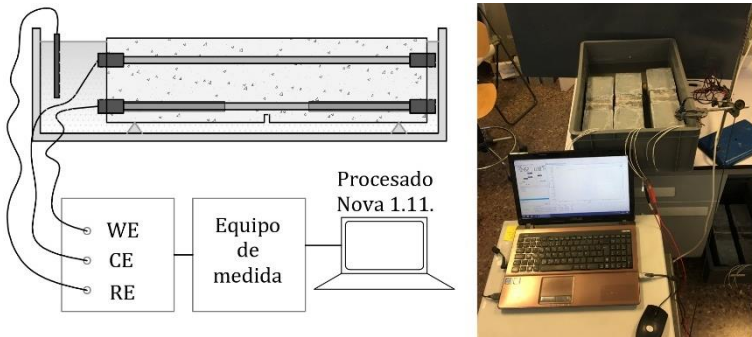


Figura 5. 51- Medida de la intensidad de corrosión local de las armaduras. Elaboración propia.

5.6.3. Resultados y discusión

- **Intensidad de corrosión local ($I_{CORR,LOCAL}$)**

En la Figura 5.52 se recoge la evolución promedio de la densidad de corrosión local (propia de la armadura debido a su entorno

fisicoquímico] de cada grupo de probetas analizado. En la figura se ha señalado con una línea discontinua el umbral de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ considerado en la recomendación Rilem TC-154 EMC⁴⁸⁶ como valor para considerar que la corrosión ya no es despreciable.

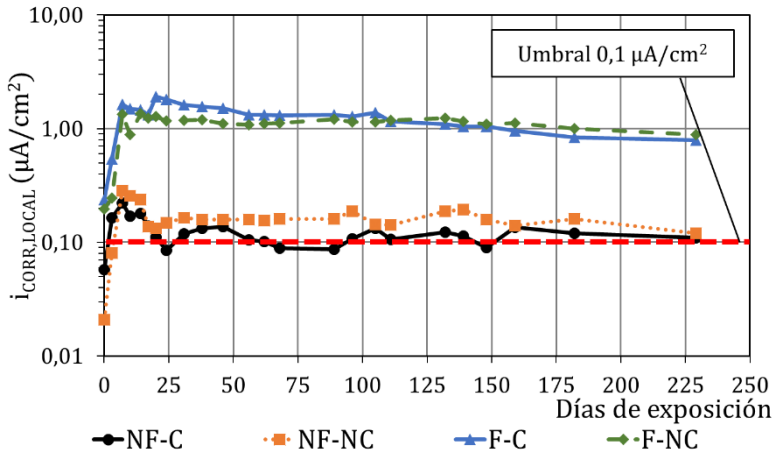


Figura 5.52- Evolución de la intensidad de corrosión local. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos permitieron apreciar una clara diferencia entre las muestras sin fisurar y las fisuradas. Las armaduras de las probetas sin fisurar mostraron un comportamiento estable durante todo el proceso, con una densidad de corrosión entre $0,1$ y $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La evolución de la densidad de corrosión local del grupo de probetas fisuradas sí que evidenció un descenso ligeramente más significativo con el paso del tiempo. Las muestras C de este grupo alcanzaron valores de casi $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, pero fueron progresivamente descendiendo hasta situarse en torno a $1,1$ y $1,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La rápida llegada del ion cloro hasta las armaduras debido a la fisuración del hormigón generó un incremento de la velocidad de corrosión importante. Los valores alcanzados al final del periodo de exposición

fueron un orden de magnitud superior a los resultados obtenidos para muestras sin fisuras.

En ambos grupos (NF y F) fue muy difícil establecer diferencias claras en la densidad de corrosión local entre las muestras con configuración C (participación de los procesos de macrocelda) y NC (sin participación de los procesos de macrocelda). En este caso se utilizó un hormigón con una alta resistividad, lo que condiciona de manera significativa los procesos de transferencia iónica en la matriz cementante. Por otro lado, la relación de superficies cátodo/ánodo es muy inferior a la utilizada en otros estudios como el caso práctico descrito en el Apartado 4.5, lo que condicionó también la escasa repercusión de los procesos de macrocelda.

- Intensidad de macrocelda ($I_{CORR,MACRO}$)

En la Figura 5.53 se recoge la evolución promedio de la densidad de corrosión de macrocelda de las armaduras C de ambos grupos de probetas analizadas. Para las armaduras NC se consideró que la influencia de los procesos de macrocelda fue nula debido a que se mantuvieron aisladas eléctricamente durante todo el periodo de estudio.

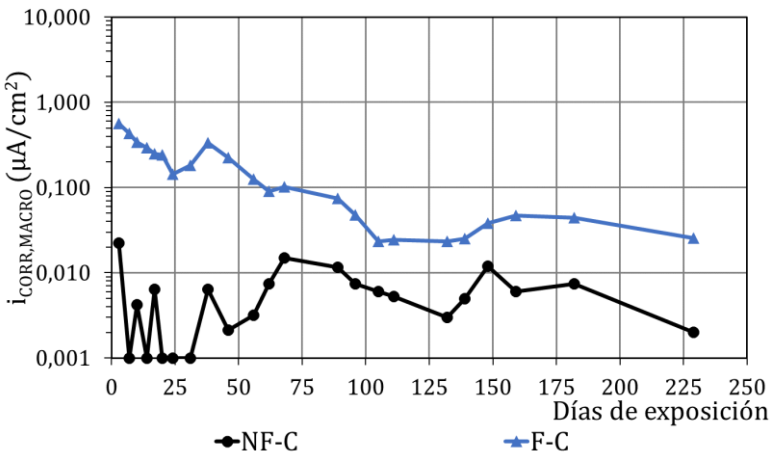


Figura 5. 53- Evolución de la intensidad de corrosión de macrocelda. Elaboración propia.

Los resultados obtenidos en las armaduras embebidas en probetas sin fisurar mostraron unos valores en torno a $0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al finalizar el periodo de monitorización. Estas armaduras mantuvieron valores de corrosión despreciable (densidad de corrosión inferior a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) lo que favoreció que las corrientes de macrocelda no alcanzaran valores significativos.

Por otro lado, las armaduras afectadas por la presencia de fisuras mostraron un comportamiento opuesto, con valores en un primer momento, de más de dos órdenes de magnitud por encima de los obtenidos en las probetas sin fisurar. Durante los primeros días de monitorización se alcanzaron valores promedio de $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Sin embargo, este valor fue descendiendo progresivamente, alcanzado valores de macrocelda similares a los obtenidos para las muestras no fisuradas ($0,01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Esta evolución puede ser debida al progresivo aumento de la resistividad en el hormigón, limitando cada vez más la movilidad iónica entre armaduras superiores e inferiores.

- **Intensidad de corrosión total (I_{CORR})**

En la Figura 5.54 se recoge la evolución promedio de la densidad de corrosión total para cada grupo de probetas, obtenido a partir de la intensidad de corrosión local y de macrocelda.

Los resultados obtenidos demostraron la escasa influencia de los procesos de macrocelda en las armaduras del grupo NF-C ya que se mantuvieron valores por debajo de los $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante todo el proceso de seguimiento de la corrosión. El grupo de muestras NF-NC también mostró un comportamiento similar. La ausencia de daños en el recubrimiento (15 mm) permitió mantener en perfectas condiciones el armado embebido, incluso con participación de los procesos de macrocelda.

Por otra parte, las armaduras con participación de los procesos de macrocelda y con fisuras en el recubrimiento (F-C) mostraron un comportamiento opuesto, con valores casi 15 veces superiores al del

grupo NF-C, alcanzando intensidades por encima de los $2,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en algunos casos durante los primeros días.

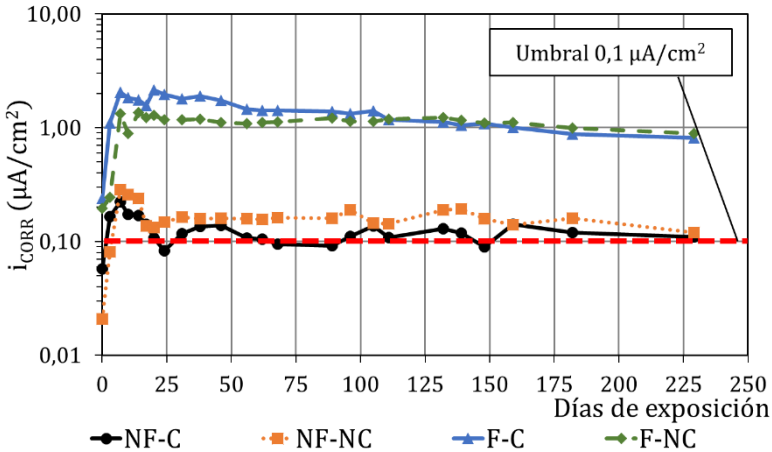


Figura 5. 54- Evolución de la intensidad de corrosión total. Elaboración propia.

Estos datos ponen en relieve la influencia de los procesos de macrocelda (durante la primera parte del plan experimental) pero muestran la escasa repercusión de este fenómeno en una matriz cementante poco porosa y con una alta resistencia a la movilidad iónica.

5.6.4. Conclusiones

A pesar del corto periodo de análisis, los resultados obtenidos en este caso práctico permitieron demostrar la influencia que pueden tener los procesos de macrocelda en piezas fisuradas, y la necesidad de ser considerados por los sistemas de monitorización y seguimiento de la corrosión.

Pese a la utilización de probetas fabricadas con un hormigón de muy altas resistencia (C90), se pudieron apreciar incrementos entre un 25 y 30% de la corrosión total de las armaduras en piezas fisuradas debido a las corrientes de macrocelda durante la primera

fase de estudio. Sin embargo, debido al progresivo incremento de la resistividad del hormigón las corrientes de macrocelda fueron gradualmente descendiendo hasta ser prácticamente despreciables. En el caso de los elementos no fisurados apenas se pudieron establecer diferencias entre las muestras con configuración C y NC debido a los bajos niveles de corrosión obtenidos ($<0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). En ambas configuraciones de muestras (fisuradas y no fisuradas) ha quedado plasmada la necesidad de utilizar sistemas de monitorización de la corrosión que tengan en cuenta tanto la corrosión local como por macrocelda para conocer el estado real de las armaduras de manera fiable y precisa.

5.7. Conclusiones del capítulo

En la primera parte de este capítulo se ha presentado el sistema de monitorización de la corrosión PSV+INESSCOM, desarrollado y patentado por el Laboratorio de Electroquímica de la ETSIE. A partir de este modelo, se han propuesto dos modificaciones respecto al método original para incrementar la precisión y fiabilidad de este equipo:

1-se ha modificado la técnica de medida utilizada (PSV) en favor del método propuesto y validado en el Capítulo 3: voltametría mediante escalones de potencial y análisis de la carga acumulada (PSV-CA). Esta técnica supone una mejora en la precisión frente al método original y, además, permite ser automatizado de una manera más sencilla, lo que incrementa su fiabilidad;

2-se ha modificado el principio operacional del sensor con la finalidad de introducir el análisis de las corrientes de macrocelda que se desarrollen entre el sensor y el armado general de la estructura. Este hecho permitirá que los valores obtenidos a través de la medida realizada sobre el sensor sean representativos del armado de la zona monitorizada.

A partir de estas dos modificaciones se ha definido un sistema de monitorización mediante sensores embebidos para el seguimiento

de la corrosión que se produce internamente en las estructuras de hormigón armado: **PSV-CA+INESSCOM-2.0**.

Se ha demostrado la eficacia del sistema propuesto mediante la monitorización de diferentes elementos estructurales de hormigón armado fabricados a escala:

1-el primer caso práctico llevado a cabo sobre cuatro pilares parcialmente sumergidos ha permitido apreciar la importancia de considerar los procesos de macrocelda. Estas corrientes no solo pueden incrementar la actividad cinética de las regiones anódicas, sino que favorecen la protección de regiones catódicas, lo que conduce a un descenso en los posibles daños por corrosión en dichas zonas;

2-el proceso de monitorización sobre una losa parcialmente contaminada con cloruros (segundo caso de estudio) ha reforzado esta hipótesis. La corrosión de los sensores embebidos en la zona contaminada con cloruros que participaron de los procesos de macrocelda fue más de 10 veces menor a los sensores que se mantuvieron aislados. Estas condiciones se produjeron debido a la existencia de regiones con un carácter mucho más anódico que los propios sensores (intersecciones y zonas de localización de los separadores). Esta situación impidió que sobre los sensores se apreciaran niveles de corrosión por encima de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pese a pasar más de un año en un entorno contaminado con cloruros. La consideración de los procesos de macrocelda ha permitido detectar esta situación, validada posteriormente a través de la inspección visual. Además, a través de este estudio se ha probado que la existencia de sensores aislados que no participan de la macrocelda es un buen complemento para contrastar resultados y complementar toda la información obtenida a partir de los sensores conectados a la macrocelda.

3-el tercer caso de monitorización sobre elementos a escala se ha realizado sobre vigas en condiciones de servicio (fisuradas). A pesar de tratarse de un estudio más amplio y que todavía seguirá en curso,

los primeros datos obtenidos han permitido apreciar una vez más la influencia de los procesos de macrocelda. En este caso, pese a tratarse de un hormigón de muy alta resistencia (C90), las corrientes de macrocelda generaron un incremento de la corrosión durante los primeros días en torno a un 25-30% de la corrosión respecto a armaduras en idénticas condiciones, pero sin participar de los procesos de macrocelda. Esta tendencia varió durante el periodo de monitorización, con un descenso significativo de la actividad por macrocelda, hasta ser prácticamente despreciable. Los resultados obtenidos durante todo el proceso reiteran la importancia de considerar las corrientes de macrocelda por parte de los sistemas de monitorización embebidos, incluso en hormigones de muy alta resistencia, ya que su repercusión puede ser significativa.

Todos los datos obtenidos en los diferentes casos de estudio demuestran la idoneidad del principio operacional propuesto en el sistema de monitorización PSV-CA+INESSCOM-2.0. La siguiente tarea en esta línea de investigación será la implementación de la técnica de medida propuesta (PSV-CA) al equipo original y la automatización de la medida de la intensidad de corriente de macrocelda. Estas dos acciones posibilitarán la instalación en estructuras nuevas y existentes de un sistema que, como se ha demostrado, permitirá obtener valores representativos de la intensidad de corrosión del armado donde se embeben los sensores con una precisión y fiabilidad por encima de los métodos empleados actualmente.

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES GENERALES

El presente trabajo de investigación ha alcanzado los objetivos establecidos inicialmente. En el siguiente apartado se enumeran las conclusiones generales recopiladas a lo largo de esta tesis y, posteriormente, los trabajos a futuro que todavía requieren una investigación más en detalle.

6.1. Apartado de conclusiones

1- Se ha diseñado una nueva técnica para la medida de la intensidad de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón. El nuevo método propuesto (PSV-CA) está basado en la técnica de voltimetría mediante escalones de potencial desarrollada y patentada por el grupo de investigación de la UPV "*Structural Monitoring and Remote Testing (SMART)*"⁵⁰¹ y supone una mejora de la técnica original. Los cambios implementados han sido:

- modificación del circuito utilizado para la interpretación del sistema. Se incluye una nueva rama no farádica al circuito original para modelizar los procesos de corrosión de una manera más precisa;
- incremento del número de pulsos utilizados para construir las regiones lineales de las pendientes de Tafel con mayor fiabilidad y un menor margen de error;
- análisis de la intensidad de corrosión mediante el estudio de la "carga acumulada frente al tiempo" en vez de la "intensidad de corriente frente al tiempo". Esta nueva metodología permite evitar la utilización de ajustes por mínimos cuadrados, reduciendo el tiempo de procesado y aumentando la fiabilidad de los resultados obtenidos;
- implementación de una secuencia de pulsos inicial, previa a la medida, para el cálculo de la resistencia óhmica (R_s). Esta modificación evita la necesidad de calcular todos los componentes del circuito equivalente o el hecho de recurrir a

otras técnicas de medida complementarias como la Espectroscopía de Impedancia [EIS].

2- El método de medida propuesto presenta una desviación inferior al 6% respecto a la técnica de la Extrapolación de Tafel (técnica de referencia). Estos resultados mejoran en un 4% los obtenidos con la técnica de voltametría original. La técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), la más utilizada por su sencillez y rapidez de ejecución, demostró una desviación mayor al 30%. Todos estos datos fueron validados mediante técnicas gravimétricas, demostrando la precisión y fiabilidad de la técnica de medida propuesta.

3- Las corrientes de macrocelda pueden incrementar de manera significativa la velocidad de corrosión de las armaduras:

- en los ensayos realizados, la no consideración de las corrientes de macrocelda puede conducir a valores de velocidad de corrosión que subestiman la pérdida real de masa por corrosión en un 90%;
- la ratio de superficies cátodo-ánodo [Sc/Sa] condiciona la intensidad de las corrientes de macrocelda. Para una misma superficie anódica, el incremento de superficie catódica se traduce en un aumento de la demanda de electrones sobre el ánodo y un aumento de la intensidad del proceso;
- el principal regulador de las corrientes de macrocelda es la resistencia eléctrica del medio (hormigón). Este parámetro no solo representa la oposición del material al desplazamiento de carga iónica, sino que también condiciona las superficies anódicas y catódicas que participan del proceso;
- factores externos, como las condiciones ambientales, influyen en la intensidad de los procesos de macrocelda por su relación directa con la resistencia eléctrica del hormigón.

4- Los estudios de las corrientes de macrocelda en disolución no son representativos del comportamiento en hormigón. La menor

resistencia eléctrica de una disolución favorece la generación de campos mucho más intensos, lo que puede conducir a una sobreestimación de la velocidad de corrosión.

5- Las corrientes de macrocelda reducen el periodo de iniciación de la corrosión en estructuras situadas en ambientes salinos debido a que el proceso de difusión natural del ion cloro en el hormigón se ve favorecido por un proceso de migración.

6- El análisis mediante escáner 3D de armaduras dañadas por corrosión inducida por cloruros ha proporcionado un valor del coeficiente que relaciona la corrosión uniforme y la corrosión localizada ($R_{pit}=9,65$) superior a los normalmente presentados en bibliografía. La inclusión de cloruros en el agua de amasado que muchos investigadores hacen en sus ensayos puede llevar a minorar el valor de R_{pit} e inducir a errores en la estimación de la profundidad de picadura.

7- Se ha definido un nuevo método para el cálculo de la superficie de armadura resultante tras un proceso de corrosión. Este método iguala la precisión de los modelos existentes (desviación del 1%), pero simplifica en gran medida el cálculo que se debe llevar a cabo.

8- Se ha diseñado un nuevo sistema sensor para la monitorización de la corrosión (PSV-CA+INESSCOM-2.0) que tiene en cuenta las corrientes de macrocelda y utiliza la nueva técnica de medida de la intensidad de corrosión local (PSV-CA). El sistema ha sido implementado en diferentes probetas y en elementos estructurales fabricados a escala reducida. Los resultados obtenidos han sido validados mediante técnicas gravimétricas, demostrando la fiabilidad del sistema de monitorización propuesto.

6.2. Futuras líneas de trabajo

El trabajo recopilado en esta tesis doctoral ha abierto el camino para continuar con futuras investigaciones y que se resumen en:

- validación de la técnica de medida PSV-CA en celdas a dos electrodos;
- adaptación de los microprocesadores originales utilizados actualmente en la monitorización de estructuras para: (1) implementar la nueva técnica de medida de la corrosión (PSV-CA) e (2) integrar la medida de las corrientes de macrocelda;
- validación del sistema de monitorización propuesto en estructuras reales y a largo plazo, tanto de nueva construcción como existentes;
- continuación de los estudios de las corrientes de macrocelda en elementos de hormigón armado sometidos a condiciones de servicio (estado fisurado);
- diseño e implementación de un programa informático para la evaluación de los desplazamientos netos de carga que se producen dentro de una estructura donde se emplee el sistema de monitorización propuesto. Esta aproximación permitirá determinar a nivel numérico y gráfico las regiones más afectadas por los fenómenos de corrosión y prever reparaciones antes de que se generen daños graves en la estructura.

GENERAL CONCLUSIONS

6. GENERAL CONCLUSIONS

The present research work has met the initially set objectives. This section lists the general conclusions reached throughout this thesis. It is followed by a section about future works that require more detailed investigation.

6.1. Section of conclusions

1- A new technique has been designed to measure the corrosion intensity of rebars embedded in concrete. The new proposed method (PSV-CA) is based on the PSV technique, which has been developed and patented by the "Structural Monitoring and Remote Testing (SMART)"⁵⁰¹, research group at UPV, and improves the original technique. The implemented changes are the following:

- modifying the equivalent circuit used to interpret the system. A new non-Faradic branch in the original circuit is included to more accurately model corrosion processes;
- increasing the number of pulses used to build the linear regions of Tafel slopes with more reliability and a narrower margin of error;
- analysing corrosion intensity by studying "accumulated charge versus time" instead of "current intensity versus time". This new methodology helps to avoid using the least square fitting. Thus, it reduces the processing time and increases the reliability of the obtained results;
- implementing an initial pulses sequence before measurements to calculate ohmic resistance [R_s]. This change avoids having to calculate all the equivalent circuit components or resorting to other supplementary measuring techniques, such as EIS.

2- The proposed measurement method presents deviation below 6% compared to the Tafel extrapolation technique (reference

method). These results improve those obtained following the original voltammetry technique by 4%. The linear polarization resistance (LPR) technique, which is more widely used because of its simplicity and quick execution, gives a deviation over 30%. All these data were validated by gravimetric technique, which demonstrates the precision and reliability of the proposed measuring technique.

3- Macrocell currents can significantly increase the rebar corrosion rate:

- during the performed tests, not considering macrocell currents may give corrosion rate values that underestimate real mass loss by this phenomenon by 90%;
- the cathode-anode surfaces ratio [Cs/As] conditions macrocell currents' intensity. For the same anode surface, increasing cathode Surface implies a higher demand of electrons on the anode Surface and the process' greater intensity;
- the main regulator of macrocell currents is the electric resistivity of the environment (concrete in this case). This parameter not only represents material resistance to ionic charge displacement, but also conditions the Cs/As that participate in the process;
- external factors, such as environmental conditions, influence macrocell processes' intensity because of their direct relation to concrete's electric resistance.

4- Macrocell currents studies in solution are not representative of concrete's behaviour. The solution's lower resistance favours a much more intense field being generated, which can imply overestimating the corrosion rate.

5- Macrocell currents shorten the corrosion initiation period in structures located in saline environments because the natural chloride ion diffusion process that takes place in concrete is favoured by the migration process.

6- The analysis performed by a 3D scanner of rebars affected by chloride corrosion provides a higher value for the coefficient that relates uniform corrosion and localized corrosion ($R_{pit}=9.65$) than those normally found in the literature. Including chlorides in the water used for massing, as performed by many researchers in their works, can lower the R_{pit} value and lead to mistakes being made when estimating pitting depth.

7- A new method to estimate the rebar Surface that results after the corrosion process is defined. This model equals the precision of existing models (1% deviation), but very much simplifies the calculation that must be done.

8- A new corrosion monitoring system (PSV-CA+INESSCOM-2.0) has been designed. Its operational procedure bears in mind macrocell currents and employs the new local corrosion intensity measuring technique (PSV-CA). The system has been set up in different specimens, and also in structural elements manufacture done on a small scale. The obtained results have been validated by gravimetric technique, which demonstrates the reliability of the proposed monitoring system.

6.2. Future works

The work included in this PhD opens the way to continue with future research works, which are summarized below:

- validating the PSV-CA measuring technique in two-electrode cells;
- adapting the original microprocessors presently used for corrosion monitoring to: [1] set up the new corrosion measurement technique (PSV-CA), and [2] integrating measurements of macrocell currents;
- validating in the long term the proposed monitoring system in real new and existing structures;

- continuing to study macrocell currents in reinforced concrete elements under service conditions (cracking);
- designing and implementing a computer programme to evaluate the net charge displacements that take place in structures where the proposed monitoring system is used. This approach will allow the numerical and graphical levels of the regions most affected by corrosion phenomena to be determined, and repairs to be forecast before structures are seriously damaged.

BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Fortin D, Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Science Rev.* 2005;72(1-2):1-19.
2. Faivre D. *Iron Oxides: From Nature to Applications*. Wiley-VCH; 2001. 611 p.
3. R. Roberge P. *Corrosion Engineering. Principles and Practice*. CEA, Chemical Engineering in Australia. McGraw-Hill Companies; 2008.
4. Otero Huerta E. *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial Sintesis; 2012.
5. Ha-Won Song, Velu Saraswathy. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures - A Review. *Int J Electrochem Sci.* 2007;2(June):1-27.
6. Angst UM. Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. *Mater Struct Constr.* 2018;51(1):1-20.
7. Gandía-Romero JM. *Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado*. 2014;
8. Garcés Terradillos P, Climent Llorca MÁ, Zornoza Gómez E. *Corrosión de armaduras en estructuras de Hormigón Armado*. Editorial Club Universitario. 2008.
9. McCafferty E. *Introduction to Corrosion Science*. Springer, New York, NY. 2010;328.
10. Broomfield JP. *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair, Second Edition*. 2006;296.
11. Koch GH, Brongers MPH, Thompson NG, Virmani YP, Payer JH. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. FHWA Report: FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration. Washington, DC.; 2002.
12. Hansson CM. The impact of corrosion on society. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2011;42(10):2952-62.
13. Apostolopoulos CA, Michalopoulos D. Impact of corrosion on mass loss, fatigue and hardness of BS1500 s steel. *J Mater Eng Perform.* 2007;16(1):63-7.
14. Scully JR, Marks CA, Hurley MF. Testing of Selected Metallic Reinforcing Bars for Extending the Service Life of Concrete Bridges: Testing in Solutions. FHWA Rep FHWA-VTRC-0-CR11, Fed Highw Adm. 2003;52 p.
15. Bowman E, Jacobson G, Koch G, Varney J, Thopson N, Moghissi O, et al. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. *NACE Int.* 2016;A-19.
16. Winston R. Uhlig ' S Corrosion Handbook the Electrochemical Society Series. Uhlig's Corrosion Handbook: Third Edition. 2011. 1-20 p.

17. Shibata T. Cost of Corrosion in Japan. *Corros Sci Technol*. 2002;31(2):97–102.
18. Hou B, Li X, Ma X, Du C, Zhang D, Zheng M, et al. The cost of corrosion in China. *npj Mater Degrad*. 2017;1(1).
19. Cherry B, Skerry B. Corrosion in Australia: The Report of the Australian National Centre for Corrosion Prevention and Control Feasibility Study, June 1983: BW Cherry and BS. 1983;(June):1983.
20. Potter E. The Principles of Corrosion Science. *Australas Corros Eng*. 1975;19(3):5–12.
21. Cherry B. Cost of Corrosion. *Mater Forum*. 1995;19:1–7.
22. The Australasian Corrosion Association INC. Annual report 2019.
23. Corrosion Control Costs the U.K. *Corros Prev Control*. 1967;14(8):7–9.
24. Holme A. The economics of corrosion and corrosion control. *Anti-Corrosion Methods Mater*. 1969;16(2):12–7.
25. Hoar TP. Report of the Committee on Corrosion and Protection— A Survey of Corrosion and Protection in the United Kingdom. Her Majesty's Station Off. 1971;
26. . Hoar TP. Corrosion of Metals: Its Cost and Control. *Proc R Soc*. 1976;348(1652):1–18.
27. Wallbank EJ. The performance of concrete in bridges a survey of 200 highway bridges. *Mater Sci*. 1989.
28. Tang L. Mapping Corrosion of Steel in Reinforced Concrete Structures. 2002.
29. NACE. Corrosion Control Plan for Bridges. A NACE Int White Pap. 2012;(November).
30. Polder RB, Peelen WHA, Courage WMG. Non-traditional assessment and maintenance methods for aging concrete structures - Technical and non-technical issues. *Mater Corros*. 2012;63(12):1147–53.
31. Vandelinder LS. Corrosion Basics-An Introduction. Houston, Texas: NACE; 1984.
32. François R, Laurens S, Deby F. Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures. ISTE Press Ltd and Elsevier Ltd. ISTE; 2018.
33. Breitung C, Swider-Lyons K. Handbook of Electrochemical energy. Vol. 22, Electrochemical Society Interface. Berlin, Germany: Springer Berlin Heidelberg; 2017.
34. McCafferty E. Introduction to corrosion science. *Introduction to Corrosion Science*. New York: Springer Science & Business Media; 2010. 1–575 p.
35. Ramon Zamora JE. Sistema de Sensores Embebidos para Monitorizar la Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado . *Fundamentos , Metodología y Aplicaciones*. 2018;
36. Lide DR. Handbook of Chemistry and Physics. 1989. 2661 p.

37. Yang L. Techniques for corrosion monitoring. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited; 2008.
38. Wagner VC, Traud W. Über die deutung von korrosionsvorgängen durch überlagerung von elektrochemischen teilvorgängen und über die potentialbildung an mischelektroden. Zeitschrift für elektrochemie und Angew Phys chemie. 1938;44(7):391–454.
39. Pourbaix M. Atlas of chemical and electrochemical equilibria in aqueous solutions. Materials Science Forum. Houston, Texas, USA: National Association of Corrosion Engineers; 1974.
40. Bertolini L, Elsener B, Pedferri P, Redaelli E, Polder R. Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis and Repair. VCH W, editor. 2013. 1–436 p.
41. Sagoe-Crentsil KK, Glasser FP. Analysis of the steel: concrete interface. Corros Reinf Concr. 1990;74–86.
42. Alhozaimey A, Hussain RR, Al-Negheimish A. Significance of oxygen concentration on the quality of passive film formation for steel reinforced concrete structures during the initial curing of concrete. Cem Concr Compos. 2016;65:171–6.
43. Andrade C, Merino P, Novoa XR, Perez MC, Soler L. Passivation of reinforcing steel in concrete. Mater Sci Forum. 1995;192–194(pt 2):891–8.
44. Sánchez M, Gregori J, Alonso C, García-Jareño JJ, Takenouti H, Vicente F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores. Electrochim Acta. 2007;52(27 SPEC. ISS.):7634–41.
45. Poursaei A, Hansson CM. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. Cem Concr Res. 2007;37(7):1127–33.
46. Fraay ALA, Bijen JM, de Haan YM. The reaction of fly ash in concrete a critical examination. Cem Concr Res. 1989;19(2):235–46.
47. Chinchón-Payá S, Andrade C, Chinchón S. Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein. Cem Concr Res. 2016;82:87–91.
48. Chitty WJ, Dillmann P, L’Hostis V, Lombard C. Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete - A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts. Corros Sci. 2005;47(6):1555–81.
49. Chemrouk M. The deteriorations of reinforced concrete and the option of high performances reinforced concrete. Procedia Eng. 2015;125:713–24.
50. Sergi G. Corrosion of steel in concrete: cement matrix variables. Aston, Birmingham: University of Aston; 1986.
51. Alonso C, Andrade C. Life time of rebars in carbonated concrete. Prog Underst Prev

Corros. 1994;624.

52. Schiessl P. Zur Frage der Zulässigen Rissbreite and der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau under besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung. Dtsch Ausschuss für Stahlbeton. 1976;255:39–49.

53. Wierig HJ. Long-time studies on the carbonation under normal outdoor exposure. In: Seminar on durability of concrete structures under normal outdoor exposure. Hannover, Germany; 1984. p. 26–7.

54. Parrott LJ. Carbonation, moisture and empty pores. Adv Cem Res. 1992;4(15):111–8.

55. Bakker R. Prediction of service life of reinforcement in concrete under different climatic conditions at given cover. Corros Prot Steel Concr Int Conf. 1994;1–4.

56. Ho DWS, Lewis RK. Carbonation of concrete and its prediction. Cem Concr Res. 1987;17(3):489–504.

57. Al-Kadhimi T. KH, Banfill PFG, Millard SG, Bungey J. HS. An accelerated carbonation procedure for studies of corrosion in reinforced concrete. In: 95 National Association of Corrosion Engineers (NACE) International Annual Conference and Corrosion Show. Orlando, FL; 1995. p. 5788.

58. Al-Kadhimi T. KH, Banfill PFG, Millard SG, Bungey JH. An accelerated carbonation procedure for studies on concrete. Adv Cem Res. 1996;8(30):47–59.

59. Page CL. Nature and properties of concrete in relation to reinforcement corrosion. Corros Steel Concr. 1992;17–9.

60. Skjolsvold O. Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume. In: 2nd international Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. 1986. p. 1031–48.

61. Moll HL. Über Die Korrosion Von Stahl in Sulfathaltigem Beton. Deu. 1964;169:23–61.

62. Al-Kadhimi TKH, Banfill PFG, Millard SG, Bungey JH. An accelerated carbonation procedure for studies on concrete. Adv Cem Res. 1996;8(30):47–59.

63. Tongaria K. A Review on Carbonation of Concrete and Its Prediction Modelling. J Environ Nanotechnol. 2018;7(4):75–90.

64. Page CL, Treadaway KWJ. Aspects of the electrochemistry of steel in concrete. Nature. 1982;297(5862):109–15.

65. Sagoe-Crentsil KK, Glasser FP. Steel in concrete: Part I A review of the electrochemical and thermodynamic aspects. Mag Concr Res. 1989;41(149):205–12.

66. Zaccardi YAV, Matiasich C. Capacidad De Fijacion Y Adsorcion De Clo Ruro S En Morteros. 2004;59–72.

67. Lannegrand R, Ramos G, Talero R. Condition of knowledge about the Friedel's salt. *Mater Constr.* 2001;2001(262):63-71.
68. Sánchez MJ, Garcés P, Climent MA. Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: Variables affecting treatment efficiency | Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: Estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento. *Mater Constr.* 2006;56:17-26.
69. De Weerd K, Colombo A, Coppola L, Justnes H, Geiker MR. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. *Cem Concr Res.* 2015;68:196-202.
70. Jones MR, Macphee DE, Chudek JA, Hunter G, Lannegrand R, Talero R, et al. Studies using ²⁷Al MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt. *Cem Concr Res.* 2003;33(2):177-82.
71. Glass GK, Reddy B, Buenfeld NR. The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete. *Corros Sci.* 2000;42(11):2013-21.
72. Ministerio de Fomento. EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. In: Ministerio de Fomento Normativa de edificación; 2008.
73. Schiessil P, Raupach M. Influence of concrete composition and microclimate on the critical chloride content in concrete. In: Third International Symposium on "Corrosion of reinforcement in concrete construction. Wishaw, Warwickshire; 1990. p. 49-58.
74. Page CL, Lambert P, Vassie PRW. Investigations of reinforcement corrosion. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete. *Mater Struct.* 1991;24(4):243-52.
75. Pettersson K. Corrosion threshold value and corrosion rate in reinforced concrete. CBI report 2:92, Swedish Cement and Concrete Research Institute. 1992.
76. Schiessl P, Breit W. Local repair measures at concrete structures damaged by reinforcement corrosion - aspects of durability. In: Proc 4th Int Symp "Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction." Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry; 1996. p. 525-34.
77. Thomas M. Chloride thresholds in marine concrete. *Cem Concr Res.* 1996;26(4).
78. Breit W, Schiessl P. Investigations on the Threshold Value of the Critical Chloride Content. 1997;170:363-78.
79. Alonso C, Andrade C, Castellote M, Castro P. Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar. *Cem Concr Res.* 2000;30(7):1047-55.
80. Zimmermann L. Korrosionsinitiiender Chloridgehalt von Stahl in Beton. ETH Zurich; 2000.
81. Wang S, Huang J, Zhang J, Pan D. An Investigation on Concrete Corrosion of Seaport

Wharf in South China and Analysis of Structures Durability. *Port Waterw Eng.* 2000.

82. Wang S. Research on durability of marine concrete. *Port Waterw Eng.* 2001;2001(8):20-2.

83. J. T, D. P, S. Z. Prediction of durable life of HPC structures resisting chloride ion penetration in marine environment. *China Harb Eng.* 2002;2:1-6.

84. Morris W, Vico A, Vazquez M, De Sanchez SR. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corros Sci.* 2002;44(1):81-99.

85. Alonso C, Castellote M, Andrade C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. *Electrochim Acta.* 2002;47(21):3469-81.

86. Castellote M, Andrade C, Alonso C. Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values. *Corros Sci.* 2002;44(11):2409-24.

87. Trejo D, Pillai RG. Accelerated Chloride Threshold Testing: Part I - ASTM A 615 and A 706 Reinforcement. *ACI Mater J.* 2003;100(6):519-27.

88. Oh BH, Jang SY, Shin YS. Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures. *Mag Concr Res.* 2003;55(2):117-24.

89. Wang S, Huang J, Pan D. Durability and service life prediction of concrete in harbor engineering. In: *Proceedings of the 6th National Conference on Concrete Durability.* 2004.

90. Morris W, Vico A, Vázquez M. Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements. *Electrochim Acta.* 2004;49(25):4447-53.

91. Izquierdo D, Alonso C, Andrade C, Castellote M. Potentiostatic determination of chloride threshold values for rebar depassivation - Experimental and statistical study. *Electrochim Acta.* 2004;49(17-18):2731-9.

92. Nygaard P V., Geiker MR. A method for measuring the chloride threshold level required to initiate reinforcement corrosion in concrete. *Mater Struct Constr.* 2005;38(278).

93. Oh BH, Jang SY, Shin YS. Experimental investigation of the threshold chloride concentration for corrosion initiation in reinforced concrete structures. *Mag Concr Res.* 2005;55(2):117-24.

94. Trejo D, Monteiro PJ. Corrosion performance of conventional (ASTM A615) and low-alloy (ASTM A706) reinforcing bars embedded in concrete and exposed to chloride environments. *Cem Concr Res.* 2005;35(3):562-71.

95. Radhakrishna G, Trejo D. Surface condition effects on critical chloride threshold of steel reinforcement. *ACI Mater J.* 2005;102(2):103-9.

96. Zhao S. Determination of critical chloride content and service life prediction of concrete in bridge structure. In: Society CCE, editor. *Proceeding of Seminar on Durability and Application of Concrete Engineering in 2006*. 2006. p. 193–9.
97. Zuo Z. *Research on the durability maintenance techniques of Jinshan Harbor Bridge*. 2006.
98. Alonso C, Recio FJ, Sánchez M, Andrade C. Chloride Threshold Determination in Prestressing Steel Beams. In: 11 DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components. 2008.
99. Manera M, Vennesland Ø, Bertolini L. Chloride threshold for rebar corrosion in concrete with addition of silica fume. *Corros Sci*. 2008;50(2):554–60.
100. Song X, Kong Q, Liu X. Experimental study on chloride threshold levels in OPC. *Tumu Gongcheng Xuebao/China Civ Eng J*. 2009;40(11):59–63.
101. Tang L, Utgenannt P. A field study of critical chloride content in reinforced concrete with blended binder. *Mater Corros*. 2009;60(8):617–22.
102. Markeset G. Critical chloride content and its influence on service life predictions. *Mater Corros*. 2009;60(8):593–6.
103. Li Z, Yang L. Effect of corrosion inhibitors on the chloride threshold values of reinforcing steel. *Concrete*. 2009;8(2009):25–7.
104. Yu H, Shi X, Hartt WH, Lu B. Laboratory investigation of reinforcement corrosion initiation and chloride threshold content for self-compacting concrete. *Cem Concr Res*. 2010;40(10):1507–16.
105. Zhang Q, Sun W, Shi J. Influence of mineral admixtures on chloride threshold level for corrosion of steel in mortar. *J Chinese Ceram Soc*. 2010;38(4):86–90.
106. Wei J, Wang T, Dong R. Influencing research of chloride on reinforced concrete material under dry-wet cycle. *Concrete*. 2010;2(2):4–6.
107. Geng C, Xu Y, Weng D, Wu X. A time-saving method to determine the chloride threshold level for depassivation of steel in concrete. *Constr Build Mater*. 2010;24(6):903–9.
108. Zhao S. *Study on Zoning of Marine Environment Based on Concrete Structure Durability*. 2010.
109. Wang S, Tian J, Fan Z. Research on theory and method of service life prediction of marine concrete structures based on exposure test and field investigation. *China Harbur Eng*. 2010;169(1):68–74.
110. Cheewaket T, Jaturapitakkul C, Chalee W. Initial corrosion presented by chloride threshold penetration of concrete up to 10 year-results under marine site. *Constr Build*

Mater. 2012;37:693–8.

111. Jiang L, Liu R, Mo L, Xu J, Chu H. Effect of chloride cation type on chloride threshold value for steel corrosion in concrete. *Jiangsu Daxue Xuebao [Ziran Kexue Ban]/Journal Jiangsu Univ (Natural Sci Ed)*. 2013;34(4):476–80.

112. Zhang J, Zhuang H, Wu Y, Liu R. Chloride ion erosion and prediction of initial corrosion time of steel bar in the existing coastal concrete. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal Build Mater*. 2014;17(3).

113. Wang S, Su Q, Fan Z, Li Q, Zhou X, Li K. Durability design principle and method for concrete structures in Hong Kong-Zhuai-Macau sea link project. *Tumu Gongcheng Xuebao/China Civ Eng J*. 2014;47(6):1–8.

114. Zhao T, Bi Z, Zhang P, Wang P, Jiang F. Ladder-shaped-electrode monitoring for corrosion of steel bar in concrete under chloride environment. *Jianzhu Cailiao Xuebao/Journal Build Mater*. 2014;17(6):989–93.

115. P.F. W, M.T. T, Y.W. C. A study on critical chloride ion concentration for corrosion of reinforcing steel in mortar. *J Chinese Inst Civ Hydraul Eng*. 2014;26(3):211–4.

116. Garcia V, François R, Carcasses M, Gegout P. Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes. *Mater Struct Constr*. 2014;47(9):1483–99.

117. Meira GR, Andrade C, Vilar EO, Nery KD. Analysis of chloride threshold from laboratory and field experiments in marine atmosphere zone. *Constr Build Mater*. 2014;55:289–98.

118. Li Z, Zhou Y, Qin M, Sun Y. Experimental study of tuff manufactured sand on chloride resistance of marine concrete. *Bull Chin Ceram Soc*. 2015;34(4):955–9.

119. Liu R, Jiang L, Huang G, Zhu Y, Liu X, Chu H, et al. The effect of carbonate and sulfate ions on chloride threshold level of reinforcement corrosion in mortar with/without fly ash. *Constr Build Mater*. 2016;113:90–5.

120. Pacheco J, Polder RB. Critical chloride concentrations in reinforced concrete specimens with ordinary Portland and blast furnace slag cement. *Heron*. 2016;61(2).

121. Lollini F, Redaelli E, Bertolini L. Investigation on the effect of supplementary cementitious materials on the critical chloride threshold of steel in concrete. *Mater Struct Constr*. 2016;49(10):4147–65.

122. Fakhri H, Fishman KL, Ranade R. A novel experimental method to determine the critical chloride content in cement-based composites. *Constr Build Mater*. 2020;263:120101.

123. Hausmann DA. Steel Corrosion in Concrete-How does it occur. *Mater Prot*. 1967;

124. Feliu V, González JA, Feliu S. Corrosion estimates from the transient response to a

potential step. *Corros Sci.* 2007;49(8):3241–55.

125. AENOR. UNE 83987. Determinación de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en el hormigón endurecido. 2009;

126. NORDTEST; Nordic Cooperation. NT Build 443. Accelerated chloride penetration. Nord method. 1995;1–5.

127. NORDTEST; Nordic Cooperation. NT Build 492. Rapid Chloride Migration Test (RCMT). Nord method. 1999;1–8.

128. Technical Committee CEN/TC 104. prCEN 12390-11. Testing hardened concrete. Determination of the chloride resistance of concrete, unidirectional diffusion. Eur Com Standarization. 2009;

129. AENOR. UNE-14629. Determinación del contenido en cloruros en el hormigón endurecido. 2007;

130. NORDTEST; Nordic Cooperation. NT Build 208. Chloride content by Volhard titration. Nord method. 1996;3:1–4.

131. Andrade C, Climent MA, de Vera G. Procedure for calculating the chloride diffusion coefficient and surface concentration from a profile having a maximum beyond the concrete surface. *Mater Struct Constr.* 2015;48(4):863–9.

132. Ann KY, Song HW. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corros Sci.* 2007;49(11):4113–33.

133. Ann KY, Ahn JH, Ryou JS. The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures. *Constr Build Mater.* 2009;23(1):239–45.

134. Angst U, Elsener B, Larsen CK, Vennesland Ø. Critical chloride content in reinforced concrete - A review. *Cem Concr Res.* 2009;39(12):1122–38.

135. Swamy RN, Hamada H, Laiw JC. A critical evaluation of chloride penetration into concrete in marine environment. *Corros Corros Prot Steel Concr.* 1994;1994.

136. Apostolopoulos CA, Demis S, Papadakis VG. Chloride-induced corrosion of steel reinforcement - Mechanical performance and pit depth analysis. *Constr Build Mater.* 2013;38:139–46.

137. Goyal A, Pouya HS, Ganjian E, Claisse P. A Review of Corrosion and Protection of Steel in Concrete. *Arab J Sci Eng.* 2018;43(10):5035–55.

138. Garcés P, Andrade MC, Saez A, Alonso MC. Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period. *Corros Sci.* 2005;47(2):289–306.

139. Popov BN. Corrosion of Structural Concrete. In: Corrosion Engineering. 2015.
140. Angst U, Elsener B, Larsen CK, Vennesland Ø. Chloride induced reinforcement corrosion: Rate limiting step of early pitting corrosion. *Electrochim Acta*. 2011;56(17):5877–89.
141. Angst UM, Elsener B, Larsen CK, Vennesland Ø. Chloride induced reinforcement corrosion: Electrochemical monitoring of initiation stage and chloride threshold values. *Corros Sci*. 2011;53(4):1451–64.
142. Angst UM. Chloride induced reinforcement corrosion in concrete – Concept of critical chloride content – methods and mechanisms. *Concept of Critical Chloride Content—Methods and ...*. 2011. 73 p.
143. Page CL, Short NR, Holden WR. The influence of different cements on chloride-induced corrosion of reinforcing steel. *Cem Concr Res*. 1986;16(1):79–86.
144. Climent-Llorca MA, Viqueira-Pérez E, Vera-Almenar G, López-Atalaya MM. Chloride contamination of concrete by interaction with PVC combustion gases. *Cem Concr Res*. 1998;28(2):2019–219.
145. Tuutti K. *Corrosion of Steel in Concrete*. [Stockholm]: Swedish Cement and Concrete Research institute; 1982.
146. Japan Society of Civil Engineers. *The state of the art and trends in research on rebar corrosion, anticorrosion and repair technology (2nd report)*. 2000.
147. Japan Society of Civil Engineers. *Standard Specifications for Concrete Structures*. Vol. 17. 2001.
148. Acosta Mora RE, Méndez Báez BA, Ramón Zamora JE, Bataller Prats R, Gandía-Romero JM. Forecasting comparison between normal and UHPFRC concrete due to marine weather action. In: Albiol Ibáñez JR, Medina Ramón FJ, editors. *Research in Building Engineering, EXCO'19*. Valencia, Spain: edita.me; 2019.
149. Liso Ferrando JR, Martínez Ibernón A, Bataller Prats R, Gandía-Romero JM. Passive layer destruction detection. Accumulated charge curve analysis. In: Araújo MA, Belie N De, Tittelboom K Van, editors. *Durable Concrete for Infrastructure under Severe Conditions Durable Concrete for Infrastructure under Severe Conditions*. Ghent, Belgium: Magnel Laboratory for Concrete Research; 2019.
150. Yu L, François R, Dang VH, L'Hostis V, Gagné R. Development of chloride-induced corrosion in pre-cracked RC beams under sustained loading: Effect of load-induced cracks, concrete cover, and exposure conditions. *Cem Concr Res*. 2015;67:246–58.
151. Ochoa Fernández P. *Determinación de corrientes de macropar en estructuras de hormigón armado*. Trabajo Final de Máster. Universitat Politècnica de València; 2019.
152. Martínez Ibernón A. *Modelización de los procesos de macropar galvánico en*

estructuras de hormigón armado. Tesis Final de Máster. Máster en Edificación. Universitat Politècnica de València; 2017.

153. Andrade C, Garcés P, Martínez I. Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide. *Corros Sci.* 2008;50(10):2959–64.

154. Cao C, Cheung MMS. Non-uniform rust expansion for chloride-induced pitting corrosion in RC structures. *Constr Build Mater.* 2014;51:75–81.

155. Gulikers J. Development of a galvanic monitoring probe to improve service life prediction of reinforced concrete structures with respect to reinforcement corrosion. *Constr Build Mater.* 1997;11(3):143–8.

156. Castaño JG, Arroyave C. La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Rev Metal.* 1998;34(3):274–80.

157. Hansson CM. An introduction to corrosion of engineering materials. *Corros Steel Concr Struct.* 2016;1:3–18.

158. Qian S, Zhang J, Qu D. Theoretical and experimental study of microcell and macrocell corrosion in patch repairs of concrete structures. *Cem Concr Compos.* 2006;28:685–95.

159. Ji YS, Zhao W, Zhou M, Ma HR, Zeng P. Corrosion current distribution of macrocell and microcell of steel bar in concrete exposed to chloride environments. *Constr Build Mater.* 2013;47:104–10.

160. Bacelar R, Independent F, View S. Corrosion of Hot-DIP Galvanized Steel Reinforcement. *Corros Prot Mater.* 2014;33(3):44–54.

161. Rodríguez J, Andrade C, Izquierdo D, Tanner P. El Eurocódigo 2 y la evaluación de estructuras de hormigón armado con armaduras corroídas. *Hormigón y Acero.* 2014;65(272):123–32.

162. Zhu W, François R, Liu Y. Propagation of corrosion and corrosion patterns of bars embedded in RC beams stored in chloride environment for various periods. *Constr Build Mater.* 2017;145:147–56.

163. Zhu W, François R, Poon CS, Dai JG. Influences of corrosion degree and corrosion morphology on the ductility of steel reinforcement. *Constr Build Mater.* 2017;148.

164. Zhu W. Effect of corrosion on the mechanical properties of the corroded reinforcement and the residual structural performance of the corroded beams. *INSA de Toulouse;* 2011.

165. Molina Huelva, M.; Gutiérrez Jiménez JP. Influencia de la Degradación de la Adherencia HORMIGÓN-ACERO en la Seguridad de las Estructuras de Hormigón Armado. In: *Jornadas IDASE MMH.* 2008.

166. Paredes J. Corrosión del acero en elementos de hormigón armado: vigas y columnas. Vol. 1. 2001.
167. Prieto Rábade M. Estudio de la adherencia de armaduras corroídas y su influencia en la capacidad resistente de elementos de hormigón armado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. 2014.
168. Krzywoń R. Assessment of existing bond models for externally bonded SRP composites. *Appl Sci.* 2020;10(23):1–23.
169. Fib Bulletin No. 10. Bond of reinforcement in concrete. State of art report. International Federation for Structural Concrete, Lausanne, Switzerland. 2000.
170. Materials B. CONTECVET : A validated Users Manual for assessing the residual service life of concrete structures. *Cem Concr Res.* 2001;(May):1–205.
171. Hornbostel K, Larsen CK, Geiker MR. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate - A literature review. *Cem Concr Compos.* 2013;39:60–72.
172. González JA, Miranda JM, Feliu S. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Corros Sci.* 2004;46(10):2467–85.
173. Balestra CET, Nakano AY, Savaris G, Medeiros-Junior RA. Reinforcement corrosion risk of marine concrete structures evaluated through electrical resistivity: Proposal of parameters based on field structures. *Ocean Eng.* 2019;187(February):106167.
174. Norwegian Public Roads Administration. Electrical resistivity of concrete. Oslo, Norway; 1995.
175. Feliu S, Andrade C, Gonzalez JA, Alonso C. A new method for in-situ measurement of electrical resistivity of reinforced concrete. *Mater Struct.* 1996;29:362–5.
176. Andrade C, Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Constr Build Mater.* 1996;10(5):315–28.
177. Andrade C, Alonso C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. *Constr Build Mater.* 2001;15(2–3):141–5.
178. Polder R, Andrade C, Elsener B, Vennesland Ø, Gulikers J, Weidert R, et al. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete. *Mater Struct.* 2001;33(10):603–11.
179. Broomfield JP, Millard S. Measuring Concrete Resistivity to Assess Corrosion Rates. *Concrete.* 2002;36(2):37–9.
180. Andrade C, Alonso C. Recommendations of RILEM TC-154-EMC: “Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion” Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Mater Struct.* 2004;37(273):623–43.

181. Dunn RC, Ross RA, Davis GD. Corrosion monitoring of steel reinforced concrete structures using embedded instrumentation. NACE - Int Corros Conf Ser. 2010;(July).
182. Sadowski L. Methodology for assessing the probability of corrosion in concrete structures on the basis of half-cell potential and concrete resistivity measurements. Sci World J. 2013;2013.
183. Proceq SA. Resipod Operating Instructions Concrete Durability Testing. 2017;29.
184. Azarsa P., Gupta R. Resistivity of Concrete for Electrical Durability Evaluation: A Review. Adv Mater Sci Eng. 2017;2017:1–30.
185. Yu B, Liu J, Chen Z. Probabilistic evaluation method for corrosion risk of steel reinforcement based on concrete resistivity. Constr Build Mater. 2017;138:101–13.
186. Bourreau L, Bouteiller V, Schoefs F, Gaillet L, Thauvin B, Schneider J, et al. Uncertainty assessment of concrete electrical resistivity measurements on a coastal bridge. Struct Infrastruct Eng. 2019;15(4):443–53.
187. Alonso C, Andrade C, Gonzalez JA. Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. Cem Concr Res. 1988;18(5):687–98.
188. AENOR. UNE-EN 83988-1. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método directo. 2008;1–10.
189. Morris W, Moreno EI, Sagüés AA. Practical evaluation of resistivity of concrete in test cylinders using a wenner array probe. Cem Concr Res. 1996;26(12):1779–87.
190. Gowers K, Millard S. Measurement of Concrete Resistivity for Assessment of Corrosion. ACI Mater J. 1999;96(5):536–41.
191. Wenner F. A method of measuring earth resistivity. Bull Bur Stand. 1916;12(4):469.
192. Elsener B. Electrochemical methods for monitoring of structures. SIA Doc D020, Non-Destructive Test Reinf Struct. 1989;
193. Millard SG, Harrison JA, Edwards AJ. Measurements of the electrical resistivity of reinforced concrete structures for the assessment of corrosion risk. J Non-Destructive Test. 1988;31(11).
194. UNE-EN 83988-2. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método de las cuatro puntas. 2014;
195. Andrade C, D'Andrea R. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y de su durabilidad. Alconpat. 2012;1(2):93–101.
196. PCTE PCTE. Resipod Operating Instructions. 2013.
197. PCTE PCTE. Resipod Brochure.

198. Gandía-Romero JM, Ramón JE, Bataller R, Palací DG, Valcuende M, Soto J. Influence of the area and distance between electrodes on resistivity measurements of concrete. *Mater Struct Constr.* 2017;50(1):11527.
199. Bataller R, Gandía JM, García-Breijo E, Alcañiz M, Soto J. A study of the importance of the cell geometry in non-Faradaic systems. A new definition of the cell constant for conductivity measurement. *Electrochim Acta.* 2015;153:263–72.
200. Stratfull RF. The Corrosion of Steel In a Reinforced Concrete Bridge. *Corrosion.* 1957;13(3):43–8.
201. Gronvold F. Localisation of Corroding Reinforcement By Electrochemical Potential Surveys. *Met Constr.* 1979;1:251–8.
202. American Society of Testing Materials. ASTM C 876/80 - Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in concrete. *Annu B ASTM Stand Am Soc Test Mater.* 1980;
203. ASTM International. Standard test method for corrosion potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. ASTM C876 - 15. G01.14., *ASTM Int.* 2015;1–8.
204. Elsener B, Andrade C, Gulikers J, Polder R, Raupach M. Half-cell potential measurements—Potential mapping on reinforced concrete structures. *Mater Struct.* 2003;36(7):461–71.
205. AENOR. UNE 112083 Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado. 2010;
206. Elsener B, Müller S, Suter M, Böhni H. *Corrosion Monitoring of Steel in Concrete - Theory and Practice.* London: Elsevier Ltd; 1990. 348 p.
207. Proceq Instruments. *Corrosion Analysis Proceq.* 2017.
208. PCTE. *Profometer Corrosion - Half Cell Potential Meter - PCTE.*
209. Leibbrandt A, Caprari G, Angst U, Siegwart RY, Flatt RJ, Elsener B. Climbing robot for corrosion monitoring of reinforced concrete structures. 2012 2nd Int Conf Appl Robot Power Ind CARPI 2012. 2012;2012-Janua:10–5.
210. Elsener B, Flatt RJ, Siegwart RY, Hürzeler C, Gilles C. Climbing robot for corrosion monitoring and sensor for potential mapping. Vol. 1. EP 2 653 864 A1, 2007. p. 1–18.
211. Saraswathy V, Song H-W. Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures - A Review. *Electrochem Sci.* 2007;2(January 2007):1–28.
212. ILZIC. Protection of reinforcement in concrete – An update, Galvanizing and other methods. by Indian Lead Zinc Inf Cent. 1995;36.
213. Pourbaix M. Lectures on electrochemical corrosion. Vol. 21. 1973. 1154–1157 p.

214. Kaesche H. Testing corrosion danger of steel reinforcement due to the admixtures in concrete. *Zement ku/k-gips*. 1973;7:289.
215. Baumell A. The effect of additives on the corrosion behaviour of steel in concrete. *Zement-Kalk-Gips*. 1959;7:294.
216. McCarter WJ, Vennesland Ø. Sensor systems for use in reinforced concrete structures. *Constr Build Mater*. 2004;18(6):351–8.
217. Jones DA. Measurement and Prevention of Corrosion by Electrochemical Methods. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*. 1972;11(1):12–23.
218. Butler JA V. Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force. *Trans Faraday Soc*. 1924;19(2):729–33.
219. Erdey-Gruz T, Volmer M. The theory of hydrogen overvoltage. *Ztschr Phys Chem*. 1930;150:203.
220. J. Tafel. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für Phys Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*. 1905;50:641–712.
221. Gabe DR. The centenary of Tafel ' s equation. *Trans Inst Met Finish*. 2005;83(3).
222. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corros Sci*. 2005;47(12):3202–15.
223. Chang ZT, Cherry B, Marosszeky M. Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete. *Corros Sci*. 2008;50(2):357–64.
224. Chang ZT, Cherry B, Marosszeky M. Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 2: A polarisation model for corrosion evaluation of steel in concrete. *Corros Sci*. 2008;50(11):3078–86.
225. Stern M., Geary AL. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *J Electrochem Soc*. 1957;104(1):56–63.
226. Bonhoeffer KF, Jena W. Über das Elektromotorische Verhalten von Eisen. *Zeitschrift für elektrochemie und Angew Phys chemie*. 1951;55(2):151–4.
227. Simmons EJ. Use of the Pearson Bridge in Corrosion Inhibitor Evaluation. *Corrosion-NACE*. 1955;11(6):255–60.
228. Skold RV, Larson TE. Measurement of the Instantaneous COrrOSion Rate By Means of Polarization Data. *Corrosion*. 1957;13(2):139–42.
229. Andrade C, Macias A, Feliu S, Escudero ML, Gonzalez JA. Quantitative measurement of the corrosion rate using a small counter electrode in the boundary of passive and corroded zones of a long concrete beam. *ASTM Spec Tech Publ*. 1990;(1065):134–42.

230. Andrade C, González JA. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Mater Corros.* 1978;29(8):515–9.
231. González JA, Albéniz J, Feliu S. Valores de la constante *B* del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes. *Rev Metal.* 1996;32(1).
232. Mansfeld F. The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents. *Advances in Corrosion Science and Technology.* 1976. p. 163–262.
233. Stern M, Weisert ED. Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate. *Proc Am Soc Test Mater.* 1959;
234. AENOR. UNE 112072. Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización. 2011;
235. ASTM Committee G59-97. Standard Test Method for Conducting Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. *Astm.* 2003;97[Reapproved 2009]:1–4.
236. MacDonald DD. An Impedance Interpretation of Small Amplitude Cyclic Voltammetry: I. Theoretical Analysis for a Resistive-Capacitive System. *Electrochem Soc.* 1978;9(125):1443.
237. MacDonald DD. A Method for Estimating Impedance Parameters for Electrochemical Systems That Exhibit Pseudoinductance. *Electrochem Soc.* 1978;12(125):2062.
238. Townley DW. Determination of Maximum Scan Rate for Linear Polarization Measurements. *Corrosion.* 1991;47(10):737–41.
239. Randles JEB. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss Faraday Soc.* 1947;1(0):11–9.
240. González JA, Molina A, Escudero ML, Andrade C. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete. *Corros Sci.* 1985;25(10):917–30.
241. Gonzalez JA, Molina A, Escudero ML, Andrade C. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates II. Other electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete. *Corros Sci.* 1985;25(7):519–30.
242. Scully JR. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. *Corrosion.* 2000;56(2):199–218.
243. Walter GW. Problems Arising in the Determination of Accurate Corrosion Rates From Polarisation Resistance Measurements. *Corros Sci.* 1977;17(12):983–93.
244. Walter GW, Madurasinghe MAD. Corrosion rates from low polarization data calculated by a galvanostatic, non-linear curve fitting method. *Corros Sci.*

1989;29(8):1039–55.

245. Kemula W, Kublik Z. Application of the hanging mercury drop electrode to an investigation of intermetallic compounds in mercury. *Nature*. 1958;182:1228–9.

246. Adams RN. *Electrochemistry at solid electrodes*. Marcel Dekker Inc.; 1969. 402 p.

247. Parker RE, Adams RN. Voltammetry at Solid Electrodes Anodic Polarography of the Phenylenediamines. *Anal Chem*. 1956;28(5):828–32.

248. Papouchado L, Bacon J, Adams RN. Potential step cyclic voltammetry for the study of electrode reaction mechanisms. *J Electroanal Chem*. 1970;24(1).

249. Poursaee A. Corrosion of steel in concrete structures. Jones G, editor. Vol. 61. Matthew Deams; 2016. 1–287 p.

250. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. *Surf Technol*. 1983;20(1):91–2.

251. Faulkner LR, Bard AJ. Electrogenerated Chemiluminescence I. Mechanism of Anthracene Chemiluminescence in N, N-Dimethylformamide Solution. *J Am Chem Soc*. 1968;90(23):6284–90.

252. Foulkes FR, McGrath P. Rapid cyclic voltammetric method for studying cement factors affecting the corrosion of reinforced concrete. *Cem Concr Res*. 1999;29(6).

253. Cabrini M, Lorenzi S, Pastore T. Cyclic voltammetry evaluation of inhibitors for localised corrosion in alkaline solutions. *Electrochim Acta*. 2014;124:156–64.

254. Pastore T, Cabrini M, Coppola L, Lorenzi S, Marcassoli P, Buoso A. Evaluation of the corrosion inhibition of salts of organic acids in alkaline solutions and chloride contaminated concrete. *Mater Corros*. 2011;62(2):187–95.

255. Mateo ML, Fernandez Otero T, Schiffrin DJ. Mechanism of enhancement of the corrosion of steel by alternating currents and electrocatalytic properties of cycled steel surfaces. *J Appl Electrochem*. 1990;20:26–31.

256. Burke LD, Whelan DP. Growth of electrochromic film on nickel in base under potential cycling conditions. *J Electroanal Chem*. 1980;109(1–3):385–8.

257. Burke LD, Lyons MEG. The formation and stability of hydrous oxide films on iron under potential cycling conditions in aqueous solution at high pH. *J Electroanal Chem*. 1986;198(2):347–68.

258. Zhang Y, Poursaee A. Study of the semi-conductive behavior of the passive film on carbon steel in simulated concrete pore solution under stress. *Anti-Corrosion Methods Mater*. 2015;62(6):363–70.

259. Rodriguez P, Ramirez E, Gonzalez JA. Methods for studying corrosion in reinforced

concrete. *Mag Concr Res.* 1994;46(167):81–90.

260. Videm K. Phenomena disturbing electrochemical corrosion rate measurements for steel in alkaline environments. *Electrochim Acta.* 2001;46(24–25):3895–903.

261. Poursaei A. Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete. *Cem Concr Res.* 2010;40(9):1451–8.

262. Feliu S, Gonzalez JA, Andrade C, Feliu V. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method. *Corros Sci.* 1986;26(11).

263. Jones DA, Greene ND. Electrochemical measurement of Low Corrosion Rates. *Corrosion.* 1966;22(7):198–205.

264. Glass GK, Page CL, Short NR, Zhang JZ. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete. *Corros Sci.* 1997;39(9):1657–63.

265. Glass GK, Page CL, Short NR, Yu SW. An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete. *Corros Sci.* 1993;35(5–8):1585–92.

266. Andrade C, Martínez I. Techniques for measuring the corrosion rate (polarization resistance) and the corrosion potential of reinforced concrete structures. *Non-Destructive Eval Reinf Concr Struct Non-Destructive Test Methods.* 2010;(July):284–316.

267. Videm K, Myrdal R. Electrochemical Behaviour of Steel in Concrete and Evaluation of the Corrosion Rate. *Corrosion.* 1997;53(9):734–42.

268. Barnett SA, Strivens TA, Williams-Wyn DEA. *JOCCA. J Oil Colour Chem Assoc.* 1984;67:275.

269. Newton CJ, Sykes JM. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. *Corros Sci.* 1988;28(11):1051–74.

270. Suzuki M, Kanno KI, Sato Y. An application of the coulometric method to corrosion rate measurements. *Mater Corros.* 1980;31(5):364–70.

271. Klinghoffer O. In Situ Monitoring of Reinforcement Corrosion by Means of Electrochemical Methods. *Nord Concr Res.* 1995;16:1–12.

272. Gowers KR, Bungey JH, Millard SG. Galvanostatic pulse transient analysis for determining concrete reinforcement corrosion rates.pdf. *R Soc Chem.* 1993;183:249–63.

273. Alvarez C. Development of the technique of pulse galvanostatic for measurement of corrosion on interphase steel-concrete. *Sci Tech.* 2007;36(36):579–84.

274. Millard SG, Gowers KR, Bungey JH. Galvanostatic Pulse Techniques: A Rapid Method of Assessing Corrosion Rates of Steel in Concrete Structures. In: *NACE International.*

Houston, Texas; 1995.

275. González JA, Cobo A, González MN, Feliu S. On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses. *Corros Sci*. 2001;43(4):611-25.
276. Law DW, Millard SG, Bungey JH. Use of galvanostatic pulse measurements on active reinforcing steel in concrete to assess corrosion rates. *Br Corros J*. 2001;36(1):75-80.
277. Law DW, Millard SG, Bungey JH. The use of galvanostatic pulse measurements to determine corrosion parameters. *Durab Build Mater components*. 1999;8:310-9.
278. Law DW. Galvanostatic pulse measurements of passive and active reinforcing steel in concrete. *Corrosion*. 2000;56(1):48-56.
279. So H, Millard SG. Assessment of Corrosion Rate of Reinforcing Steel in Concrete Using Galvanostatic Pulse Transient Technique. *Int J Concr Struct Mater*. 2007;1(1):83-8.
280. Frølund T, Jensen FM, Bassler R. Determination of Reinforcement Corrosion Rate By Means of the Galvanostatic Pulse Technique. *First Int Conf Bridg Maintenance, Saf Manag*. 2002;14-7.
281. Dou YT, Hao BH, Meng B, Xie J, Dong ML, Zhang AL. The study to the corrosion of reinforcing steel in concrete by using Galvanostatic Pulse Technique. *Appl Mech Mater*. 2014;501-504:916-9.
282. Poursaee A, Hansson CM. Galvanostatic pulse technique with the current confinement guard ring: The laboratory and finite element analysis. *Corros Sci*. 2008;50(10):2739-46.
283. Delahay P. Coulostatic method for the kinetic study of fast electrode processes. I. Theory. *J Phys Chem*. 1962;66(11):2204-7.
284. Kanno K ichi, Suzuki M, Sato Y. Coulostatic Method for Rapid Estimation of Corrosion Rate; Application To Sb46 in 1N H2So4 and Ss41 in Distilled Water. *Corros Eng*. 1977;26(12):697-701.
285. Kanno K ichi, Suzuki M, Sato Y. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulostatic method. Vol. 20, *Corrosion Science*. 1980. p. 1059-66.
286. Sánchez MA, Paus GF, Pdená JJ. Estudio comparativo de los métodos de pulso galvanostático e impulso coulóstático en la determinación de los parámetros del circuito equivalente de Grahame. *Rev Técnica la Fac Ing Univ Zulia*. 1978;10(1):29-31.
287. Hassanein AM, Glass GK, Buenfeld NR. The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete. *NDT E Int*. 1998;31(4):265-72.
288. Rodríguez P, González JA. Use of the coulostatic method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete. *Mag Concr Res*. 1994;46(167):91-7.

289. Bastidas DM, Gonzalez JA, Feliu S, Cobo A, Miranda JM. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses. *Corrosion*. 2007;63(12):1094–100.
290. Birbilis N, Nairn KM, Forsyth M. On the electrochemical response and interfacial properties of steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostatic pulses. *Electrochim Acta*. 2004;49(25):4331–9.
291. Feliu V, González JA, Andrade C, Feliu S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions. *Corros Sci*. 1998;40(6):975–93.
292. Qiao G, Ou J. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA. *Electrochim Acta*. 2007;52(28):8008–19.
293. Silverman D. Simple Models/Practical Answers Using the Electrochemical Impedance Technique. *Corrosion Testing and Evaluation: Silver Anniversary Volume*. 1990. p. 379-379–18.
294. Jones DA. Principles and prevention of corrosion. Macmillan Publishing Company, editor. *Materials & Design*. 1992.
295. Lasia A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. *Mod Asp Electrochem*. 1999;32:143–248.
296. Silverman D. Primer on the AC impedance technique. *Electrochemical techniques for corrosion engineering*. 1986.
297. ..Princeton Applied Research. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*.
298. .Instruments G. *Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance*. 2007. p. 1–11.
299. Lemoine L, Wenger F, Galland J. Study of the corrosion of concrete reinforcement by electrochemical impedance measurement. *ASTM Spec Tech Publ*. 1990.
300. Martínez I, Andrade C. Application of EIS to cathodically protected steel: Tests in sodium chloride solution and in chloride contaminated concrete. *Corros Sci*. 2008;50(10):2948–58.
301. John DG, Searson PC, Dawson JL. Use of AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions. *Br Corros J*. 1981;16(2):102–6.
302. Mendoza-Flores J, Durán Romero R, Genescá Llongueras J. *Espectroscopía De Impedancia Electroquímica En Corrosión*. Apuntes de la Facultad de Química de la UNAM. 2014. 33 p.
303. Feliu V, González JA, Andrade C, Feliu S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations. *Corros Sci*. 1998;40(6):995–1006.

304. Vedalakshmi R, Thangavel K. Reliability of Electrochemical Techniques to Predict the Corrosion Rate of Steel in Concrete Structures. *Arab J Sci Eng*. 2011;36(1):769.
305. Gonzalez JA, Miranda JM, Birbilis N, Feliu S. Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Reinforcing Steel: Limitations and Advantages. *Corrosion*. 2005;61(1):37–50.
306. ASTM Norma G 106. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. *Astm*. 1999;03(Reapproved):1–11.
307. Sathyanarayana S. Absolute values of instantaneous corrosion rates by faradaic rectification. *J Electroanal Chem*. 1975;62(1):209–18.
308. Gill JS, Callow LM, Scantlebury JD. Corrosion Measurements Derived from Small Perturbation Non-Linearity-Part 1: Harmonic Analysis. *Corrosion*. 1983;39(2):61–6.
309. Eden DA, Rothwell AN. Electrochemical Noise Data: Analysis, Interpretation and Presentation. *NACE Int*. 1992;1–12.
310. Sánchez-Amaya JM, Bethencourt M, Gonzalez-Rovira L, Botana YFJ. Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *Rev Metal*. 2009;45(2):143–56.
311. Gowers KR, Millard SG. Electrochemical techniques for corrosion assessment of reinforced concrete structures. *Proc Inst Civ Eng Struct Build*. 1999;134(2):129–37.
312. Legat A, Dolecek V. Chaotic Analysis of Electrochemical Noise Measured on Stainless Steel. *Electrochem Soc*. 1995;142(6):1851.
313. Leban M, Dolecek V, Legat A. Comparative Analysis of Electrochemical Noise Generated During Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel. *Corrosion*. 2000;56(9):921–7.
314. Mansfeld F, Lee CC, Zhang G. Comparison of electrochemical impedance and noise data for polymer coated steel in the frequency domain. *Mater Sci Forum*. 1998;289–292(PART 1):93–106.
315. Lowe A, Eren H, Fung CC. Detection of electrode asymmetry in electrochemical noise analysis. *IEEE Reg 10 Int Conf Electr Electron Technol*. 2001;(February):748–51.
316. Legat A, Osredkar J, Kuhar V, Leban M. Detection of various types of corrosion processes by the chaotic analysis of electrochemical noise. *Mater Sci Forum*. 1998;289–292(PART 2):807–12.
317. Leban M, Legat A, Doleček V. Electrochemical noise during non-stationary corrosion processes. *Werkstoffe und Korrosion*. 2001;52(6):418–25.
318. Kearns JR, Scully JR, Roberge PR, Reichert DL. Electrochemical noise measurement for corrosion applications. *ASTM Spec Tech Publ*. 1996;1277.

319. Tullmin M, Hansson CM. Electrochemical Noise Measurements on Carbon and Stainless Steel Reinforcing Steels. In: Corrosion 98. San Diego, California; 1998.
320. Videm K. Field and laboratory experience with electrochemical methods for assessing corrosion of steel in concrete. *Mater Sci Forum*. 1998;289-292(PART 1):3-14.
321.Cottis RA. Interpretation of Electrochemical Noise Data. *Corrosion*. 2001;57.
322. Mansfeld F, Sun Z, Hsu CH. Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise. *Electrochim Acta*. 2001;46(24-25):3665-74.
323. Bertocci U, Gabrielli C, Huet F, Keddad M. Noise Resistance Applied to Corrosion Measurements: I. Theoretical Analysis. *Electrochem Soc*. 1997;144(1):31.
324. Xia D-H, Song S, Behnamian Y, Hu W, Cheng YF, Luo J-L, et al. Review—Electrochemical Noise Applied in Corrosion Science: Theoretical and Mathematical Models towards Quantitative Analysis. *J Electrochem Soc*. 2020;167(8):081507.
325. Legat A, Zevnik C. The electrochemical noise of mild and stainless steel in various water solutions. *Corros Sci*. 1993;35(5-8):1661-6.
326. Mariaca L, Bautista A, Rodriguez P, Gonzalez JA. Use of electrochemical noise for studying the rate of corrosion of reinforcements embedded in concrete. *Mater Struct Constr*. 1997;30(10):613-7.
327. Aballe A, Bethencourt M, Botana FJ, Marcos M. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data. *Electrochim Acta*. 1999;44(26):4805-16.
328. Wharton JA, Wood RJK, Mellor BG. Wavelet analysis of electrochemical noise measurements during corrosion of austenitic and superduplex stainless steels in chloride media. *Corros Sci*. 2003;45(1):97-122.
329. B. Elsener, O. Klinghoffer, T. Frolund, E. Rislund, Y. Schiegg HB. Assessment of Reinforcement Corrosion By Means of Galvanostatic Pulse Technique. *IntConf "Repair Concr Struct Svolvær, Norw*. 1997;(July):1-10.
330. Tang L. A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. 9th Int Conf Durab Build Mater Components. 2002;(Elsener 1995):17-20.
331. Kong L, Qiao G, Zhang T, Song G. Steel bar corrosion monitoring by potentiostatic pulse method. Vols. 163-167, *Advanced Materials Research*. 2011. p. 2941-4.
332. Lakshminarayanan V, Rajagopalan SR. Applications of exponential relaxation methods for corrosion studies and corrosion rate measurement. *Proc Indian Acad Sci - Chem Sci*. 1986;97(3-4):465-77.
333. Lakshminarayanan V, Rajagopalan SR. A potential controlled transient technique for corrosion studies. *J Electroanal Chem*. 1991;303(1-2):95-104.

334. Deo RN, Birbilis N, Cull JP. Measurement of corrosion in soil using the galvanostatic pulse technique. *Corros Sci.* 2014;80:339–49.
335. Lu C, Peiyu Y. An algorithm of galvanostatic pulse method to determine the corrosion status of reinforcement in concrete. *Corros Sci.* 2000;42(4):675–86.
336. Christodoulou C, Goodier CI, Austin SA, Webb J, Glass G. On-site transient analysis for the corrosion assessment of reinforced concrete. *Corros Sci.* 2012;62(June 2014):176–83.
337. Birbilis N, Nairn KM, Forsyth M. Transient response analysis of steel in concrete. *Corros Sci.* 2003;45(9):1895–902.
338. Reinmuth WH. Theory of Diffusion Limited Charge-Transfer Processes in Electroanalytical Techniques. *Anal Chem.* 1962;34(11):1446–54.
339. Ramón JE, Gandía-Romero JM, Bataller R, Alcañiz M, Valcuende M, Soto J. Potential step voltammetry: An approach to corrosion rate measurement of reinforcements in concrete. *Cem Concr Compos.* 2020;110(4).
340. Ramón JE, Martínez-Ibernón A, Gandía-Romero JM, Fraile R, Bataller R, Alcañiz M, et al. Characterization of electrochemical systems using potential step voltammetry. Part I: Modeling by means of equivalent circuits. *Electrochim Acta.* 2019;323.
341. Martínez-Ibernón A, Ramón JE, Gandía-Romero JM, Gasch I, Valcuende M, Alcañiz M, et al. Characterization of electrochemical systems using potential step voltammetry. Part II: Modeling of reversible systems. *Electrochim Acta.* 2019;328.
342. Ramón Zamora JE, Gandía-Romero JM, Valcuende Payá M, Bataller Prats R. Integrated Sensor Network for Monitoring Steel Corrosion in Concrete Structures. *Vitrubio2.* 2016;1(Sensors):64–79.
343. Ramón JE, Gandía-Romero JM, Bataller R, Martínez-Ibernón A, Gasch I, Soto J. Integrated sensor network for monitoring steel corrosion in concrete structures. 6th Int Conf Durab Concr Struct ICDCS 2018. 2018;(July):615–9.
344. Engell H-J. Verfahren zur Messung der Auflösungs geschwindigkeit korrodierender Metalle in lufthaltigen Lösungen. *Arch für das Eisenhüttenwes.* 1958;29(9):553–8.
345. Barnartt S. Two-point and three-point methods for the investigation of electrode reaction mechanisms. *Electrochim Acta.* 1970;15(8):1313–24.
346. Johnson CA, Barnartt S. Constant-potential reactions simultaneously controlled by charge-transfer and mass-transfer polarization at planar, spherical, and cylindrical electrodes. *J Phys Chem.* 1967;71(6):1637–46.
347. Johnson CA, Barnartt S. On the Ratio Method of Analysis of Potentiostatic Current-Time Curves for Planar Electrodes. *Electrochem Soc.* 1967;103(10):626–7.

348. Jankowski J, Juchniewicz R. A four-point method for corrosion rate determination. *Corros Sci.* 1980;20(7):841–51.
349. Periassamy M, Krishnaswamy PR. Corrosion rate and tafel slopes from polarization curves. *J Electroanal Chem.* 1975;61(3):349–52.
350. Bandy R. The simultaneous determination of tafel constants and corrosion rate—a new method. *Corros Sci.* 1980;20(8–9):1017–28.
351. Moreland PJ, Rowlands JC. Technique and Instrumentation for Polarisation Resistance Measurements: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on 'Physicochemical Testing Methods of Corrosion—Fundamentals and Application.' *Br Corros J.* 1977;12(2):72–9.
352. BeleevskiiKA VS, V. K, V. N, Vasil'ev Y. Estimating Corrosion Current and Tafel Constants from the Curvature of Voltammetric Curves Near the Free-Corrosion Potential. *Prot Met.* 2004;40(2):566–9.
353. Mansfeld F. Tafel Slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements. *Corrosion.* 1973;29(10):397–402.
354. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corros Sci.* 2005;47(12):3178–86.
355. Oldham KB, Mansfeld F. Corrosion rates from polarization curves: A new method. *Corros Sci.* 1973;13(10):813–9.
356. Gerchakov SM, Udey LR, Mansfeld F. An Improved Method for Analysis of Polarization Resistance Data. *Corrosion.* 1981;37(12):696–700.
357. Rocchini G. The determination of tafel slopes by an integral method. Vol. 36, *Corrosion Science.* 1994. p. 113–25.
358. Sathiyarayanan S, Natarajan P, Saravanan K, Srinivasan S, Venkatachari G. Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique. *Cem Concr Compos.* 2006;28(7):630–7.
359. Andrade C, Alonso C, Gulikers J, Polder R, Cigna R, Vennesland, et al. RILEM TC 154-EMC: "Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion". Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Mater Struct Constr.* 2004;37(273):623–43.
360. Feliu S, Gonzalez JA, Feliu S, Andrade MC. Confinement of the electrical signal for in situ measurement of polarization resistance in reinforced concrete. *ACI Mater J.* 1990;87(5):457–60.
361. Andrade C, Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. Vol. 10, *Construction and Building Materials.* 1996. p. 315–28.

362. Sehgal A, Kho YT, Osseo-Asare K, Pickering HW. Comparison of Corrosion Rate-Measuring Devices for Determining Corrosion Rate of Steel in Concrete Systems. *Corrosion*. 1992;48(10):871–80.
363. Andrade C, Alonso C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Constr Build Mater*. 1996;10(5):315–28.
364. ..Instruments Germann. GalvaPulse Brochure. Germann Instrument. 2000. p. 64–7.
365. PCTE PCTE. GalvaPulse - Instruction and Maintenance Manual. 2007;
366. PCTE PCTE. Galvapulse – Corrosion Rate Measurement.
367. James Instruments, S.A. MC. Gecor 8 James Instruments.
368. FORCE Technology. FORCE Technology - CorroMap.
369. FORCE Technology. FORCE Technology - Catalogue for Products related to Corrosion Monitoring in Concrete. 2004.
370. Feliu S, González JA, Andrade C. Multiple-electrode method for estimating the polarization resistance in large structures. *J Appl Electrochem*. 1996;26(3):305–9.
371. Giatech. Connection-Less Electrical Pulse Response Analysis (CEPRA). Test Method for Corrosion Rate Measurement. 2015.
372. Giatec. iCOR User Manual. 2012.
373. Giatec. Device for Detecting and Measuring the Rate of Rebar Corrosion. 2012.
374. Martínez I, Andrade C. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures. *Cem Concr Compos*. 2009;31(8):545–54.
375. Pereira EV, Figueira RB, Salta MML, da Fonseca ITE. A galvanic sensor for monitoring the corrosion condition of the concrete reinforcing steel: Relationship between the galvanic and the corrosion currents. *Sensors*. 2009;9(11):8391–8.
376. Figueira RB. Electrochemical sensors for monitoring the corrosion conditions of reinforced concrete structures: A review. *Appl Sci*. 2017;7(11).
377. Poursaee A. Automatic system for monitoring corrosion of steel in concrete. *Adv Eng Softw*. 2009;40(11):1179–82.
378. Broomfield JP, Davies K, Hladky K. The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures. *Cem Concr Compos*. 2002;24(1):27–34.
379. Martínez I, Andrade C, Castillo A, Rebolledo N, D’Andrea R. Embedded sensors for the monitoring of durability in Spain. 2nd Int Conf Sustain Constr Mater Technol. 2010.
380. Germann Instruments. CorroEye Brochure.

381. Qiao G, Hong Y, Song G, Li H, Ou J. Electrochemical characterization of the solid-state reference electrode based on NiFe 20 4 film for the corrosion monitoring of RC structures. *Sensors Actuators, B Chem.* 2012;168:172–7.
382. Muralidharan S, Saraswathy V, Berchmans LJ, Thangavel K, Ann KY. Nickel ferrite (NiFe₂O₄): A possible candidate material as reference electrode for corrosion monitoring of steel in concrete environments. *Sensors Actuators, B Chem.* 2010;145(1):225–31.
383. Maruthapandian V, Saraswathy V, Muralidharan S. Development of solid state embeddable reference electrode for corrosion monitoring of steel in reinforced concrete structures. *Cem Concr Compos.* 2016;74:100–8.
384. Karthick SP, Muralidharan S, Saraswathy V, Thangavel K. Long-term relative performance of embedded sensor and surface mounted electrode for corrosion monitoring of steel in concrete structures. *Sensors Actuators, B Chem.* 2014;192:303–9.
385. Hong Y, Qiao G, Song G. Preparation of the NiFe 2 0 4 electrochemical film for the solid-state reference electrode based on EB-PVD. *Appl Surf Sci.* 2012;258(22):8934–9.
386. Dong SG, Lin CJ, Hu RG, Li LQ, Du RG. Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor. *Electrochim Acta.* 2011;56(4):1881–8.
387. Xu CN, Miyazaki K, Watanabe T. Humidity sensors using manganese oxides. *Sensors Actuators, B Chem.* 1998;46(2–3):87–96.
388. Muralidharan S, Ha TH, Bae JH, Ha YC, Lee HG, Kim DK. A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures. *Meas J Int Meas Confed.* 2007;40(6):600–6.
389. Karthick Subbiah, Saraswathy Velu, Kwon SJ, Lee HS, Natarajan Rethinam, Park DJ. A novel in-situ corrosion monitoring electrode for reinforced concrete structures. *Electrochim Acta.* 2018;259:1129–44.
390. Duffó GS, Farina SB, Giordano CM. Embeddable reference electrodes for corrosion monitoring of reinforced concrete structures. *Mater Corros.* 2010;61(6):480–9.
391. FORCE Technology. ERE 20 Reference electrode Reference electrode for potential measurements in rein- forced concrete.
392. PCTE PCTE. ERE20 Embeddable Reference Electrodes.
393. Arup H, Klinghoffer O, Mietz J. Long Term Performance of MnO₂ Reference Electrodes in Concrete. *Corrosion.* 1997;{243}.
394. Germann Instruments. ERE-Probe.
395. Jin M, Xu J, Jiang L, Gao G, Chu H, Xiong C, et al. Electrochemical characterization of a solid embeddable Ag/AgCl reference electrode for corrosion monitoring in reinforced

- concrete. *Electrochemistry*. 2014;82(12):1040–6.
396. Brewer PJ, Leese RJ, Brown RJC. An improved approach for fabricating Ag/AgCl reference electrodes. *Electrochim Acta*. 2012;71:252–7.
397. Broomfield JP. Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair. 2006;2(1):1–296.
398. Raupach M. Corrosion Monitoring Using a New Sensor System for Installation into Existing Structures. *Durab Build Mater Components*. 1999;365–75.
399. Raupach M, Schießl P. Macrocell sensor systems for monitoring of the corrosion risk of the reinforcement in concrete structures. *NDT E Int*. 2001;34(6):435–42.
400. Park ZT, Choi YS, Kim JG, Chung L. Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structure: Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete. *Cem Concr Res*. 2005;35(9):1814–9.
401. Yoo YH, Nam TH, Choi YS, Kim JG, Chung L. A galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Laboratory tests to determine the cathodic protection and stray-current. *Met Mater Int*. 2011;17(4):623–9.
402. Yoo JH, Park ZT, Kim JG, Chung L. Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 1. Laboratory tests to correlate galvanic current with actual damage. *Cem Concr Res*. 2003;33(12):2057–62.
403. FORCE Technology. CorroWatch Multiprobe.
404. FORCE Technology. CorroWatch Multisensor.
405. PCTE. CorroRisk.
406. Gandía-Romero JM, Bataller R, Monzón P, Campos I, García-Breijo E, Valcuende M, et al. Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete. *Sensors Actuators, B Chem*. 2016;222:407–18.
407. Gandiá-Romero JM, Campos I, Valcuende M, García-Breijo E, Marcos MD, Payá J, et al. Potentiometric thick-film sensors for measuring the pH of concrete. *Cem Concr Compos*. 2016;68:66–76.
408. Xu C, Li Z, Jin W. A new corrosion sensor to determine the start and development of embedded rebar corrosion process at coastal concrete. *Sensors (Switzerland)*. 2013;13(10):13258–75.
409. Duffó G, Farina SB, Arva A, Giordano CM, Lafont C. Development of sensors for checking corrosion processes in reinforced concrete. 2006;

410. Duffó G, Farina SB, Arva EA, Giordano CM, Lafon CJ. Sistema integrado de monitoreo de la corrosión del acero en el hormigón armado. Congr SAM/CONAMET 2007. 2007;(August).
411. Duffó GS, Farina SB. Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures. *Constr Build Mater.* 2009;23(8):2746–51.
412. Yu H, Caseres L. An embedded multi-parameter corrosion sensor for reinforced concrete structures. *Mater Corros.* 2012;63(11):1011–6.
413. Andrade C. Electrochemical methods for on-site corrosion detection. *Struct Concr.* 2020;21(4):1385–95.
414. Virginia Technologies Inc. ECI-1 Embedded Corrosion Instrument Corrosion Monitoring of Steel Reinforced Concrete. 2012.
415. Intertek. Corrosion Monitoring Systems and Sensors to Track Material Durability in Concrete Structures Updated with new products. 2013.
416. Zhang J, Liu C, Sun M, Li Z. An innovative corrosion evaluation technique for reinforced concrete structures using magnetic sensors. *Constr Build Mater.* 2017;135.
417. Zhou Z, Graver T, Hsu L, Ou J. Techniques of Advanced FBG sensors: fabrication, demodulation, encapsulation and their application in the structural health monitoring of bridges. *Pacific Sci Rev.* 2003;5(1):116–21.
418. Hill KO, Meltz G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. *J Light Technol.* 1997;15(8):1263–76.
419. Maalej M, Ahmed SFU, Kuang KSC, Paramasivam P. Fiber optic sensing for monitoring corrosion-induced damage. *Struct Heal Monit.* 2004;3(2):165–76.
420. Mayorga-Cruz D, Márquez-Aguilar PA, Sarmiento-Martínez O, Uruchurtu-Chavarín J. Evaluation of corrosion in electrochemical systems using Michelson interferometry. *Opt Lasers Eng.* 2007;45(1):140–4.
421. Lv H, Zhao X, Zhan Y, Gong P. Damage evaluation of concrete based on Brillouin corrosion expansion sensor. *Constr Build Mater.* 2017;143:387–94.
422. Zhao X, Gong P, Qiao G, Lu J, Lv X, Ou J. Brillouin corrosion expansion sensors for steel reinforced concrete structures using a fiber optic coil winding method. *Sensors.* 2011;11(11):10798–819.
423. Sun Y, Shi B, Chen SE, Zhu H, Zhang D, Lu Y. Feasibility study on corrosion monitoring of a concrete column with central rebar using BOTDR. *Smart Struct Syst.* 2014;13(1).
424. Wan KT, Leung CKY. Durability tests of a fiber optic corrosion sensor. *Sensors.* 2012;12(3):3656–68.

425. Wan KT, Leung CKY, Chen L. A novel optical fiber sensor for steel corrosion in concrete structures. *Sensors*. 2008;8(3):1960–76.
426. Smart concrete: A step forward towards smart cities;2018.
427. Sika. Sika® ViscoCrete® -20 HE. 2019;1–3.
428. AENOR. UNE-EN 12390-3. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas. 2009;UNE-EN.
429. AENOR. UNE-EN 83980. Determinación de la absorción de agua, la densidad y la porosidad accesible al agua del hormigón. 2014;
430. AENOR. UNE-EN 83982. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido. Método Fagerlund. 2008;
431. AENOR. UNE-EN 83966. Acondicionamiento de probetas de hormigón para los ensayos de permeabilidad a gases y capilaridad. 2008;
432. AENOR. UNE-EN 83981. Determinación de la permeabilidad al oxígeno del hormigón endurecido. 2008;
433. UNI 11164. Determinazione della permeabilità all'ossigeno. 2005;
434. Sika. Sikalastic®-612. 2019.
435. Torrent RJ. A two-chamber vacuum cell for measuring the coefficient of permeability to air of the concrete cover on site. *Mater Struct*. 1992;25(6):358–65.
436. Torrent RJ. PermeaTORR Brochure. 2019.
437. Gjorv OE, Vennesland Ø. Diffusion of chloride ions from seawater into concrete. *Cem Concr Res*. 1979;9(2):229–38.
438. American Concrete Institute A. Standard Test Method for Electrical Indication of Chloride's Ability to Resist Chloride (ASTM C1202-94). V04.02. Standards AB of, editor. Vol. 1982. Philadelphia; 1994. 323 p.
439. Sika. Sika® Sikaguard®-62.
440. AENOR. UNE-EN 12390-11. Ensayos en Hormigón Endurecido. Parte 11: Determinación de la resistencia a los cloruros del hormigón , difusión unidireccional. 2019;
441. Lliso-Ferrando JR, Valcuende M, Gasch I, Calabuig Pastor R. Methodology test influence on the calculation of the chloride diffusion coefficient in concrete according to the prCEN/TS 12390-11 test method. In: XXXIV Saló Tecnològic de la Construcció EXCO'20. Valencia, Spain; 2020.
442. Lliso-Ferrando JR, Valcuende M, Gasch I. Non-steady state chloride diffusion

coefficient analysis in several concrete dosages through the prEN/TS 12390-11 test method. In: XXXV Sal3n Tecnol3gico de la Construcci3n EXCO'21. Valencia, Spain; 2021.

443. AENOR. UNE-EN 83993-2. Determinaci3n de la velocidad de penetraci3n de la carbonataci3n en el hormig3n endurecido. Parte 2: M3todo acelerado. 2013;

444. Euler M. Carbon dioxide levels in atmosphere reach record high. The guardian. 2021.

445. Sanju3n MA, Andrade C, Cheyrezy M. Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. Adv Cem Res. 2003;15(4):171–80.

446. Ho DWS, Lewis RK. Carbonation of concrete and its prediction. Cem Concr Res. 1987;17(3):489–504.

447. Castellote M, Fernandez L, Andrade C, Alonso C. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. Mater Struct Constr. 2009;42(4):515–25.

448. Cui H, Tang W, Liu W, Dong Z, Xing F. Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. Constr Build Mater. 2015;93:522–7.

449. Chang CF, Chen JW. The experimental investigation of concrete carbonation depth. Cem Concr Res. 2006;36(9):1760–7.

450. AENOR. UNE 112011. Determiaci3n de la profundidad de carbonataci3n en hormigones endurecidos y puestos en servicio. 2011;

451. Sika. Sika® Sikaflex®-111 Stick&Seal. 2019;1–4.

452. Calleja J. Adiciones y cementos con adiciones. Mater Construcci3n. 1983;33.

453. Li PP, Brouwers HJH, Chen W, Yu Q. Optimization and characterization of high-volume limestone powder in sustainable ultra-high performance concrete. Constr Build Mater. 2020;242.

454. Wang W, Liu J, Agostini F, Davy CA, Skoczylas F, Corvez D. Durability of an Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPC) under progressive aging. Cem Concr Res. 2014;55:1–13.

455. Kazemi-Kamyab H, Muller ACA, Denari3 E, Br3hwiler E, Scrivener K. Kinetics of mixing-water repartition in UHPC paste and its effect on hydration and microstructural development. Cem Concr Res. 2019;124(July):105784.

456. Valcuende M, Lliso-Ferrando JR, Roig-Flores M, Gand3a-Romero JM. Porous Structure of Ultra-High-Performance Fibre-Reinforced Concretes. Materials [Basel]. 2021;14:1637.

457. Leemann A, M3nch B, Gasser P, Holzer L. Influence of compaction on the interfacial

- transition zone and the permeability of concrete. *Cem Concr Res.* 2006;36(8):1425–33.
458. Kupwade-Patil K, Palkovic SD, Bumajdad A, Soriano C, Büyükköztürk O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. *Constr Build Mater.* 2018;158:574–90.
459. Baroghel-Bouny V. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages—Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction—Etat de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la bas. Bagnaux, France; 2004.
460. Alonso MC, Criado M, Giménez M, Menéndez E, et al. RESHEALIENCE: Rethinking coastal defence and Green-energy Service infrastructures. 2019.
461. Valcuende M, Lliso-Ferrando JR, Roig-Flores M, Gandía-Romero JM. Porous Structure of ultra-high-performance fibre-reinforced concretes. *Materials (Basel).* 2021;14(7).
462. AFGC/SETRA Groupe de travail BFUP. Betons fibres a ultra-hautes performances Ultra High Performance Fibre-Reinforced Concretes. Recommendations. *Doc Sci Tech.* 2013;(June):359.
463. Hooton D, Pun P. Influence of silica fume on chloride resistance of concrete. 2014;(May).
464. Byfors K. Influence of silica fume and fly ash on chloride diffusion and pH values in cement paste. *Cem Concr Res.* 1987;17(1):115–30.
465. Torii K, Kawamura M. Pore structure and chloride ion permeability of mortars containing silica fume. *Cem Concr Compos.* 1994;16(4):279–86.
466. Jensen OM. Chloride ingress in cement paste and mortar measured by Electron Probe Micro Analysis. Ser Rep - Tech Univ Denmark, Dep Struct Eng Mater. 1999;(51).
467. Jensen OM, Hansen PF, Coats AM, Glasser FP. Chloride ingress in cement paste and mortar. *Cem Concr Res.* 1999;29(9):1497–504.
468. Bentz DP, Jensen OM, Coats AM, Glasser FP. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials. I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cem Concr Res.* 2000;30(6):953–62.
469. Andrade C. Concepts on the chloride diffusion coefficient. In: Third RILEM workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. Madrid, Spain; 2005.
470. Valcuende M, Lliso-Ferrando JR, Ramón-Zamora JE, Soto J. Corrosion Resistance of Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete. Press. 2021;
471. Sohail MG, Kahraman R, Al Nuaimi N, Gencturk B, Alnahhal W. Durability characteristics of high and ultra-high performance concretes. *J Build Eng.* 2021;33(July

2020]:101669.

472. Tafraooui A, Escadeillas G, Vidal T. Durability of the Ultra High Performances Concrete containing metakaolin. *Constr Build Mater.* 2016;112:980–7.

473. Roux N, Andrade C, Sanjuan MA. EXPERIMENTAL STUDY OF DURABILITY OF REACTIVE POWDER CONCRETES By N. Roux,t C. Andrade,z and M. A. Sanjuan 3. *J Mater Civ Eng.* 1996;8(February):1–6.

474. Rao NV, Meena T. A review on carbonation study in concrete. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017;263(3).

475. Gonen T, Yazicioglu S. The influence of mineral admixtures on the short and long-term performance of concrete. *Build Environ.* 2007;42(8):3080–5.

476. Khan MI, Siddique R. Utilization of silica fume in concrete: Review of durability properties. *Resour Conserv Recycl.* 2011;57:30–5.

477. Kulakowski MP, Pereira FM, Molin DCCD. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete. *Constr Build Mater.* 2009;23(3):1189–95.

478. Turk K, Karatas M, Gonen T. Effect of Fly Ash and Silica Fume on compressive strength, sorptivity and carbonation of SCC. *KSCE J Civ Eng.* 2013;17(1):202–9.

479. Liu T, Weyers RW. Modeling the Dynamic Corrosion Process in Chloride. *Cem Concr Res.* 1998;28(3):365–79.

480. Burkan-Isgor O, Pour-Ghaz M, Ghods P. The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 2: Model verification and parametric study. *Corros Sci.* 2009;51(2):426–33.

481. Belda A, Hornbostel K, Weerd K De, Rica M. Macrocell corrosion in carbonated Portland and Portland-fly ash concrete - Contribution and mechanism. *Cem Concr Res.* 2019;116(October 2018):273–83.

482. Fan L, Meng W, Teng L, Khayat KH. Effect of steel fibers with galvanized coatings on corrosion of steel bars embedded in UHPC. *Compos Part B Eng.* 2019;177(July):107445.

483. Martinie L, Lataste JF, Roussel N. Fiber orientation during casting of UHPFRC: electrical resistivity measurements, image analysis and numerical simulations. *Mater Struct Constr.* 2015;48(4):947–57.

484. Liu Y, An M, Wang Y, Yu Z. Rehydration Model for Ultrahigh-Performance Concrete Matrix. *J Mater Civ Eng.* 2021;33(1):04020415.

485. AENOR. UNE 112083. Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado. 2010;

486. Andrade C, Alonso C, Gulikers J, Polder R, Cigna R, Vennesland O, et al.

- Recommendations of RILEM TC-154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion" Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Mater Struct.* 2004;37[273]:623–43.
487. Alonso MC, Sanchez M. Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature. 2009;{8}:631–7.
488. Andrade C, Alonso C, González JA. An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability. In: Berke N, Chaker V, Whiting D, editors. *Corrosion rates of steel in concrete*. ASTM STP 1. Philadelphia, USA; 1990. p. 29–37.
489. ASTM C876 - 15. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in. *Stand Test Method Corros Potentials Uncoated Reinf Steel Concr.* 2017;1–8.
490. Soto J, Valcuende M, Gandía-Romero JM, Martínez-Ibernón A, Alonso MC, Criado M, et al. RESHEALIENCE. Rethinking coastal defence and Green-energy Service infrastructures through enhanced-durability high-performance cement-based materials. D5.2.-Verification of sensitivity and reliability of non-destructive methods and sensors. 2019.
491. Andrade C, Martínez I. Calibration by gravimetric losses of electrochemical corrosion rate measurement using modulated confinement of the current. *Mater Struct Constr.* 2005;38[283]:833–41.
492. Martínez-Ibernón A, Roig-Flores M, Lliso-Ferrando J, Mezquida-Alcaraz EJ, Valcuende M, Serna P. Influence of cracking on oxygen transport in UHPFRC using stainless steel sensors. *Appl Sci.* 2020;10(1).
493. El Maaddawy T, Soudki K. A model for prediction of time from corrosion initiation to corrosion cracking. *Cem Concr Compos.* 2007;29(3):168–75.
494. Ahmad S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - A review. *Cem Concr Compos.* 2003;25[4-5 SPEC]:459–71.
495. Li CQ. Life-Cycle Modeling of Corrosion-Affected Concrete Structures : Propagation. *J Struct Eng.* 2002;129(6):753–61.
496. Li CQ. Reliability Based Service Life Prediction of Corrosion Affected Concrete Structures. *2Journal Struct Eng.* 2004;130[10]:1570–7.
497. Andrade C, Martínez I, Alonso C, Fullea J. New advanced electrochemical techniques for on site measurements of reinforcement corrosion. *Mater Constr.* 2001;2001[263–264]:97–107.
498. Elsener B, Raupach M, Gulikers J, Andrade C, Polder R. Half-cell potential measurements—Potential mapping on reinforced concrete structures. *Mater Struct.*

2006;36(7):461-71.

499. Sadowski L. Methodology for assessing the probability of corrosion in concrete structures on the basis of half-cell potential and concrete resistivity measurements. *Sci World J.* 2013;2013(May).

500. Crane AP. Corrosion of reinforcement in concrete construction. 1983;[38].

501. Alcañiz M, Bataller Prats R, Gandía-Romero JM, Ramón-Zamora JE, Soto J, Valcuende M. Patente: Sensor, red de sensores, método y programa informático para determinar la corrosión en una estructura de hormigón armado-ES2545669B2. 2015.

502. Berg JC. Electrical Properties of Interfaces. *An Introd to Interfaces Colloids.* 2009;455-524.

503. Bera MK, Bu W, Uysal A. Liquid Surface X-Ray Scattering. *Physical Chemistry of Gas-Liquid Interfaces.* Elsevier Inc.; 2018. 167-194 p.

504. Bordi F, Cametti C. Biomembranes. 2003;[1988]:116-22.

505. Facci P. Useful Notions in Electrochemistry. *Biomol Electron.* 2014;19-47.

506. Partheniades E. Forces between Clay Particles and the Process of Flocculation. *Cohesive Sediments Open Channels.* 2009;[1]:47-88.

507. Conway BE, Conway BE. The Double Layer at Capacitor Electrode Interfaces: Its Structure and Capacitance. *Electrochem Supercapacitors.* 1999;105-24.

508. Mastragostino M, Soavi F. Capacitors | Electrochemical Capacitors: Ionic Liquid Electrolytes. *Encycl Electrochem Power Sources.* 2009;649-57.

509. Fernando J. Electrical double-layer capacitors: Fundamentals, characteristics, and equivalent circuits. *Energy Storage Devices for Electronic Systems: Rechargeable Batteries and Supercapacitors.* Elsevier Inc.; 2015. 149-186 p.

510. Lewerenz HJ. On the Structure of the Helmholtz Layer and its Implications on Electrode Kinetics. *ECS Trans.* 2013;50[52]:3-20.

511. Schmickler W. Double Layer. 2011;228-228.

512. Bockris JO, Devanathan MAV, Müller K. on the Structure of Charged Interfaces. Vol. 541, *Electrochemistry.* Pergamon Press Ltd; 1965. 832-863 p.

513. Alcañiz M. Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario. *Universitat Politècnica de València (UPV);* 2011.

514. Delahay P, Kleinerman M. Structure of the Double Layer and Electrode Processes. II. Effect of the Nature of the Electrode and Application of the Thallium-Amalgam Electrode. *J Am Chem Soc.* 1960;82(17):4509-14.

515. Breiter M, Kleinerman M, Delahay P. Structure of the Double Layer and Electrode Processes. *J Am Chem Soc.* 1958;80(19):5111–7.
516. Parsons R. Electrical Double Layer: Recent Experimental and Theoretical Developments. *Chem Rev.* 1990;90(5):813–26.
517. Schmickler W. Electronic effects in the electric double layer. *Chem Rev.* 1996;96(8):3177–200.
518. Delahay P, Kleinerman M, Briter M. Structure of the Double Layer and Electrode Processes. I. *J Am Chem Soc.* 1965;(96):97–9.
519. Lliso-Ferrando JR, Martínez Ibernón A, Ramon Zamora JE, Bataller Prats R, Valcuende M. Sensor Network for Structural Durability Control. In: Gattulli V, Bursi O, Zonta D, editors. 14th International Workshop on Advanced Smart Materials and Smart Structures Technology. Rome, Italy; 2019. p. 19–22.
520. Ribeiro D V., Abrantes JCC. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. *Constr Build Mater.* 2016;111:98–104.
521. Montemor MF, Simões AMP, Ferreira MGS. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: From the fundamentals to the monitoring techniques. *Cem Concr Compos.* 2003;25(4-5 SPEC):491–502.
522. Sohail MG, Laurens S, Deby F, Balayssac JP. Significance of macrocell corrosion of reinforcing steel in partially carbonated concrete: numerical and experimental investigation. 2015;217–33.
523. Nasser A, Clément A, Laurens S, Castel A. Influence of steel – concrete interface condition on galvanic corrosion currents in carbonated concrete. *Corros Sci.* 2010;52(9):2878–90.
524. Nasser A, Clément A, Laurens S, Castel A. Influence of steel-concrete interface condition on galvanic corrosion currents in carbonated concrete. *Corros Sci.* 2010;52(9):2878–90.
525. Evans UR. An introduction to metallic corrosion. Vol. 4. London, UK: Edward Arnold; 1958. 302 p.
526. Glass GK, Page CL, Short NR. Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. *Corros Sci.* 1991;32(12):1283–94.
527. Page C, Treadaway K. Aspects of the electrochemistry of steel in concrete. *Nature.* 1982;297:109–15.
528. Bertolini L, Redaelli E. Depassivation of steel reinforcement in case of pitting corrosion: detection techniques for laboratory studies. *Mater Corros.* 2009;60(8):608–16.

529. ...Pedefferri P. General Principles of Corrosion. Springer Nature Switzerland AG 2018.
530. Ji YS, Wu M, Tan Z, Gao F, Liu F. Process control of reinforcement corrosion in concrete. Part 2: Time-dependent dominating factors under different environmental conditions. *Constr Build Mater.* 2014;73:214–21.
531. Ji YS, Zhan G, Tan Z, Hu Y, Gao F. Process control of reinforcement corrosion in concrete. Part 1: Effect of corrosion products. *Constr Build Mater.* 2015;79:214–22.
532. Stefanoni M, Angst U, Elsener B. The mechanism controlling corrosion of steel in carbonated cementitious materials in wetting and drying exposure. *Cem Concr Compos.* 2020;113(July):103717.
533. Soylev TA, François R. Quality of steel-concrete interface and corrosion of reinforcing steel. *Cem Concr Res.* 2003;33(9):1407–15.
534. Valcuende M, Lliso-Ferrando JR, Ramón-Zamora JE, Soto J. Corrosion Resistance of Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete. *Constr Build Mater.* 2021;306.
535. Bertolini L, Pedefferri P, Pastore T, Bazzoni B, Lazzari L. Macrocell Effects on Potential Measurements in Concrete Cathodic Protection Systems. *Corrosion.* 1996;52(7):552–7.
536. Evans UR. *The Corrosion and Oxidation of Metals.* London, UK: Edward Arnold; 1978.
537. Mansfeld F. Area Relationships in Galvanic Corrosion. *Corrosion.* 1971;27(10):436–42.
538. Raupach M. Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete--theoretical background and practical consequences. *Constr Build Mater.* 1996;10(5):329–38.
539. Zhao Y, Jin W. Steel Corrosion-Induced Concrete Cracking. *Steel Corros Concr Crack.* 2016;1-180.
540. ASTM International. A1064 / A1064M - 18a: Standard Specification for Carbon-Steel Wire and Welded Wire Reinforcement, Plain and Deformed, for Concrete. *ASTM Int.* 2018;01.04.
541. ASTM International. D 3963/D 3963M-01: Standard Specification for Fabrication and Jobsite Handling of Epoxy-Coated Steel Reinforcing Bars. *ASTM Int.* 2015;01(March 2001):1-6.
542. ASTM International. A 934 /A 934M Standard Specification for Fusion-Bonded Epoxy Coatings. *ASTM Int.* 2008;(February):1-10.
543. ASTM International. A 884/A 884M-02: Standard Specification for Epoxy-Coated Steel Wire and Welded Wire Fabric for Reinforcement. *ASTM Int.* 2001;95(Reapproved).
544. ASTM International. A775 - 07b: Standard Specification for Epoxy-Coated Steel Reinforcing Bars. *ASTM Int.* 2014;1-2.
545. McDonald D. Guidelines for the Inspection and Acceptance of Epoxy-coated

- Reinforcing Steel. *Aspire*. 2011;Fall(January 2011).
546. Epoxy Interest Group. Guidelines for Inspection and Acceptance of Epoxy-Coated Reinforcing Steel at the Jobsite 2013.
547. Department of Transportation S of C. Method of evaluating bend test results of fusion-bonded epoxy coatings. Sacramento, California; 2013.
548. Macias A, Andrade C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 1: Electrochemical results. *Br Corros J*. 1987;22(2):113–8.
549. Macias A, Andrade C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 2: SEM study and identification of corrosion products. *Br Corros J*. 1987;22(2):119–29.
550. Nürnberger U, Buel W. Einflub einer feuerverzinkung und PVC-beschichtung von bewehrungs-stählen und von inhibitoren auf die korrosion von stahl in gerissenem beton. *Mater Corros*. 1991;8(5):537–46.
551. Schiessl P, Reuter C. Coated reinforcing steels development and applications in Europe. *Corrosion*. 1991;16(114):1988–9.
552. Clear KC, Powers RG. Corrosion of non specification epoxy coated rebars in salty concrete. *CorrosionCorrosion*. 1983;9(114):95–8.
553. Smith LL, Kessler RJ, Powers RG. Corrosion of Epoxy-Coated Rebar in a Marine Environment. *Transp Res Circ*. 1993;403(403):36.
554. Manning DG. Corrosion performance of epoxy-coated reinforcing steel: North American experience. *Constr Build Mater*. 1996;10(5 SPEC. ISS.):349–65.
555. Darwin D, Browning J, O'Reilly M, Xing L, Ji J. Critical chloride corrosion threshold of galvanized reinforcing bars. *ACI Mater J*. 2009;106(2):176–83.
556. McDonald D. Epoxy-Coated Reinforcing Steel Bars in Northern America. *CRSI Rep*. 2009;(November):132.
557. Sagüés A, Powers RG, Zayed A. Marine environment corrosion of epoxy-coated reinforcing steel. *Corros Reinf Concr*. 1990;
558. Addari D, Elsener B, Rossi A. Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions. *Electrochim Acta*. 2008;53(27):8078–86.
559. Böhni H, Haselmair H, Übeleis AM. Corrosion-resistant Fastenings in Road Tunnels - Field Tests. *Struct Eng Int*. 1992;2(4):253–8.
560. Bertolini L, Gastaldi M, Pedefferri MP, Pedeferril P. Stainless steel in concrete. In: *Annual Progress Report*. Queens University, Belfast; 2000. p. 27–32.

561. Bertolini L, Gastaldi M, Pastore T, Pedefferri P, Pedefferri MP. Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete. In: Administration FH, editor. International Conference on Corrosion and Rehabilitation of Reinforced Concrete Structures. Orlando; 1998.
562. Sorensen B, Jensen PB, Maahn E. The corrosion properties of stainless steel reinforcements in concrete. *Corros Reinf Concr*. 1990;601-10.
563. Lollini F, Carsana M, Gastaldi M, Redaelli E. Corrosion behaviour of stainless steel reinforcement in concrete. *Corros Rev*. 2019;37(1):3-19.
564. ACI 224R-01. Control of Cracking in Concrete Structures Reported by ACI Committee 224. ACI 224R-01. ACI Comm 224R-01. 2001;1-46.
565. Arya C, Vassie PRW. Influence of cathode-to-anode area ratio and separation distance on galvanic corrosion currents of steel in concrete containing chlorides. *Cem Concr Res*. 1995;25(5):989-98.
566. Schiessl P, Raupach M. Laboratory Studies and Calculations on the Influence of Crack Width on Chloride-Induced Corrosion of Steel in Concrete. *Mater J*. 1997;94.
567. Mohammed TU, Otsuki N, Hamada H. Corrosion of Steel Bars in Cracked Concrete under Marine Environment. *J Mater Civ Eng*. 2003;15(5):460-9.
568. Jaffer SJ, Hansson CM. The influence of cracks on chloride-induced corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes subjected to different loading conditions. *Corros Sci*. 2008;50(12):3343-55.
569. Otsuki N, Miyazato S, Diola N, Suzuki H. Influences of Bending Crack and Water-Cement Ratio on Chloride-Induced Corrosion of Main Reinforcing Bars and Stirrups. *Mater J*. 2000;97(4):454-64.
570. Subramaniam K V, Bi M. Investigation of steel corrosion in cracked concrete : Evaluation of macrocell and microcell rates using Tafel polarization response. *Corros Sci*. 2010;52(8):2725-35.
571. Schiebl P. Grundlagen der Neuregelung zur Beschränkung der Ribbreite. Dtsch Ausschuss für Stahlbet. (Heft 400).
572. ANFAPA. Morteros reparación hormigón - Sistemas y productos de reparación estructural - EN 1504-3. ANFAPA: Asociación de Fabricantes de Morteros y SATE.
573. Raupach M. Patch repairs on reinforced concrete structures – Model investigations on the required size and practical consequences. *Cem Concr Compos*. 2006;28(3).
574. European Standard EN 1998-1. 1998.
575. 124-SRC RT. RILEM Technical Recommendation 124-SRC "Strategies for Repair of Concrete Structures." RILEM Publ SARL. 1994;27(171):415-36.

576. Bartuli C, Cigna R, Fumei O, Valente T. Critical examination of European Standard EN 1504 for products and systems for concrete protection and repair. 2nd Int Conf Sustain Constr Mater Technol. 2010;2008(part 9):341–8.
577. Wang Y, Mukherjee A, Castel A. Detection of Top-Bar Effect in Reinforced Concrete Using Guided Ultrasonic Waves. *J Struct Eng*. 2021;147(4):04021032.
578. Chalhoub C, François R, Carcasses M. Effect of Cathode–Anode distance and electrical resistivity on macrocell corrosion currents and cathodic response in cases of chloride induced corrosion in reinforced concrete structures. *Constr Build Mater*. 2020;245:118337.
579. Zhang W, Yu L, François R. Influence of top-casting-induced defects on the corrosion of the compressive reinforcement of naturally corroded beams under sustained loading. *Constr Build Mater*. 2019;229:116912.
580. Zhang R, Castel A, François R. The corrosion pattern of reinforcement and its influence on serviceability of reinforced concrete members in chloride environment. *Cem Concr Res*. 2009;39(11):1077–86.
581. Hansson CM, Poursaei A, Laurent A. Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes. *Cem Concr Compos*. 2006;36(6):2098–102.
582. Angst UM, Geiker MR, Michel A, Gehlen C, Wong H, Isgor OB, et al. The steel–concrete interface. *Mater Struct Constr*. 2017;50(2).
583. Nam J-G, Hartt WH, Kim K. Effects of Air Void at the Steel–Concrete Interface on the Corrosion Initiation of Reinforcing Steel in Concrete under Chloride Exposure. Vol. 17, *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2005. p. 829–34.
584. Andrade C, Maribona IR, Feliu S, Gonzalez JA. Macrocell Versus Microcell Corrosion of Reinforcement Placed in Parallel. In: *Annual Conference and Corrosion Show*. 1992.
585. Dong Z, Poursaei A. Corrosion behavior of coupled active and passive reinforcing steels in simulated concrete pore solution. *Constr Build Mater*. 2020;240:117955.
586. Andrade C. Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling. *Mater Struct*. 2019;52(1):1–26.
587. Chen L, Su RKL. Corrosion rate measurement by using polarization resistance method for microcell and macrocell corrosion: Theoretical analysis and experimental work with simulated concrete pore solution. *Constr Build Mater*. 2021;267:121003.
588. Song Q, Yu R, Shui Z, Rao S, Wang X, Sun M, et al. Steel fibre content and interconnection induced electrochemical corrosion of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPC). *Cem Concr Compos*. 2018;94(September):191–200.
589. Ghoddousi P, Haghtalab M, Shirzadi Javid AA. Experimental and numerical analysis

of the effects of different repair mortars on the controlling factors of macro-cell corrosion in concrete patch repair. *Cem Concr Compos.* 2021;121(September 2020):104077.

590. López W, González JG, Andrade C. Influence of temperature on the service life of rebars. *Cem Concr Res.* 1993;23(5):1130–40.

591. Schiessl P, Raupach M. Influence of temperature on the corrosion rate of steel in concrete containing chlorides. In: *First International Conference of Reinforced Concrete Materials in Hot Climates.* El-Ain, UAE; 1994. p. 537.

592. Andrade C, Sarrià J, Alonso C. Statistical study on simultaneous monitoring of rebar corrosion rate and internal relative humidity in concrete structures exposed to the atmosphere. In: *Fourth International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction.* Cambridge, UK; 1996.

593. Pour-Ghaz M, Isgor OB, Ghods P. The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 1: Simulated polarization resistance tests and model development. *Corros Sci.* 2009;51(2):415–25.

594. Sellevold JE. Resistivity and humidity measurements of repaired and non repaired areas in Gimsøystrauman bridge. Svolvær, Norway; 1997.

595. Andrade C, Alonso C, Sarrià J. Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere. *Cem Concr Compos.* 2002;24(1):55–64.

596. Bertolini L, Polder RB. Concrete resistivity and reinforcement corrosion rate as a function of temperature and humidity of the environment. *TNO Build Constr Res TNO Rep 97-BT-R0574.* 1997;273(20):12466–75.

597. Andrade C, Alonso C, Sarrià J. Influencia de la humedad relativa y la temperatura en las velocidades de corrosión de estructuras de hormigón. *Mater Construcción.* 1998;48(251):5–17.

598. Andrade C, Maribona IR, Feliu S, González JA, Feliu S. The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements. *Corros Sci.* 1992 Feb 1 [cited 2018 Nov 21];33(2):237–49.

599. Elsener B, Hug A, Bürcher D, Böhni H. Evaluation of localized corrosion rate on steel in concrete by galvanostatic pulse technique. *Corros Reinf Concr Constr.* 1996;264.

600. Elsener B. Macrocell corrosion of steel in concrete - Implications for corrosion monitoring. *Cem Concr Compos.* 2002;24(1):65–72.

601. Warkus J, Raupach M. Modelling of reinforcement corrosion - geometrical effects on macrocell corrosion. *Mater Corros.* 2010;61(6):494–504.

602. Warkus J, Raupach M. Modelling of reinforcement corrosion - Corrosion with extensive cathodes. *Mater Corros.* 2006;57(12):920–5.

603. Andrade C, Maribona IR, Feliu S, González JA, Feliu S. The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements. *Corros Sci.* 1992;33.
604. Warkus J, Brem M, Raupach M. BEM-models for the propagation period of chloride induced reinforcement corrosion. *Mater Corros.* 2006;57(8):636–41.
605. Redaelli E, Bertolini L, Peelen W, Polder R. FEM-models for the propagation period of chloride induced reinforcement corrosion. *Mater Corros.* 2006;57(8):628–35.
606. Ministerio de Fomento. Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-08). Ministerio de Fomento; 1998.
607. Song YP, Song LY, Zhao GF. Factors affecting corrosion and approaches for improving durability of ocean reinforced concrete structures. *Ocean Eng.* 2004;31.
608. François R, Khan I. Impact of corrosion on mechanical properties of steel embedded in 27-year-old corroded reinforced concrete beams. *Mater Struct Constr.* 2013;46.
609. Torres-Acosta AA, Navarro-Gutierrez S, Terán-Guillén J. Residual flexure capacity of corroded reinforced concrete beams. *Eng Struct.* 2007;29(6):1145–52.
610. Stewart MG. Spatial variability of pitting corrosion and its influence on structural fragility and reliability of RC beams in flexure. *Struct Saf.* 2004;26(4):453–70.
611. Stewart MG, Al-Harthy A. Pitting corrosion and structural reliability of corroding RC structures: Experimental data and probabilistic analysis. *Reliab Eng Syst Saf.* 2008;93(3):373–82.
612. Darmawan MS, Stewart MG. Spatial variability of pitting corrosion and its effect on the reliability of prestressing wires. *9th Int Conf Appl Stat Probab Civ Eng.* 2003;(02):541.
613. Zhao Y, Xu X, Wang Y, Dong J. Characteristics of pitting corrosion in an existing reinforced concrete beam exposed to marine environment. *Constr Build Mater.* 2020;234:117392.
614. Gonzalez JA, Andrade C, Alonso C, Feliu S. Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcements. *Cem Concr Compos.* 1995;25(2):257–64.
615. Rodríguez J, Ortega LM, Casal J. Load carrying capacity of concrete structures with corroded reinforcement. *Constr Build Mater.* 1997;11(4):239–48.
616. Torres-Acosta AA, Martínez-Madrid M. Residual Life of Corroding Reinforced Concrete Structures in Marine Environment. *J Mater Civ Eng.* 2003;15(4):344–53.
617. Vidal T, Castel A, François R. Analyzing crack width to predict corrosion in reinforced concrete. *Cem Concr Res.* 2004;34(1):165–74.
618. Mancini G, Tondolo F, Iuliano L, Minetola P. Local reinforcing bar damage in r.c.

- members due to accelerated corrosion and loading. *Constr Build Mater.* 2014;69:116–23.
619. Yu L, François R, Dang VH, L’Hostis V, Gagné R. Distribution of corrosion and pitting factor of steel in corroded RC beams. *Constr Build Mater.* 2015;95:384–92.
620. Ou YC, Susanto YTT, Roh H. Tensile behavior of naturally and artificially corroded steel bars. *Constr Build Mater.* 2016;103:93–104.
621. Balestra CET, Lima MG, Silva AR, Medeiros-Junior RA. Corrosion Degree Effect on Nominal and Effective Strengths of Naturally Corroded Reinforcement. *J Mater Civ Eng.* 2016;28(10):04016103.
622. Sun X, Kong H, Wang H, Zhang Z. Evaluation of corrosion characteristics and corrosion effects on the mechanical properties of reinforcing steel bars based on three-dimensional scanning. *Corros Sci.* 2018;142(June):284–94.
623. Du Y, Clarck LA, Chan AHC. Residual capacity of corroded reinforcing bars. *Mag Concr Res.* 2015;57(3):135–47.
624. Du Y, Clark LA, Chan AHC. Impact of reinforcement corrosion on ductile behavior of reinforced concrete beams. *ACI Struct J.* 2007;104(3):285–93.
625. Zhao Y, Dong J, Wu Y, Wang H, Li X, Xu Q. Steel corrosion and corrosion-induced cracking in recycled aggregate concrete. *Corros Sci.* 2014;85:241–50.
626. Zhao Y, Hu B, Yu J, Jin W. Non-uniform distribution of rust layer around steel bar in concrete. *Corros Sci.* 2011;53(12):4300–8.
627. Fernandez I, Lundgren K, Zandi K. Evaluation of corrosion level of naturally corroded bars using different cleaning methods, computed tomography, and 3D optical scanning. *Mater Struct Constr.* 2018;51(3):1–13.
628. Robuschi S, Tengattini A, Dijkstra J, Fernandez I, Lundgren K. A closer look at corrosion of steel reinforcement bars in concrete using 3D neutron and X-ray computed tomography. *Cem Concr Res.* 2021;144(September 2020):106439.
629. Tang F, Lin Z, Chen G, Yi W. Three-dimensional corrosion pit measurement and statistical mechanical degradation analysis of deformed steel bars subjected to accelerated corrosion. *Constr Build Mater.* 2014;70:104–17.
630. Zhang J, Huang J, Fu C, Huang L, Ye H. Characterization of steel reinforcement corrosion in concrete using 3D laser scanning techniques. *Constr Build Mater.* 2021;270:121402.
631. Wang XG, Zhang WP, Gu XL, Dai HC. Determination of residual cross-sectional areas of corroded bars in reinforced concrete structures using easy-to-measure variables. *Constr Build Mater.* 2013;38:846–53.
632. Kashani MM, Crewe AJ, Alexander NA. Use of a 3D optical measurement technique

- for stochastic corrosion pattern analysis of reinforcing bars subjected to accelerated corrosion. *Corros Sci.* 2013;73:208–21.
633. Rodriguez J, Ortega LM, Casal J, Diez JM. Corrosion of reinforcement and service life of concrete structures. *Durab Build Mater Components.* 1996;7(1):117–26.
634. Val D V., Melchers RE. Reliability of Deteriorating RC Slab Bridges. *J Struct Eng.* 1997;123(1993):1638–44.
635. Kioumarsis MM, Hendriks MAN, Kohler J, Geiker MR. The effect of interference of corrosion pits on the failure probability of a reinforced concrete beam. *Eng Struct.* 2016;114:113–21.
636. Sun X, Kong H, Wang H, Zhang Z. Evaluation of corrosion characteristics and corrosion effects on the mechanical properties of reinforcing steel bars based on three-dimensional scanning. *Corros Sci.* 2018;142(July):284–94.
637. Stewart MG. Mechanical behaviour of pitting corrosion of flexural and shear reinforcement and its effect on structural reliability of corroding RC beams. *Struct Saf.* 2009;31(1):19–30.
638. Andisheh K, Scott A, Palermo A. Preliminary estimation of reduction factors in mechanical properties of steel reinforcement due to pitting simulated corrosion. *Proc New Zeal Soc Earthq Eng 2014 Conf.* 2014;9.
639. Zhang M, Nishiya N, Akiyama M, Lim S, Masuda K. Effect of the correlation of steel corrosion in the transverse direction between tensile rebars on the structural performance of RC beams. *Constr Build Mater.* 2020;264:120678.
640. Hingorani R, Pérez F, Sánchez J, Fullea J, Andrade C, Tanner P. Loss of ductility and strength of reinforcing steel due to pitting corrosion. *Proc 8th Int Conf Fract Mech Concr Concr Struct Fram 2013.* 2013;2009–18.
641. Griffin I, Tate J. Conserving our Wartime Heritage. *J Archit Conserv.* 2012;18(100):81.
642. Lliso-Ferrando JR, Gasch I, Gandía-Romero JM. Corrosion measurement cell in reinforced concrete structures: 2 or 3 electrodes. In: XIV International Workshop on Sensors and Molecular Recognition. Valencia, Spain; 2021.
643. Bataller Prats R. Fabricación y puesta a punto de una nariz electrónica húmeda para la detección de gases y vapores. *Universitat Politècnica de València, UPV;* 2017.
644. OMEGA. X-Series - Multi Channel Current Data Loggers.
645. Saleem M, Shameem M, Hussain SE, Maslehuddin M. Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete. *Constr Build Mater.* 1996;10(3):209–14.
646. Sagúés AA, Pech-Canul MA, Shahid Al-Mansur AKM. Corrosion macrocell behavior of

- reinforcing steel in partially submerged concrete columns. *Corros Sci.* 2003;45(1):7–32.
647. Polder R, Weydert R, Raupach M. RILEM TC 154-EMC: Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion: test methods for on site measurement of resistivity of concrete. *Mater Struct = Matériaux Constr.* 2000;33(234):603–11.
648. Gjorv OE, Vennesland Ø, A.H.S. E-B. Electrical Resistivity of Concrete in the Oceans. In: 9th Annual offshore technology conference. Texas, USA; 1977.
649. Ostvik JM. Thermal aspects of corrosion of steel in concrete. NTNU Trondheim; 2005.
650. Elkey W, Sellevold JE. Electrical Resistivity of Concrete. *Nor Road Res Lab.* 1995;(80).
651. Aguilar A, Sagues AA, Powers RG. Corrosion measurements of reinforcing steel in partially submerged concrete slabs. *ASTM Spec Tech Publ.* 1990;(1065):66–85.
652. Gartner N, Kosec T, Legat A. Monitoring the corrosion of steel in concrete exposed to a marine environment. *Materials [Basel].* 2020;13(2).
653. Hussain RR, Alhozaimy A, Al Zaid R, Al Negheimish A. Factors affecting the corrosion rate at intersection points of steel rebar mat in reinforced concrete structures. *NACE - Int Corros Conf Ser.* 2011;
654. Alhozaimy A, Hussain RR, Al-Zaid R, Negheimish A Al. Investigation of severe corrosion observed at intersection points of steel rebar mesh in reinforced concrete construction. *Constr Build Mater.* 2012;37:67–81.
655. Dong Z, Gu XL, Jin ZH. Experimental and numerical study of macro-cell corrosion between crossed steel bars. 6th Int Conf Durab Concr Struct ICDCS 2018. 2018;502(July):2–8.
656. Gu X, Dong Z, Jin Z. Macrocell corrosion between crossed steel rebars embedded in concrete under chloride environments. *MATEC Web Conf.* 2018;199.
657. Teng S, Afroughsabet V, Ostertag CP. Flexural behavior and durability properties of high performance hybrid-fiber-reinforced concrete. *Constr Build Mater.* 2018;182.
658. Cao M, Zhang C, Lv H. Mechanical response and shrinkage performance of cementitious composites with a new fiber hybridization. *Constr Build Mater.* 2014;57.
659. Passuello A, Moriconi G, Shah SP. Cracking behavior of concrete with shrinkage reducing admixtures and PVA fibers. *Cem Concr Compos.* 2009;31(10):699–704.
660. Picandet V, Khelidj A, Bellegou H. Crack effects on gas and water permeability of concretes. *Cem Concr Res.* 2009;39(6):537–47.
661. Sika. Sikadur®-330. Hoja de datos del producto. 2018.
662. Sika. SikaWrap® -300 C. Hoja de datos del producto. 2019.

ANEXOS

8. ANEXOS

8.1. Anexo 1: Cálculo de los componentes del circuito eléctrico a partir del estudio de la carga acumulada

En el Apartado 3.3.4 del Capítulo 3 de este trabajo se indicaron las fórmulas para el cálculo de cada una de las ramas del circuito propuesto a partir de la carga acumulada. En este Anexo se desarrollan las ecuaciones teóricas que modelizan la respuesta del sistema a un tren de pulsos voltamétricos.

Para poder llevar a cabo dichos desarrollos matemáticos, se ha dividido el circuito eléctrico en las tres ramas que conforman el sistema, tal y como muestra la Figura A.1.1. Por cada rama se han obtenido las ecuaciones correspondientes.

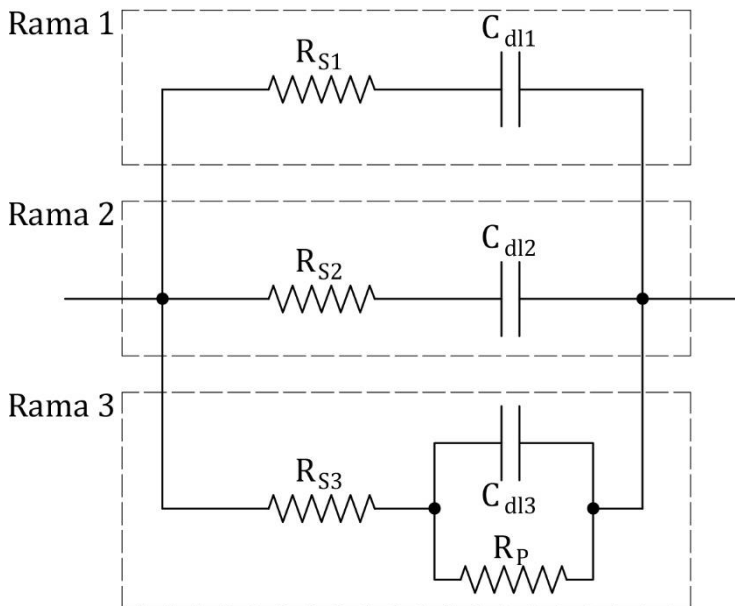


Figura 8.1- División por ramas del circuito propuesto para el procesado de la técnica de medida PSV-CA. Elaboración propia.

8.1.1.-Primera rama

La primera rama (Figura A.1.2) está compuesta por una resistencia (R_{S1}) y un condensador (C_{dl1}) en serie, por tanto, constituye la primera rama no farádica.

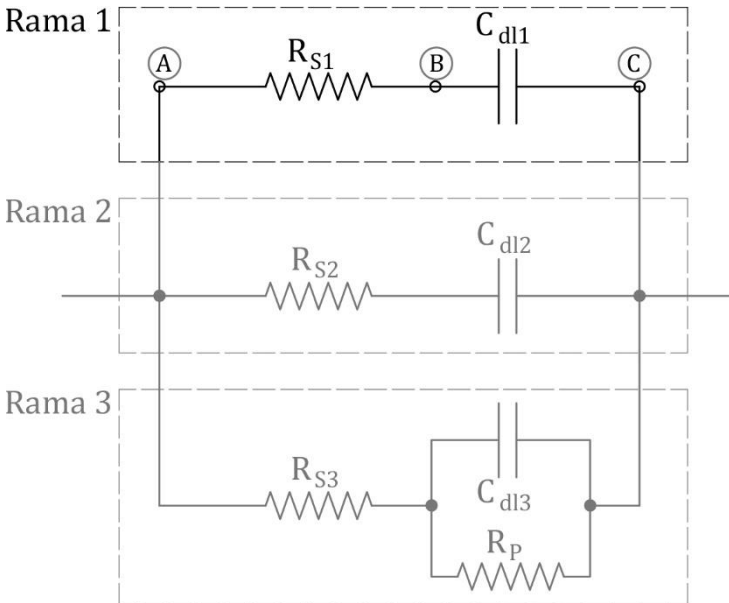


Figura 8.2- Rama 1. Elaboración propia.

Si se aplica un escalón de potencial entre los puntos A y C definidos en la Figura A.1.2, el total aplicado corresponde a la suma del total que pasa del punto A al B y del B al C. Como en cada uno de los tramos existe una resistencia y un condensador, en cada tramo el escalón de potencial se ve condicionado por un elemento según:

$$\Delta V_{AB} = I \cdot R_{S1} \quad A.1.1$$

$$\Delta V_{BC} = \frac{Q_{nF,1}}{C_{dl1}} \quad A.1.2$$

Como ya se adelantó, el total del incremento de potencial aplicado corresponde a la suma del incremento en los dos tramos, por tanto:

$$\Delta V_T = \Delta V_{AB} + \Delta V_{BC} \quad A.1.3$$

lo que equivale a:

$$\Delta V_T = I \cdot R_{s1} + \frac{Q_{nF,1}}{C_{dl1}} \quad A.1.4$$

Si en la ecuación anterior se toman diferenciales del tiempo según:

$$I = \frac{dQ_{nF,1}}{dt} \quad A.1.5$$

se obtiene:

$$\Delta V_T = R_{s1} \cdot \frac{dQ_{nF,1}}{dt} + \frac{Q_{nF,1}}{C_{dl1}} \quad A.1.6$$

El siguiente paso en el desarrollo de estas ecuaciones debe ser separar el tiempo de la carga. Esto se realiza operando según:

$$C_{dl1} \cdot (\Delta V_T) = C_{dl1} \cdot \left(R_{s1} \cdot \frac{dQ_{nF,1}}{dt} + \frac{Q_{nF,1}}{C_{dl1}} \right) \quad A.1.7$$

$$C_{dl1} \cdot \Delta V_T = C_{dl1} \cdot R_{s1} \cdot \frac{dQ_{nF,1}}{dt} + Q_{nF,1} \quad A.1.8$$

$$C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1} = C_{dl1} \cdot R_{s1} \cdot \frac{dQ_{nF,1}}{dt} \quad A.1.9$$

$$1 = \frac{C_{dl1} \cdot R_{s1}}{dt} \cdot \frac{dQ_{nF,1}}{C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1}} \quad A.1.10$$

$$\frac{dt}{R_{s1} \cdot C_{dl1}} = \frac{dQ_{nF,1}}{C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1}} \quad A.1.11$$

Sobre la última ecuación obtenida, y para simplificar las siguientes operaciones, para el término de la derecha se realiza un cambio de

variable. Este cambio se puede llevar a cabo debido a que tanto C_{dl1} como ΔV_T son valores constantes, y, por tanto:

$$C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1} = Z \quad A.1.12$$

$$-dZ = dQ_{nF,1} \quad A.1.13$$

obteniendo:

$$\frac{-dt}{R_{s1} \cdot C_{dl1}} = \frac{dZ}{Z} \quad A.1.14$$

Si la ecuación anterior se integra y se opera:

$$-\int_{t_0}^{t_i} \frac{dt}{R_{s1} \cdot C_{dl1}} = \int_{Z_0}^{Z_i} \frac{dZ}{Z} \quad A.1.15$$

$$\frac{-(t_i - t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}} = \ln\left(\frac{Z_i}{Z_0}\right) \quad A.1.16$$

El siguiente paso corresponde a deshacer los cambios de variable presentados en las ecuaciones A.1.12 y A.1.13; obteniendo:

$$\frac{-(t_i - t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}} = \ln\left(\frac{C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,i}}{C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,0}}\right) \quad A.1.17$$

Si se opera:

$$\frac{C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,i}}{C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,0}} = e^{\frac{-(t_i - t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}}} \quad A.1.18$$

Como el valor que interesa conocer es la carga en un instante i ($Q_{nF,1,i}$), este parámetro es el que se debe aislar, por tanto:

$$C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,i} = (C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,0}) \cdot e^{\frac{-(t_i - t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}}} \quad A.1.19$$

$$Q_{nF,1,i} = C_{dl1} \cdot \Delta V_T - (C_{dl1} \cdot \Delta V_T - Q_{nF,1,0}) \cdot e^{\frac{-(t_i - t_0)}{R_{s1} \cdot C_{dl1}}} \quad A.1.20$$

Si se opera la última ecuación se obtiene:

$$Q_{nF,1,i} = \left(Q_{nF,1,0} \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{S1} \cdot C_{dl1}}} \right) + \left(C_{dl1} \cdot \Delta V_T \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{S1} \cdot C_{dl1}}} \right) \quad A.1.21$$

Esta última ecuación corresponde a la fórmula para el cálculo de la carga en un instante de tiempo i para la primera rama (proceso no farádico).

8.1.2.-Segunda rama

La segunda rama es idéntica a la primera, por tanto, la ecuación resultante es la misma, aunque con el cambio de valor de los componentes que forman la rama:

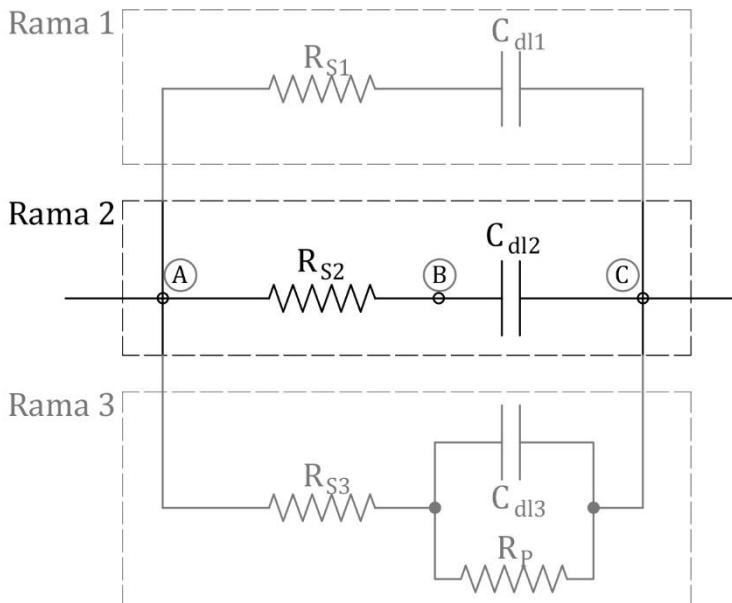


Figura 8.3- Rama 2. Elaboración propia.

$$Q_{nF,2,i} = \left(Q_{nF,2,0} \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \right) + \left(C_{dl2} \cdot \Delta V_T \cdot e^{\frac{-(t_i-t_0)}{R_{S2} \cdot C_{dl2}}} \right) \quad A.1.22$$

8.1.3.-Tercera rama

El desarrollo matemático de la tercera rama agrupa tanto procesos farádicos como no farádicos, lo que entraña un poco más de complejidad. El primer paso que se debe realizar para comprender este desarrollo es dividir la tercera rama en dos mallas, tal y como se muestra en la Figura A.1.4.

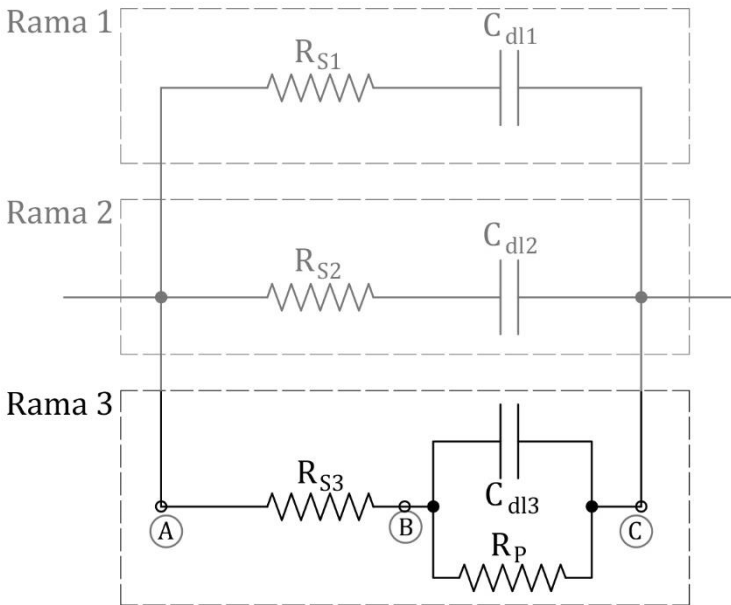


Figura 8.4- Rama 3. Elaboración propia.

En cada una de las mallas, el incremento de potencial aplicado debe ser igual a:

$$\text{Malla 1} \rightarrow \Delta V_{AC} = i_T \cdot R_{S3} + \frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \quad A.1.23$$

$$\text{Malla 2} \rightarrow \Delta V_{AC} = i_T \cdot R_{s3} + i_2 \cdot R_p \quad A.1.24$$

donde:

$$\Delta V_{AC} = \Delta V_{AB} + \Delta V_{BC} \quad A.1.25$$

En el circuito original, para el tramo $B - C$, la corriente que circula entre ambos puntos corresponde a:

$$\Delta V_{BC} = I_2 \cdot R_p + \frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \quad A.1.26$$

por tanto:

$$I_2 = \frac{Q_{nF,3}}{R_p \cdot C_{dl3}} \quad A.1.27$$

Esto permite considerar un único valor de I_1 , y, por tanto, el valor de I_2 se podrá sustituir si aparece en las futuras deducciones. Para el desarrollo matemático de la primera malla, y tomando como base la ecuación A.1.24., se obtiene:

$$\Delta V_{AC} = I_T \cdot R_{s3} + \frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \quad A.1.28$$

donde:

$$I_T = I_1 + I_2 \quad A.1.29$$

Si se sustituye y opera a partir de las dos ecuaciones anteriores:

$$\Delta V_{AC} = ((I_1 + I_2) \cdot R_{s3}) + \frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \quad A.1.30$$

$$\Delta V_{AC} = \left(I_1 + \frac{Q_3}{R_p \cdot C_{dl3}} \right) \cdot R_{s3} + \frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \quad A.1.31$$

$$\Delta V_{AC} = I_1 \cdot R_{s3} + \frac{Q_{nF,3} \cdot R_{s3}}{R_p \cdot C_{dl3}} + \frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \quad A.1.32$$

Sacando factor común:

$$\Delta V_{AC} = I_1 \cdot R_{s3} + \left(\frac{Q_{nF,3}}{C_{dl3}} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \right) \quad A.1.33$$

Si operamos para eliminar del divisor la capacitancia:

$$\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} = I_1 \cdot R_{s3} \cdot C_{dl3} + \left(Q_{nF,3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \right) \quad A.1.34$$

$$I_1 \cdot R_{s3} \cdot C_{dl3} = \Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} - \left(Q_{nF,3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \right) \quad A.1.35$$

Si la intensidad se sustituye por el diferencial de la carga respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{dQ_{nF,3}}{dt} \cdot R_{s3} \cdot C_{dl3} = \Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} - \left(Q_{nF,3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \right) \quad A.1.36$$

y operando:

$$\frac{dQ_{nF,3}}{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} - \left(Q_{nF,3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \right)} = \frac{dt}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \quad A.1.37$$

Tal y como se hizo para las ramas 1 y 2, el siguiente paso debe ser sustituir un grupo de términos por Z de tal manera que simplifiquen los siguientes razonamientos. Por tanto:

$$Z = \Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} - \left(Q_{nF,3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \right) \quad A.1.38$$

$$dZ = -dQ_{nF,3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p} \right) \quad A.1.39$$

si se hace el cambio de variables:

$$\frac{-dZ}{Z \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} = \frac{dt}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \quad A.1.40$$

y se despeja:

$$\frac{dZ}{Z} = -\frac{dt}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right) \quad A.1.41$$

El siguiente paso consistirá en la integración entre los límites t_0 y t_i , y Z_0 y Z_i por tanto:

$$\int_{Z_0}^{Z_i} \frac{dZ}{Z} = \int_{t_0}^{t_i} -\frac{dt}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right) \quad A.1.42$$

y operando:

$$\ln \frac{Z_i}{Z_0} = -(t_i - t_0) \cdot \frac{1 + \frac{R_{s3}}{R_p}}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \quad A.1.43$$

Si ahora se deshace el cambio de variables realizado previamente:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} - \left(Q_{nF,3,i} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)\right)}{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3} - \left(Q_{nF,3,0} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)\right)} \\ = -(t_i - t_0) \cdot \frac{1 + \frac{R_{s3}}{R_p}}{R_{s3} \cdot C_{dl3}} \end{aligned} \quad A.1.44$$

y se opera:

$$\frac{\left(Q_{nF,3,i} \cdot \left(1 + \frac{R_{S3}}{R_p}\right)\right) - \Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{\left(Q_{nF,3,0} \cdot \left(1 + \frac{R_{S3}}{R_p}\right)\right) - \Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}} = e^{-\left(t_i - t_0\right) \cdot \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \quad A.1.45$$

$$\begin{aligned} Q_{nF,3,i} \cdot \left(1 + \frac{R_{S3}}{R_p}\right) &= (\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}) \\ &+ \left(\left(Q_{nF,3,0} \cdot \left(1 + \frac{R_{S3}}{R_p}\right)\right) - \Delta V_{AC} \right. \\ &\left. \cdot C_{dl3} \right) \cdot e^{-\left(t_i - t_0\right) \cdot \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \quad A.1.46 \end{aligned}$$

Agrupando términos:

$$\begin{aligned} Q_{nF,3,i} &= \left(Q_{nF,3,0} \cdot e^{-\left(t_i - t_0\right) \cdot \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \right) + \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}} \\ &- \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}} \cdot e^{-\left(t_i - t_0\right) \cdot \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \right) \quad A.1.47 \end{aligned}$$

Por tanto, si se saca factor común la ecuación resultante es:

$$\begin{aligned} Q_{nF,3,i} &= \left(Q_{nF,3,0} \cdot e^{-\left(t_i - t_0\right) \cdot \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \right) + \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}} \\ &\cdot \left(1 - e^{-\left(t_i - t_0\right) \cdot \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \right) \quad A.1.48 \end{aligned}$$

Esta ecuación corresponde a la carga no farádica en la rama 3 en cualquier instante de tiempo i . Prácticamente muestra la misma estructura que las ecuaciones para las ramas no farádicas 1 y 2, aunque en este caso se debe considerar también la R_p .

Para el desarrollo matemático de la carga farádica se debe retomar la ecuación que sirvió para aislar I_2 (Ecuación A.1.28) y sustituir el valor $Q_{nF,3,i}$ que ya es conocido:

$$I_2 = \frac{Q_{nF,3,i}}{R_p \cdot C_{dl3}} \quad A.1.49$$

por lo que resulta:

$$I_2 = \frac{(Q_{nF,3,0} \cdot e^{-x}) + \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{1 + \frac{R_{s3}}{R_p}} \cdot (1 - e^{-x})}{R_p \cdot C_{dl3}} \quad A.1.50$$

(El exponente de la base e ha sido sustituido por x para simplificar las siguientes ecuaciones).

Ahora únicamente queda repetir la estrategia seguida para las ecuaciones de las ramas no farádicas, sustituir la intensidad por una carga respecto al diferencial del tiempo e integrar:

$$\frac{Q_{F,3}}{dt} = \frac{(Q_{nF,3,0} \cdot e^{-x}) + \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{1 + \frac{R_{s3}}{R_p}} \cdot (1 - e^{-x})}{R_p \cdot C_{dl3}} \quad A.1.51$$

$$Q_{F,3} = \frac{Q_{nF,3,0} \cdot e^{-x}}{R_p \cdot C_{dl3}} \cdot dt + \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot C_{dl3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} \cdot (1 - e^{-x}) dt \quad A.1.52$$

$$\begin{aligned}
 Q_{F,3} = & \int_{t_0}^{t_i} \frac{Q_{nF,3,0} \cdot e^{-x}}{R_p \cdot C_{dl3}} \cdot dt \\
 & + \int_{t_0}^{t_i} \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot C_{dl3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} \\
 & \cdot (1 - e^{-x}) dt
 \end{aligned}
 \tag{A.1.53}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{F,3} = & \int_{t_0}^{t_i} \frac{Q_{nF,3,0} \cdot e^{-x}}{R_p \cdot C_{dl3}} \cdot dt \\
 & + \int_{t_0}^{t_i} \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot C_{dl3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} \cdot dt \\
 & - \int_{t_0}^{t_i} \frac{\Delta V_{AC} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot C_{dl3} \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} \\
 & \cdot (1 - e^{-x}) dt
 \end{aligned}
 \tag{A.1.54}$$

Cambiando el orden de los términos e integrando:

$$\begin{aligned}
 Q_{F,3} = & \frac{\Delta V_{AC} \cdot (t_n - t_0)}{R_p \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} \\
 & + \left(\frac{Q_{nF,3,0} \cdot R_{s3} \cdot C_{dl3}}{C_{dl3} \cdot R_p \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)} \cdot e^{-x} \right)_{t_0}^{t_i} \\
 & - \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot R_{s3} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot \left(1 + \frac{R_{s3}}{R_p}\right)^2} \cdot e^{-x} \right)_{t_0}^{t_i}
 \end{aligned}
 \tag{A.1.55}$$

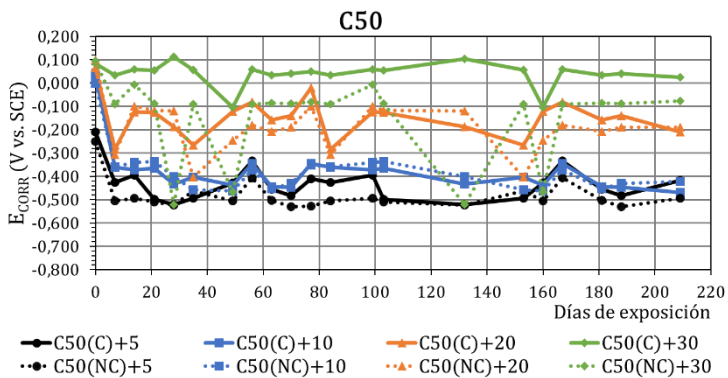
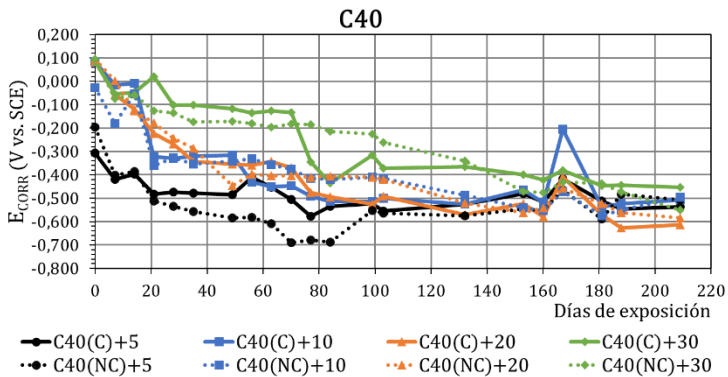
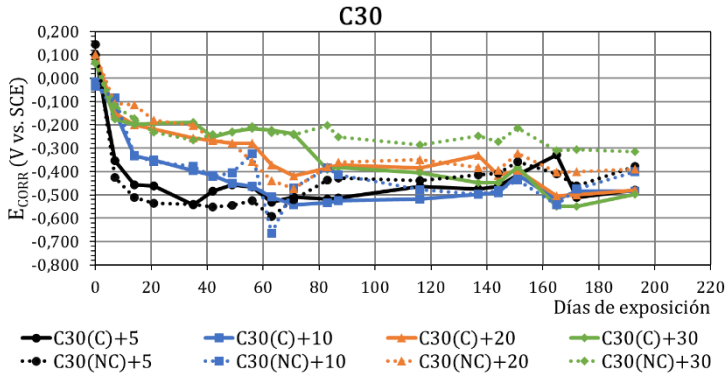
$$Q_{F,3} = \frac{\Delta V_{AC} \cdot (t_n - t_0)}{R_p + R_{S3}} + \left(\frac{Q_{nF,3,0} \cdot R_{S3}}{R_p + R_{S3}} \cdot (1 - e^{-x}) \right) + \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot R_{S3} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot \left(1 + \frac{R_{S3}}{R_p}\right)^2} \cdot (e^{-x} - 1) \right) \quad A.1.56$$

Si se recupera la variable x considerando los cambios a partir de las integrales, el resultado final para la ecuación que modeliza los procesos farádicos del nuevo circuito propuesto corresponde a:

$$Q_{F,3} = Q_{nF,3,0} + \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot (t_i - t_0)}{R_{S3} + R_p} \right) + \left(\frac{Q_{nF0,3} \cdot R_{S3}}{R_{S3} + R_p} \right) \cdot \left(1 - e^{-\left(t_i - t_0\right) \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} \right) + \left(\frac{\Delta V_{AC} \cdot R_{S3} \cdot C_{dl3}}{R_p \cdot \left(1 + \frac{R_{S3}}{R_p}\right)^2} \right) \cdot \left(e^{-\left(t_i - t_0\right) \frac{1 + \frac{R_{S3}}{R_p}}{R_{S3} \cdot C_{dl3}}} - 1 \right) \quad A.1.57$$

8.2. Monitorización de la corrosión sobre armaduras embebidas en hormigón

En el caso práctico descrito en el Apartado 4.5 del Capítulo 4 de este trabajo se presentaron únicamente los resultados de las densidades de corrosión local, de macrocelda y total obtenidas para cada una de las armaduras analizadas y agrupados según recubrimiento y hormigón. Sin embargo, la utilización de la técnica de voltametría mediante escalones de potencial permitió conocer otros parámetros como el potencial de corrosión (E_{CORR}), la capacitancia del sistema (C_{dl}) o las resistencias óhmicas y a la polarización (R_s , y R_p respectivamente). En este anexo se adjuntan las gráficas de cada uno de estos parámetros agrupadas por hormigones. Además, en la parte final de este apartado se adjuntan también los resultados obtenidos de $i_{CORR,LOCAL}$, $i_{CORR,MACRO}$ e i_{CORR} agrupados por armaduras con el mismo recubrimiento (en el trabajo los resultados se presentaron agrupados por hormigones).



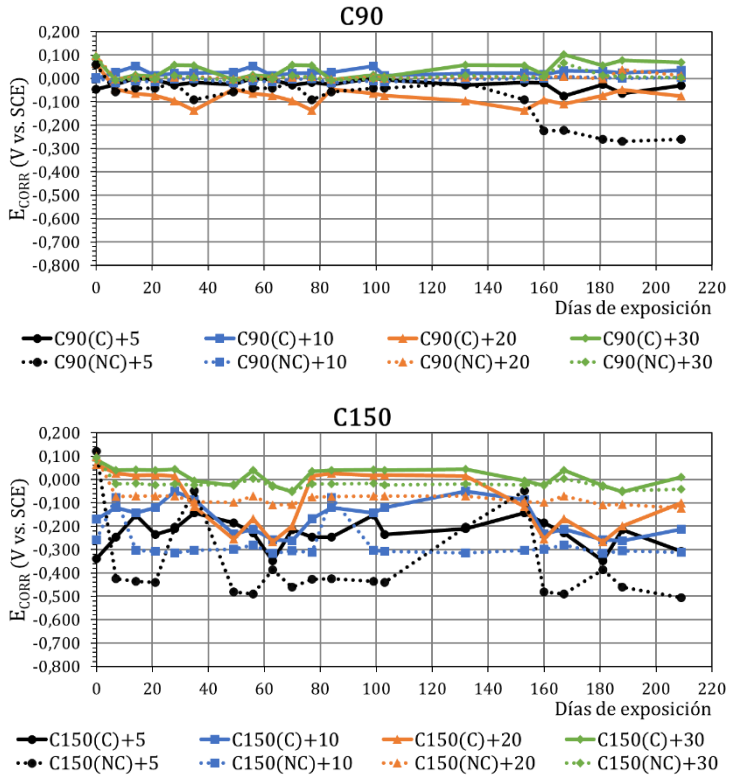
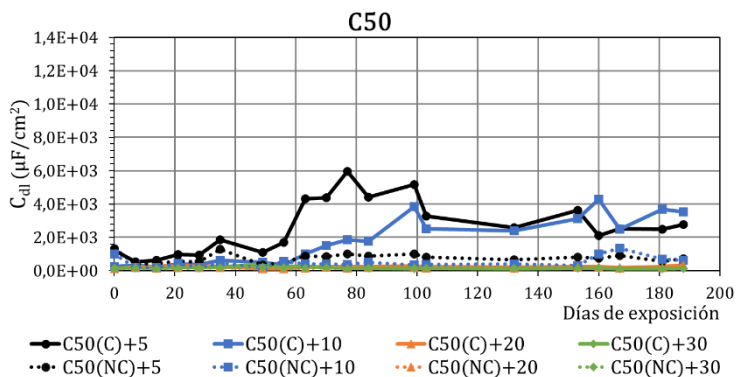
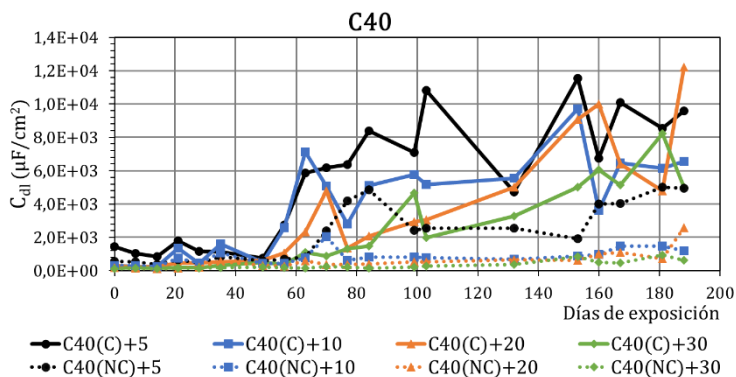
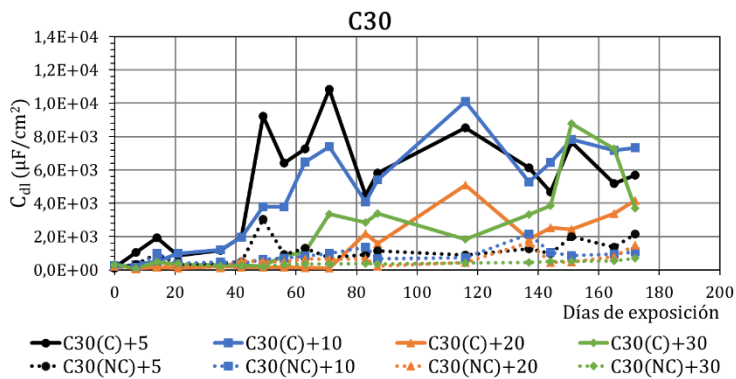


Figura 8.5- Resultados obtenidos de la monitorización de la E_{CORR} . Elaboración propia.



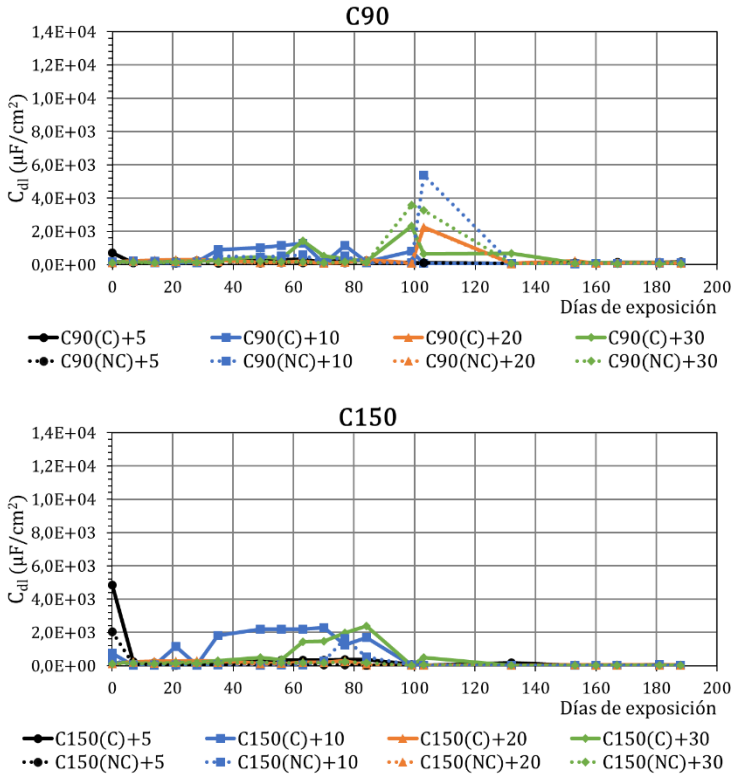
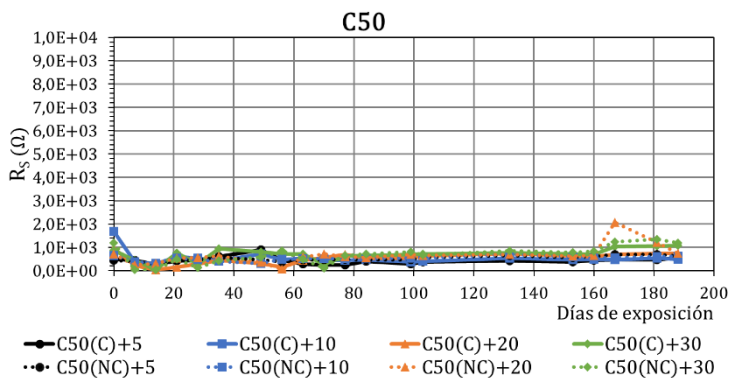
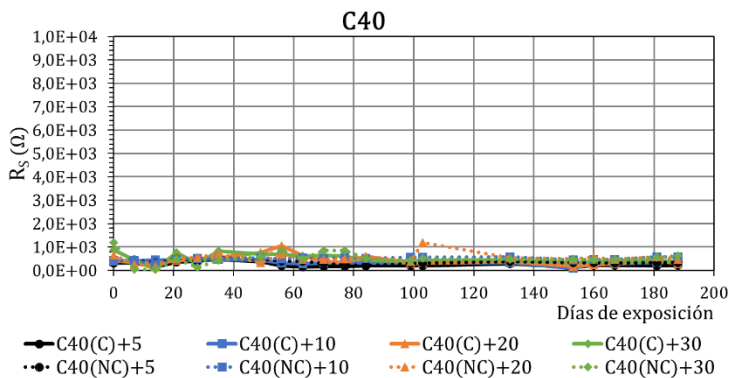
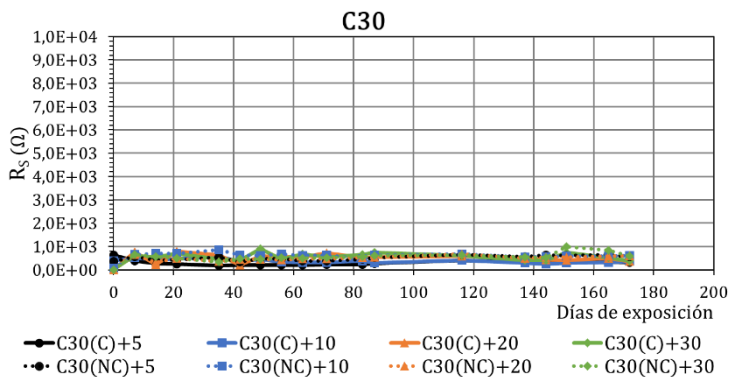


Figura 8.6- Resultados obtenidos de la monitorización de la C_{dl} . Elaboración propia.



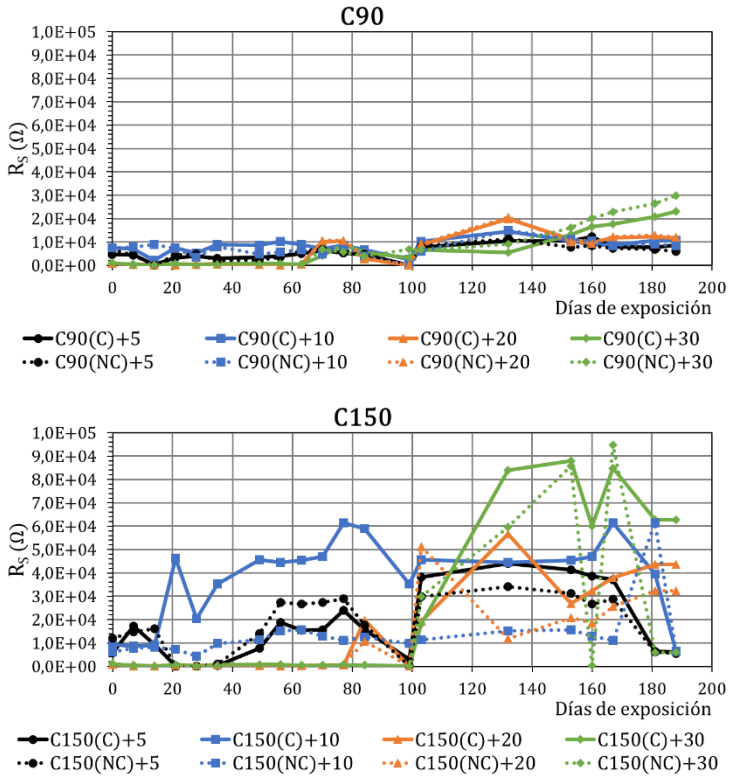
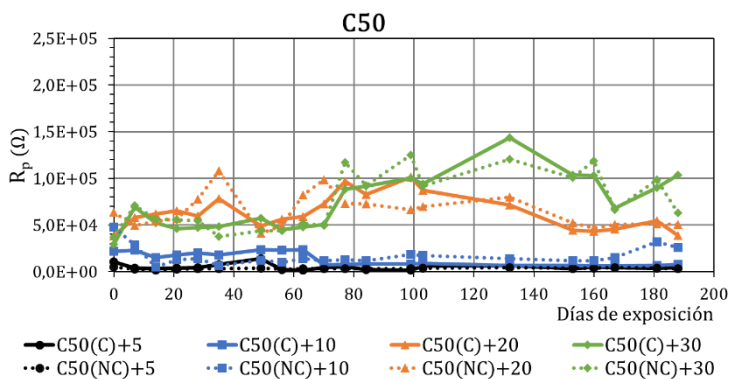
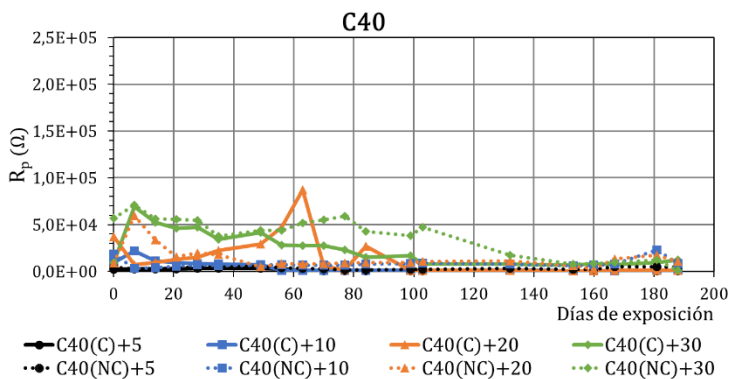
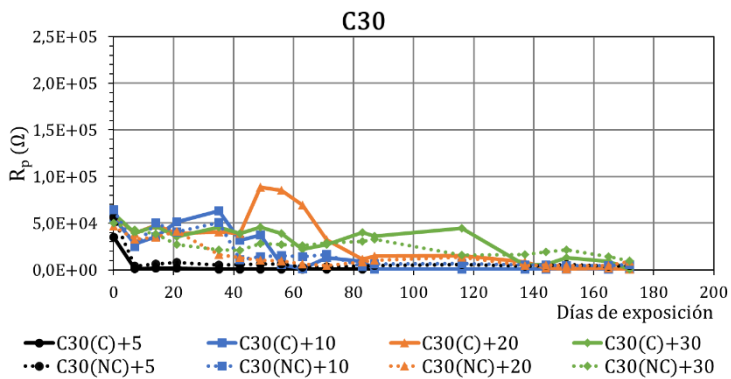


Figura 8.7- Resultados obtenidos de la monitorización de la R_s . Elaboración propia.



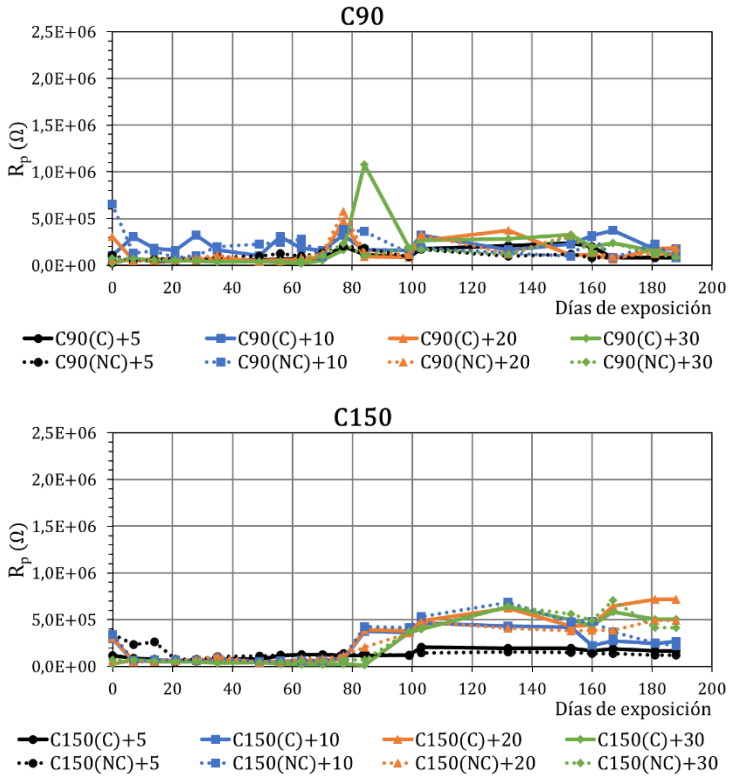
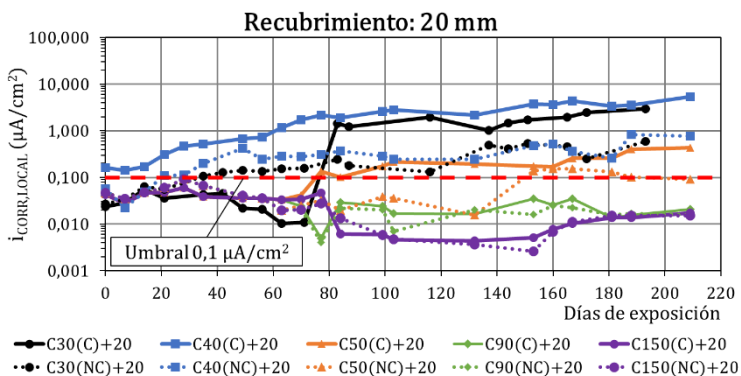
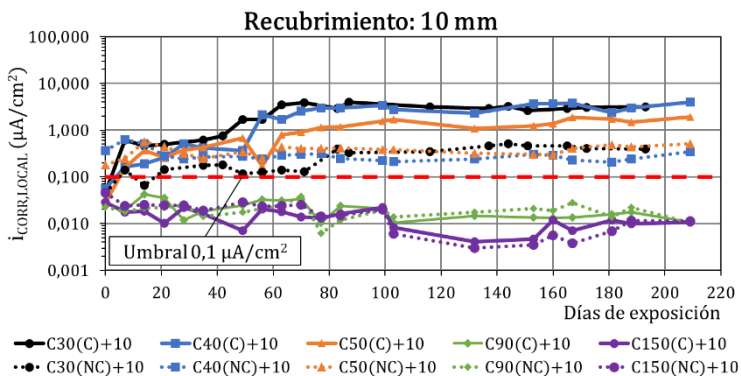
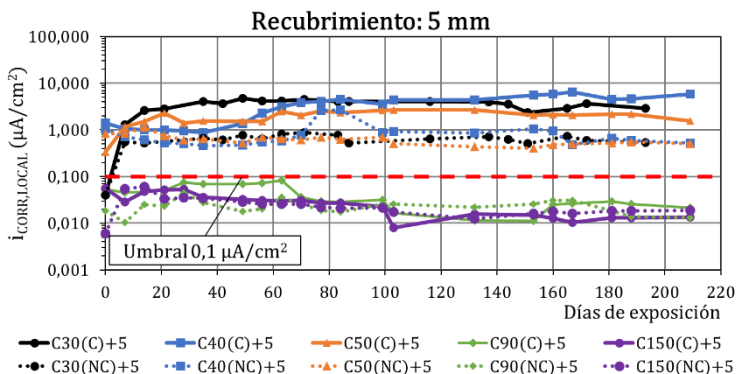


Figura 8.8- Resultados obtenidos de la monitorización de la R_p . Elaboración propia.



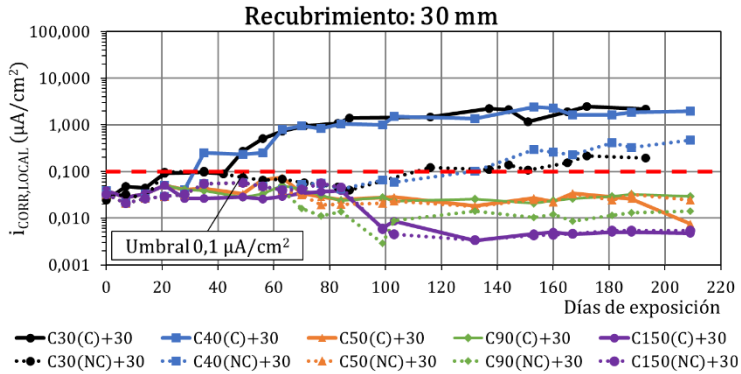
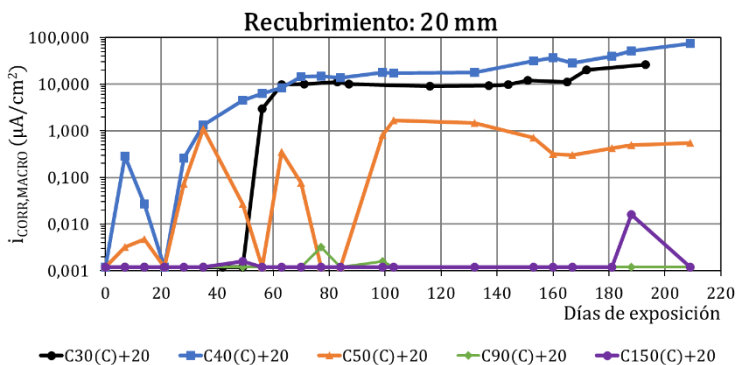
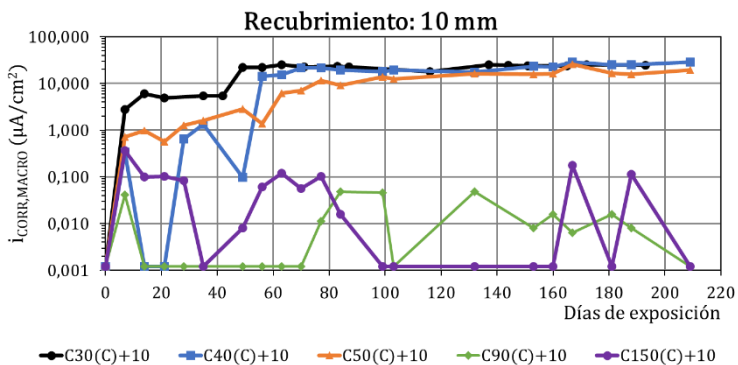
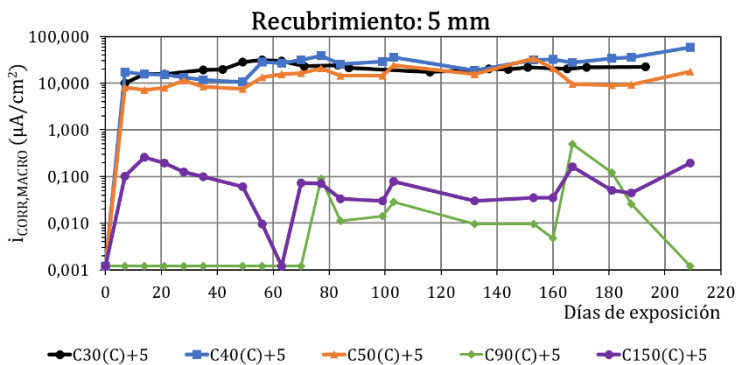


Figura 8.9- Resultados obtenidos de la monitorización de la $i_{CORR,LOCAL}$ agrupados según el recubrimiento de las armaduras. Elaboración propia.



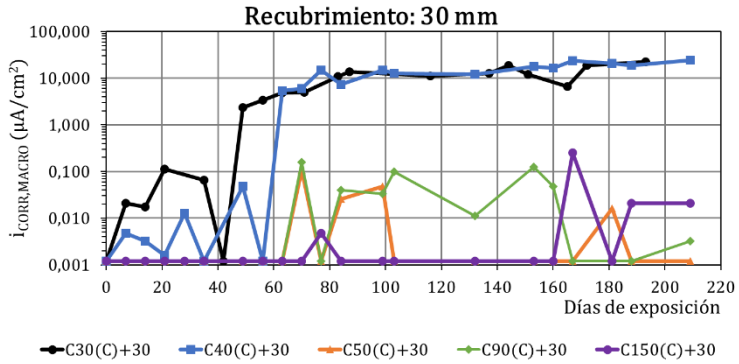
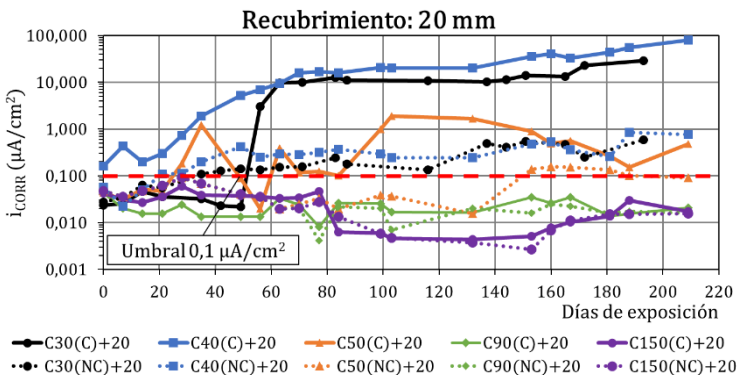
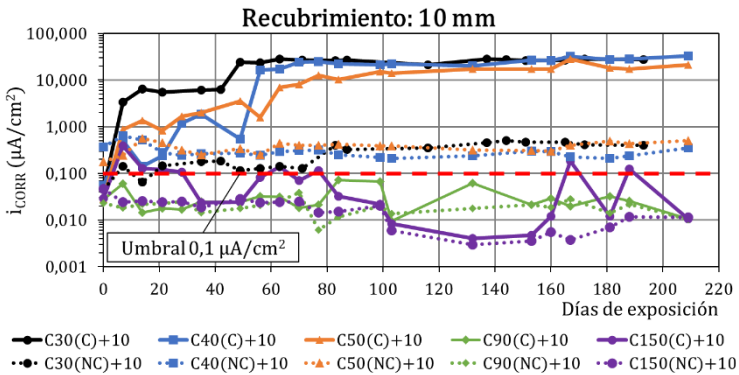
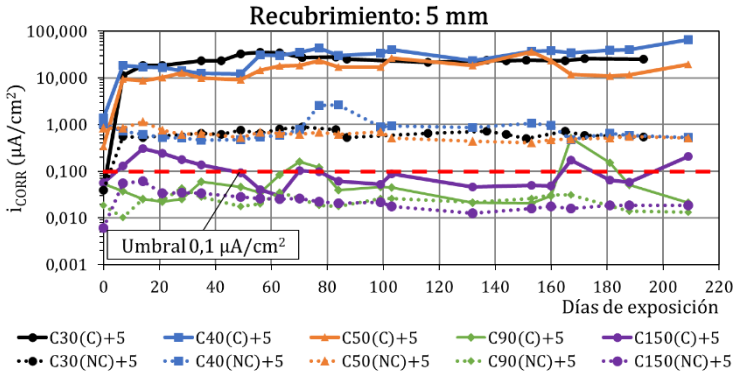


Figura 8.10- Resultados obtenidos de la monitorización de la $i_{CORR,MACRO}$ agrupados según el recubrimiento de las armaduras. Elaboración propia.



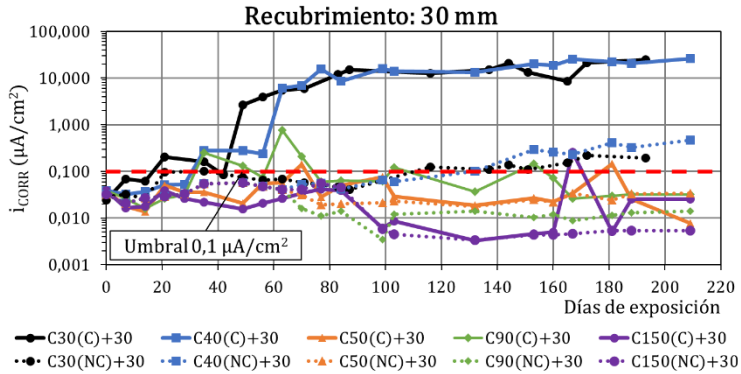


Figura 8.11.- Resultados obtenidos de la monitorización de la i_{CORR} agrupados según el recubrimiento de las armaduras. Elaboración propia.

8.3. Monitorización de la corrosión en una losa de hormigón armado

En el Apartado 5.5 del Capítulo 5 de este trabajo se presentaron los resultados obtenidos de la monitorización de una losa de hormigón armado durante casi un año. In embargo, únicamente se presentaron datos de la $i_{CORR,LOCAL}$, $i_{CORR,MACRO}$ e i_{CORR} . La ventaja de emplear técnicas de medida como la voltametría de pulsos permite obtener mucha más información sobre los procesos de corrosión gracias al estudio de los componentes del circuito equivalente empleado. En este apartado se presentan los resultados de la monitorización de la losa de hormigón armado estudiada para cada uno de los componentes analizados.

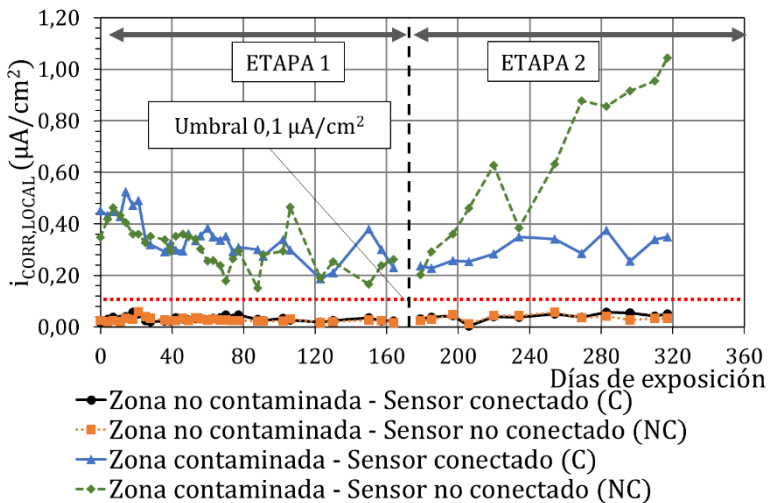


Figura 8.12- Resultados obtenidos de la monitorización de la $i_{CORR,LOCAL}$. Elaboración propia.

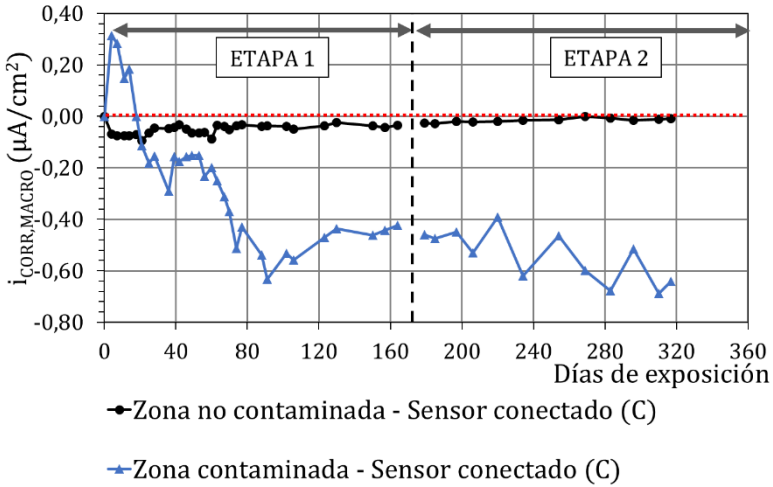


Figura 8.13- Resultados obtenidos de la monitorización de la $i_{CORR,MACRO}$ Elaboración propia.

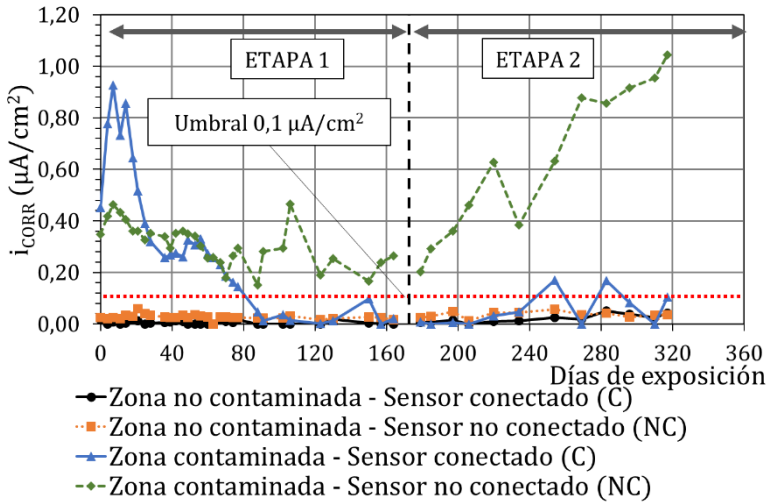


Figura 8.14- Resultados obtenidos de la monitorización de la i_{CORR} Elaboración propia.

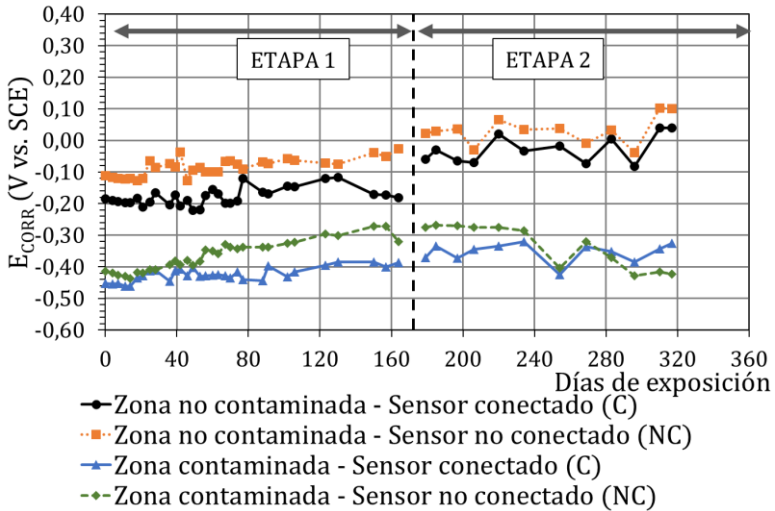


Figura 8.15- Resultados obtenidos de la monitorización de la E_{CORR} Elaboración propia.

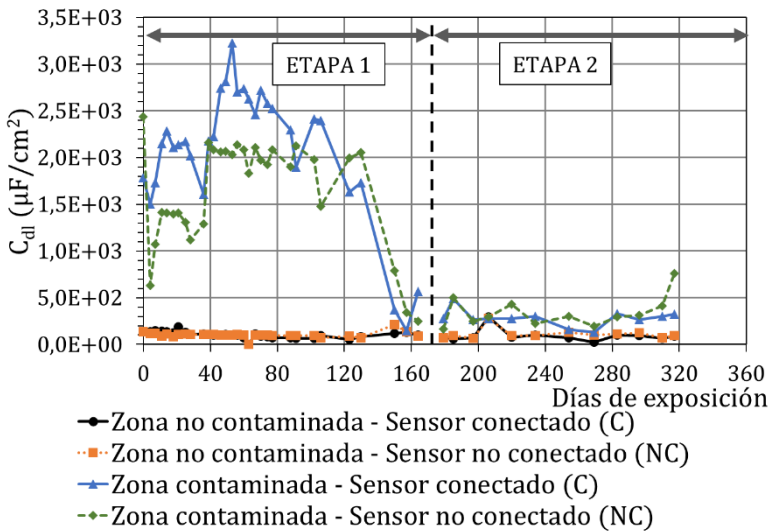


Figura 8.16- Resultados obtenidos de la monitorización de la C_{dl} Elaboración propia.

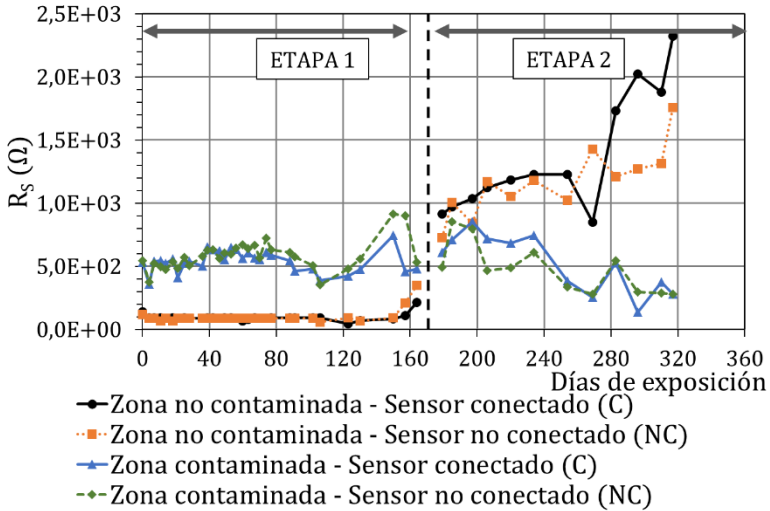


Figura 8.17- Resultados obtenidos de la monitorización de la R_s Elaboración propia.

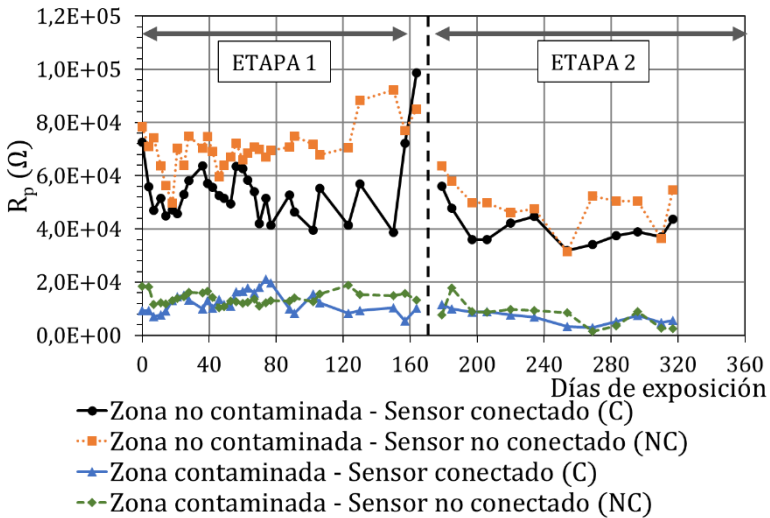


Figura 8.18- Resultados obtenidos de la monitorización de la R_p Elaboración propia.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

