



CARACTERIZACIÓN DE SENSORES PARA LA ALERTA TEMPRANA DE PROCESOS DE CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO

Jose Enrique Ramón Zamora

Tutor: Juan Soto Camino

Cotutor: Jose Manuel Gandía Romero

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE EDIFICACIÓN

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

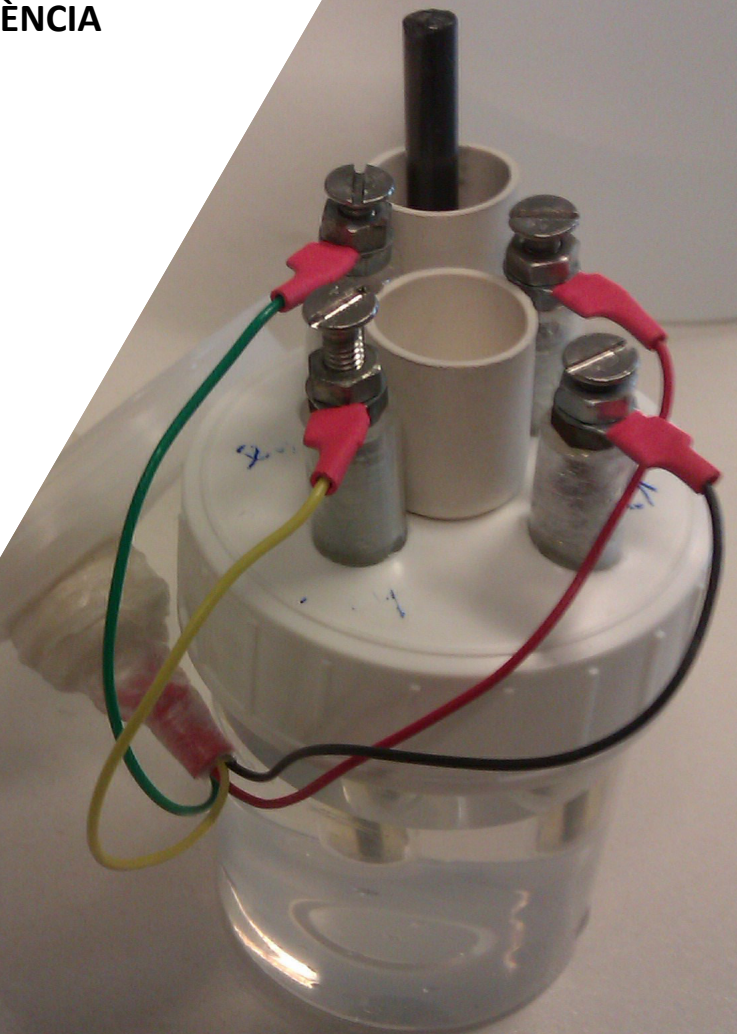
MÁSTER DE EDIFICACIÓN
ESPECIALIDAD EN TECNOLOGÍA

CURSO 2012-2013

PROYECTO FINAL DE MÁSTER EN
EDIFICACIÓN



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
INGENIERÍA DE
EDIFICACIÓN



RESUMEN

El presente proyecto tiene como objetivo determinar y evaluar las posibilidades del hierro como electrodo de trabajo de un sensor de corrosión para estructuras de hormigón armado. Hasta ahora los prototipos desarrollados en laboratorio, de los cuales ya existen algunos modelos comercializados e implantados, incorporan como electrodo de trabajo un electrodo de acero, de características similares al usado como armadura de refuerzo. El hierro, al no estar aleado, es más susceptible de ser corroído que el acero.

Este estudio trata de averiguar y cuantificar, en la medida de lo posible, la capacidad sensible de este electrodo de elevada pureza en comparación con la del metal aleado. Para ello se ha diseñado un sensor que acoge al ánodo de hierro, junto a un contraelectrodo de grafito y un electrodo de calomelanos. Este sensor ha sido montado sobre una celda de corrosión y caracterizado en disolución 0.001M, 0.005M, 0.01M y 0.1M de cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) a distintos pH's.

Se han aplicado las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y voltametría cíclica utilizando un potencióstato/galvanostato AUTOLAB. El registro, representación y procesado de datos se ha realizado a través del software NOVA 1.9. De este modo se cuantifican las variables E_{corr} , i_{corr} y v_{corr} que complementadas con los voltagramas cíclicos constituyen la caracterización al sensor de hierro. Al comparar tal comportamiento con los datos del sensor de acero, a igualdad de condiciones, se confirma la hipótesis inicial de que el hierro posee mayor sensibilidad para detectar el fenómeno de corrosión en fases tempranas, al menos en disolución.

ABSTRACT

This study has as an objective to know iron working electrode behavior built-in a sensor system for detecting the corrosion monitoring in concrete structures. Until now, some laboratory prototypes developed has been market and embedded in concrete, and most of which join up a working electrode made with the same steel of reinforcement. Iron, which is not alloyed, is corroded easier than steel.

This paper shows how has been discovered and quantified, to the extent possible, the sensitive ability of this iron electrode and has been compared it with steel one. To get that, a sensor was designed, which joined up a graphite counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE). The sensor, assembled as a corrosion cell, was evaluated in 0.001M, 0.005M, 0.01M y 0.1M sodium chloride (NaCl) and sodium sulfate (Na_2SO_4) solution at different pH concentration.

Polarization resistance and cyclic voltammetry measurements were carried out with a AUTOLAB potencióstato/galvanostat. The software NOVA 1.9 was de head of record, represent and process the whole information obtained. In that way, E_{corr} , i_{corr} and v_{corr} were quantified, which, together with cyclic voltagrams, defined sensor characterization. Comparing iron behavior with steel one under the same conditions the previous hypothesis was confirmed, iron sensor response in the presence of early corrosion is more sensible than steel one, at least in aqueous solution.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1. CONTEXTO HISTÓRICO-SOCIAL	9
2. ANTECEDENTES	9
3. JUSTIFICACIÓN	12
4. PROBLEMA CIENTÍFICO E HIPÓTESIS DE TRABAJO	12
5. OBJETIVOS	12
5.1. OBJETIVOS GENERALES	12
5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
6. METODOLOGÍA	12
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14
LISTA DE FIGURAS	15

CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

1. HISTORIA	17
1.1. EL HIERRO	17
1.1.1. INTRODUCCIÓN	17
1.1.2. ORÍGENES DEL HIERRO	17
1.1.3. EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA DEL HIERRO	17
1.1.4. EL HIERRO EN LA REVOLUCIÓN INDUSTRIAL	18
1.1.5. ESTRUCTURAS DE HIERRO	18
1.1.6. ESTRUCTURAS DE ACERO	18
1.2. EL HORMIGÓN ARMADO	19
1.2.1. INTRODUCCIÓN	19
1.2.2. ORÍGENES DEL HORMIGÓN	19
1.2.3. EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA DEL HORMIGÓN	19
1.2.4. ORIGENES DEL HORMIGÓN ARMADO	20
1.2.5. EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA DEL HORMIGÓN ARMADO	20
1.2.6. EL HORMIGÓN ARMADO EN ESPAÑA	21
1.2.7. NECESIDAD DE HORMIGÓN PRETENSADO	21
1.2.8. IMPOSICIÓN DEFINITIVA DEL HORMIGÓN ARMADO	21

1.2.9. NORMATIVA Y ACTUALIDAD DEL HORMIGÓN ARMADO EN ESPAÑA	21
1.3. LA CORROSIÓN	22
1.3.1. INTRODUCCIÓN	22
1.3.2. BASE ELECTROQUÍMICA	22
1.3.4. CUANTIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN	25
1.3.5. INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN	25
1.3.6. VARIABLES DE LA CORROSIÓN	25
1.3.7. POURBAIX Y TERMODINÁMICA	25
1.3.8. PREOCUPACIÓN ECONÓMICA	25

2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN

26	
2.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN	26
2.2. FORMAS DE CORROSIÓN	26
2.2.1. NATURALEZA DEL PROCESO	26
2.2.2. ASPECTO DEL METAL CORROÍDO	27
2.2.3. AGENTE INCIDENTE	31
2.3. TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN	33
2.3.1. PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS	33
2.3.2. CELDA ELECTROQUÍMICA	38
2.3.3. CELDA GALVÁNICA	38
2.3.4. CELDAS DE CONCENTRACIÓN DIFERENCIAL	41
2.3.5. DIAGRAMAS DE POURBAIX	43
2.4. CINÉTICA DE LA CORROSIÓN	46
2.4.1. UNIDADES DE MEDIDA	46
2.4.2. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN	46
2.4.3. POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	47
2.5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	54
2.5.1. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	54
2.5.2. CELDA ELECTROLÍTICA	55
2.5.3. ACTIVACIÓN Y CÁLCULO DE ÁREA REAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO	55
2.5.4. CRONOAMPEROMETRÍA	55
2.5.5. CRONOCULOMBIMETRÍA	56
2.5.6. CRONOPOTENCIOMETRÍA	56

2.5.7. VOLTAMETRÍA	57	3.8.1. INTRODUCCIÓN	88
2.5.8. ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIA (EIS)	59	3.8.2. CONCEPTO Y DEFINICIÓN DE SENSOR	89
3. CORROSIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN	63	3.8.3. CLASIFICACIÓN DE SENSORES	90
3.1. INTRODUCCIÓN	63	3.8.4. SENSORES POTENCIOMÉTRICOS	93
3.2. REPERCUSIÓN ECONÓMICA DE LA CORROSIÓN	63	3.8.5. SENSORES AMPEROMÉTRICOS	95
3.3. ASPECTOS NORMATIVOS	64	3.8.6. SENSORES CONDUCTIMÉTRICOS	96
3.3.1. IMPERMEABILIDAD DEL HORMIGÓN	64	3.8.7. SELECCIÓN, LIMITACIONES Y APLICACIÓN EN EHA	96
3.3.2. RECUBRIMIENTO DE LAS ARMADURAS	65	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
3.3.3. CONTENIDO DE CLORUROS	65	LISTA DE FIGURAS	101
3.3.4. ABERTURA MÁXIMA DE FISURA	65	LISTA DE TABLAS	103
3.3.5. ENSAYOS NORMALIZADOS DE CORROSIÓN	67	CAPÍTULO III. FASE EXPERIMENTAL	
3.4. INTERACCIÓN ACERO-HORMIGÓN	73	1. INTRODUCCIÓN	105
3.4.1. PASIVACIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN	73	2. MATERIALES	105
3.4.2. EL CEMENTO Y LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN	74	2.1. DISOLUCIONES	105
3.4.3. POROSIDAD, RELACIÓN A/C Y CURADO	74	2.1.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES	106
3.5. NATURALEZA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN	74	2.2. CELDA ELECTROQUÍMICA	107
3.6. FACTORES DE LA CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN	75	2.2.1. ELECTRODO DE REFERENCIA	107
3.6.1. CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN	75	2.2.2. ELECTRODO AUXILIAR (CE)	107
3.6.2. IONES CLORURO	79	2.2.3. ELECTRODO DE TRABAJO (WE)	107
3.6.3. IONES SULFATO	80	2.2.4. FABRICACIÓN Y MONTAJE DE LA CELDA	109
3.6.4. FACTORES ACELERANTES	81	2.2.5. TERMOSTATO Y MULTISENSOR	110
3.6.5. PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE EHA	82	2.2.6. POTENCIOSTATO Y PC	112
3.6.6. EFECTOS DE LA CORROSIÓN	82	2.2.7. MONTAJE DEL DISPOSITIVO DE ENSAYO	114
3.7. MÉTODOS DE PROTECCIÓN	83	3. TÉCNICAS DE ENSAYO	114
3.7.1. RECUBRIMIENTOS METÁLICOS: GALVANIZADO	83	3.1. ESTABILIZACIÓN DEL OCP	114
3.7.2. RECUBRIMIENTOS PLÁSTICOS, RESINAS Y PINTURAS SOBRE LA ARMADURA	83	3.2. ENSAYO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (L.S.V.)	115
3.7.3. PROTECCIÓN CATÓDICA	84	3.3. ENSAYO DE VOLTAMETRÍA CÍCLICA	115
3.7.4. PROTECCIÓN ANÓDICA	86	3.3.1. VC DE PEQUEÑO RANGO	115
3.7.5. ACEROS INOXIDABLES	86	3.3.2. VC DE AMPLIO RANGO	116
3.7.6. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DEL HORMIGÓN	87	4. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO	116
3.7.7. INHIBIDORES DE CORROSIÓN	87	5. TRATAMIENTO DE DATOS	116
3.8. SENSORES EN LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN EHA	88	5.1. DATOS DEL MULTISENSOR	116
		5.2. DATOS DE ENSAYOS LSV Y VC RANGO REDUCIDO	117

<i>ANÁLISIS DE TAFEL</i>	117
<i>ANÁLISIS POR RECTA DE REGRESIÓN</i>	117
<i>RECOPIACIÓN DE DATOS</i>	117
<i>REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y ANÁLISIS</i>	117
5.3. DATOS DE ENSAYO VC RANGO AMPLIO	118
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	118
6.1. SEGUIMIENTO Y ESTABILIZACIÓN DEL OCP	118
6.2. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA	118
6.3. VOLTAGRAMAS CÍCLICOS	122
LISTA DE FIGURAS	125
LISTA DE TABLAS	126

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

ANEXO I. TABLAS DE RESULTADOS DE TAFEL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El presente proyecto se redacta con carácter de Trabajo Final de Máster para la obtención, por parte de su autor, del título de Máster Universitario en Edificación en la especialidad de Tecnología. La investigación llevada a cabo estudia el modo de resolver y prevenir a través de medios tecnológicos una de las principales problemáticas en el campo de la edificación, la corrosión de armaduras de hormigón armado.

1. CONTEXTO

El fenómeno de la corrosión es un proceso natural que surge de forma espontánea, del mismo modo que la enfermedad brota en el cuerpo humano. En este caso el objeto atacado es el metal. Sin embargo, es cierto que, de forma análoga a la medicina, la aparición de la enfermedad puede ser detectada con antelación usando las técnicas apropiadas.

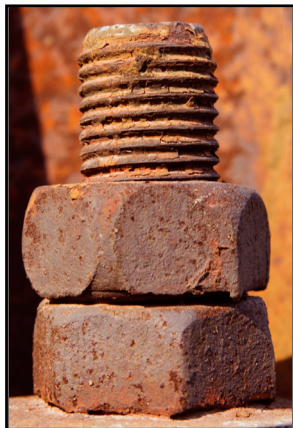


Figura 1.1. Tornillo oxidado

Desde un punto de vista social, la corrosión ha sido asumida como daño inevitable que tarde o temprano sufrirá cualquier elemento metálico expuesto (figura 1.1). Sin embargo, tal falta de atención hacia este agente se traduce en un grave costo económico difícilmente medible, sobretodo en la parte de repercusión indirecta, en la que se podrían incluso considerar pérdidas de carácter medioambiental.

En 2007, The Economist y la Asociación Técnica Española de Galvanización (ATEG) cifraban el costo asociado a la corrosión del acero en España por encima de los 25.000 millones de euros anuales. Esto supone cerca del 2.2% del PIB nacional, frente al 0.9% de otros países europeos. Estas cifras obligan a dedicar cierto empeño al control y supervisión del causante de esta situación.

Sin embargo, la naturaleza de la corrosión es amplia y compleja en cuanto a variables intervinientes y al proceso electroquímico en sí. Establecido queda que aquellos que pretendan desarrollar instrumentos para su detección deben desenvolverse con soltura en el amplio campo de la electroquímica. Además, para poder abordar el problema por completo, es preciso dominar el medio en el que tiene lugar la corrosión, el hormigón armado.

Es menester, según los condicionantes descritos, disponer de un equipo multidisciplinar, ya que no es usual encontrar todas las habilidades requeridas en un mismo ente. Este es el motivo por el que este proyecto de “**Caracterización de Sensores para la Alerta Temprana de Procesos de Corrosión en Hormigón Armado**” se lleva a cabo en laboratorios de la *Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño* y la *Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación*, ambas pertenecientes a la *Universidad Politécnica de Valencia*, contando además con la colaboración del IDM, el *departamento de Química* y el *dep. de Construcciones Arquitectónicas*.

El estudio cuenta con la colaboración de ingenieros químicos y electrónicos, así como arquitectos técnicos. Su aporte permite enlazar el hilo conductor de este estudio con el de otros que transcurren de forma paralela e incluso con otros de mayor dimensión que se prevén llevar a cabo en adelante.

2. ANTECEDENTES

El desarrollo de un sensor de corrosión necesita nutrirse de una serie de trabajos previos los cuales pueden agruparse en cuatro grandes bloques: electroquímica de la corrosión, hormigón armado, sensores de corrosión, e inhibidores de la corrosión.

De la naturaleza electroquímica del proceso de corrosión derivan los parámetros indicadores de su presencia y grado de desarrollo, destacando el potencial de corrosión (E_{corr}), la intensidad de corriente (I_{corr}) y la velocidad de corrosión (mm/año) [1]. En cuanto a las técnicas de medida [2], destacar el uso de voltametría cíclica, ensayo RP [3], y espectroscopía de impedancia.

[1] A. Castañeda, F. Corvo, V. O'Reilly. (2003). Comparación entre el pronóstico de corrosión basado en la medición de potenciales y la determinación de la velocidad de corrosión de la barra de refuerzo mediante técnicas electroquímicas. *MATER CONSTRUCC*, Vol. 53, nº 271-272, 2003.

[2] W.G. Cummings, K. Torrance. (2010). *Chemical Analysis: Electrochemical Techniques*. DOI: 10.1016/B978-0-7506-8308-1.00024-3.

[3] F.J. Rodríguez. (). *Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la Velocidad de Corrosión*. Resistencia

Por otro lado, se ha ahondado profundamente en el estudio del escenario donde tiene lugar la corrosión, el hormigón. Para ello se han recreado las posibles composiciones en disolución de poro [4], utilizando diferentes especies y concentraciones, valorando así la influencia de estas variables en los parámetros electroquímicos del acero anteriormente descritos. Además se ha estudiado como influye la presencia de iones cloruro [5], sulfato [6] y carbonato [7], ya que son agentes desencadenantes de la corrosión. A modo de referencia se han establecido valores críticos para estos elementos [8]. Otras variables han sido también consideradas, como el nivel de pH en el hormigón [9], grado de humedad o la temperatura interna [10].

Establecido el escenario dónde tiene lugar la corrosión, los agentes que facilitan su desarrollo y los parámetros electroquímicos indicadores junto a las técnicas de medida correspondientes, el siguiente bloque coincide con el diseño y calibración del sensor de corrosión. Aunque existen numerosas clasificaciones y tipologías resultantes, cabe destacar, dentro de los de tipo electroquímico, los sensores potenciométricos o selectivos de iones y los amperométricos. Estos dispositivos pueden conformar sistemas simples o sistemas integrados, según el tipo y disposición de sus componentes.

Los sensores iónicos selectivos, de tipo potenciométrico, (ISEs) poseen una larga trayectoria de estudio, ya que en 1935 fue creada la primera membrana de intercambio de iones [11]. Actualmente los hay capaces de detectar la a la Polarización. Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.

[4] P. Ghods, O. B. Isgor, G. McRae, T. Miller. (2009). *The Effect of Concrete Pore Solution Composition on the Quality of Passive Oxide Films on Black Steel Reinforcement*. *Cement & Concrete Composites* 31 (2009) 2–11.

[5] Yu Wang, Long-yuan Li, C. L. Page. (2005). *Modelling of Chloride Ingress into Concrete from a Saline Environment*. *Building and Environment* 40 (2005) 1573–1582.

[6] A. Neville. (2004). *The Confused World of Sulfate Attack on Concrete*. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1275–1296.

[7] A. Poursae. (2010). *Corrosion of Steel Bars in Saturated Ca(OH)₂ and Concrete Pore Solution*. *Poursae Concrete Research Letters* Vol. 1(3) 2010.

[8] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, O. Vennesland. (2009). *Critical Chloride Content in Reinforced Concrete - A Review*. *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 1122–1138.

[9] Qi Pu, L. Jiang, J. Xu, H. Chu, Y. Xu, Y. Zhang. (2012). *Evolution of pH and Chemical Composition of Pore Solution in Carbonated Concrete*. *Construction and Building Materials* 28 (2012) 519–524.

[10] J.M. Deus, L. Freire, M.F. Montemor, X.R. Nóvoa. (2012). *The Corrosion Potential of Stainless Steel Rebars in Concrete: Temperature Effect*. *Corrosion Science* 65 (2012) 556–560.

[11] R.P. Buck, E. Lindner. (2001). *The History Ion Sensors*. *Analytical Chemistry / February 1, 2001* 87-97

presencia de Cl⁻[12], SO₄²⁻[13] y CO₃²⁻[14] a partir de medidas de diferencia de potencial eléctrico[15]. El sensor iónico más generalizado es el detector de iones OH⁻, comunmente denominado electrodo de vidrio, utilizado en medidas de pH[16].

Otro tipo de electrodos basados en la medida del potencial de corriente son los de serigrafado en capa gruesa o *thick film* [17][18]. Su diseño está basado en la sobreimpresión de un circuito sobre una placa polimérica u otro material susceptible de ser serigrafado. Éste circuito se divide en dos pistas, una que contiene el material de referencia y otro el material a activar. El sensor de capa gruesa suele ser empleado para mediciones de pH [19].

En el ámbito de sensores amperométricos que miden el grado de corrosión sin analizar directamente los agentes responsables se encuentran los de tipo galvánico. La corrosión es detectada a partir de valores de densidad de corriente galvánica entre dos metales (ánodo-cátodo) [20][21]. El electrodo de oxígeno disuelto, el cual permite medir la concentración de oxígeno en un medio, también queda incluido dentro de este grupo [22].

[12] A. Cranny, N.R. Harris, M. Nie, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.R. Stokes. (2011). *Screen-Printed Potentiometric Ag/AgCl Chloride Sensors: Lifetime Performance and their use in Soil Salt Measurements*. *Sensors and Actuators A* 169 (2011) 288–294.

[13] R. Jasinski, I. Trachtenberg. (1972). *Potentiometric Titration of Sulfate using an Ion-Selective Iron Electrode*. *Analytical Chemistry*, Vol. 44, nº 14. December 1972.

[14] J. Bobacka, M. Maj-Zurawska, A. Lewenstam. (2003). *Carbonate Ion-selective Electrode with Reduced Interference from Salicylate*. *Biosensors and Bioelectronics* 18 (2003) 245/253.

[15] A. Bratov, N. Abramova, A. Ipatov. (2010). *Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review*. *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 149–159.

[16] G. Ekmekci, S. Kalayci, G. Somer. (2004). *A solid-state hydroxide ion selective electrode for the measurement of high pH values*. *Sensors and Actuators B* 101 (2004) 260–264.

[17] O. Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J. Arcos. (2007). *Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications*. *Talanta* 73 (2007) 202–219.

[18] I. Shitanda, A. Okumura, M. Itagaki, K. Watanabe, Y. Asano. (2009). *Screen-printed atmospheric corrosion monitoring sensor based on electrochemical impedance spectroscopy*. *Sensors and Actuators B* 139 (2009) 292–297.

[19] R. Koncki, M. Mascini. (1997). *Screen-printed ruthenium dioxide electrodes for pH measurements*. *Analytica Chimica Acta* 351 (1997) 143-149.

[20] J. Yoo, Z. Park, J. Kim, L. Chung. (2003). *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*. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 2057–2062.

[21] Z. Park, Y. Choi, J. Kim, L. Chung. (2003). *Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete*.

[22] L. Nei, R. Compton. (1996). *An improved Clark-type*

Por otro lado, atendiendo a su composición, se encuentran los sensores amperométricos de sistema simple [23], que tratan de averiguar el grado de avance del proceso corrosivo mediante la aplicación directa de técnicas electroquímicas [24] en un sistema compuesto principalmente por tres elementos; el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia. Por lo general, las propias barras de refuerzo o electrodos de idéntico material realizan la función del electrodo de trabajo.

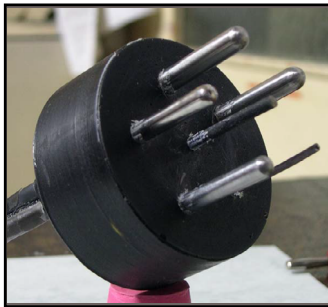


Figura 1.2. Multisensor.

Conjugando las tipologías descritas en los párrafos anteriores, y añadiendo ciertos elementos, tales como termómetros, conductímetros, etc., resultan los sistemas integrados o sensores multiparámetro [25] (figura 1.2). Es crucial una fase previa de diseño y calibración [26] [27] de cada uno de los componentes en disolución de poro, tras la cual se ensambla el sistema y es testeado en probetas específicas de hormigón [28].

En ciertos casos se ha superado la etapa de diseño y calibración en laboratorio anteriormente descrita, resultando viable su implantación en elementos de hormigón armado en servicio. Existen ejemplos en puentes [29], presas hidráulicas, contenedores

galvanic sensor for dissolved oxygen. Sensors and Actuators B 30 (1996) 83-87.

[23] S. Muralidharan, T. Ha, J. Bae, Y. Ha, H. Lee, D. Kim. (2007). A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures. *Measurement 40 (2007) 600-606.*

[24] El-Sayed M. Sherifa, R.M. Erasmus, J.D. Comins. (2010). In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta 55 (2010) 3657-3663.*

[25] W. McCarter, O. Vennesland. (2004). Sensor systems for use in reinforced concrete structures (Review). *Construction and Building Materials 18 (2004) 351-358.*

[26] Labrador, Roberto H. Diseño y Caracterización de Sensores Químicos en Estado Sólido. Aplicación de Modelos Teóricos para el Estudio de Interferencias. Director: Juan Soto, Ramón Martínez. Valencia: UPV.

[27] G. Qiao, T. Liu, Y. Hong, J. Ou. (2011). Optimization Design of a Corrosion Monitoring Sensor by FEM for RC Structures. *IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 11, NO. 9, SEPTEMBER 2011.*

[28] S. Muralidharan, V. Saraswathy, K. Thangavel, N. Palaniswamy. (2008). Electrochemical studies on the performance characteristics of alkaline solid embeddable sensor for concrete environments. *Sensors and Actuators B 130 (2008) 864-870.*

[29] C. Andrade, I. Martínez. (2009). Embedded sensors for the monitoring of corrosion parameters in concrete structures. *NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering. Nantes, France, June 30th - July 3rd, 2009.*

de residuos [30] (figura 1.3) y cubiertas. Éste último es el caso de la evaluación de la durabilidad de las cubiertas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid [31].



Figura 1.3. Multisensor embebido en muro de contenedor de residuos radioactivos.

En cuanto a modelos comerciales desarrollados, sirva de referencia el modelo desarrollado y comercializado en City University London y Queen's University Belfast, el cual es capaz de detectar el anión Cl⁻ en concentraciones de 0.02 molar [32]. Entidades como Fraunhofer Institute for Electron Beam and Plasma Technology FEP han desarrollado sensores con emisión de señal tipo wifi o de transpondores, capaces de avisar del estado de la estructura a tiempo real y de este modo programar operaciones de mantenimiento [33]. Rohrbach Cosasco Systems, empresa pionera en sistemas de monitorización, ofrece varios modelos de sensores, como



Figura 1.4. Sensor CORRATER 800.

el 800 LRP capaz de determinar la velocidad de corrosión aplicando la técnica de resistencia a la polarización lineal [34] (figura 1.4).

[30] G. Duffó, S.B. Farina, E.A. Arva, C.M. Giordano, C.J. Lafont. (2007). Sistema Integrado de Monitoreo de la Corrosión del Acero en el Hormigón Armado. Congreso SAM/CONAMET 2007.

[31] A. Castillo, C. Andrade, I. Martínez, N. Rebolledo, L. Fernández-Troyano, G. Ayuso, J. Cuervo, J. Junquera, C. Santana, J. Delgado. (2011). Evaluación y monitorización de la durabilidad de las cubiertas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid. *Informes de la Construcción. Vol. 63, 524, 33-41, octubre-diciembre 2011.*

[32] Engineering and Physical Sciences Research Council (2012, January 27). Sensor sensibility: Better protection for concrete coastal structures. *ScienceDaily. Retrieved March 15, 2013.*

[33] Azosensors [en línea]. April 28, 2010. Fraunhofer Institute's Sensor Transponder for Corrosion Measurement. [Consulta 15 de marzo 2013]. Disponible en: <<<http://www.azosensors.com/News.aspx?newsID=302>>>.

[34] Rohrbach Cosasco Systems, Inc. [en línea]. 800 LPR Corrosion Rate Monitoring in Concrete with CORRATER Probes. [Consulta 15 de marzo 2013]. Disponible en: <<<http://www.cosasco.com/concrete-corrosion.html#configurator>>>.

3. JUSTIFICACIÓN

Gran variedad de sensores de corrosión han sido desarrollados hasta ahora, estableciéndose una pugna por alcanzar valores óptimos de durabilidad, fiabilidad y precisión. Con este objetivo, el presente trabajo estudia los sensores de sistema simple.

Tres componentes principales forman el sensor; el contraelectrodo (CE), el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE) (figura 1.5). El grado de estudio de cada uno de ellos es desigual; pues la fiabilidad y estabilidad de la referencia es indispensable. El contraelectrodo puede ser cualquier material inerte y conductor, sin embargo como electrodo de trabajo el acero es lo habitual.

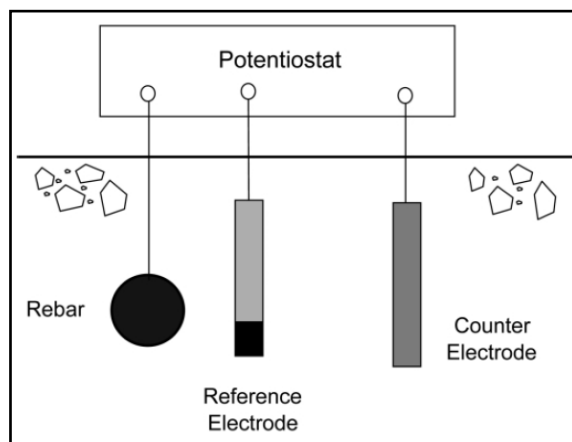


Figura 1.5. Esquema de sensor simple para medida de velocidad de corrosión

La sensibilidad del sensor depende directamente de la tendencia del metal del WE a oxidarse, es decir de su potencial estándar de reducción (E^0) (figura 1.6). Aunque el elemento principal del acero sea el hierro, posee aleantes que proporcionan cierta resistencia a la corrosión, restando precisión al sensor. He aquí la pretensión de disponer un material alternativo que dote de mayor sensibilidad al sistema, el hierro puro.

4. PROBLEMA CIENTÍFICO E HIPÓTESIS DE TRABAJO

Se pretende conocer las posibilidades y limitaciones del hierro metálico como ánodo en sensores de corrosión. El hierro se corroe más rápido que el acero, por tanto podrá detectar fases tempranas del proceso a las que el acero es inmune.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Φ Obtener una perspectiva global del campo del fenómeno de corrosión, creando así cierta

motivación y base específica de conocimientos en el alumno para un posterior desarrollo de tesis doctoral. En general se pretende adquirir conciencia, hábito y metodología en la tarea de investigación como parte indispensable de la profesión del ingeniero de edificación.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Φ Obtener una base científico-técnica de conocimientos acerca de la electroquímica aplicada a los fenómenos de corrosión y cómo afecta éstos a la durabilidad del hormigón armado.

Φ Identificar los factores determinantes y desencadenantes de la corrosión de armaduras en elementos de hormigón.

Φ Definir las diferentes medidas y técnicas de prevención, detección, protección y control del fenómeno de corrosión de armaduras en elementos de hormigón.

Φ Caracterizar el comportamiento del electrodo sensor en disolución acuosa con diferentes iones, a varias concentraciones y distintos pH's que permita obtener información acerca del avance del proceso de corrosión a lo largo del tiempo.

Φ Obtener un criterio adecuado para analizar y validar los resultados obtenidos en la implementación de la técnica de sensores de corrosión.

Φ Comparar el comportamiento del sensor estudiado con el de los sensores descritos en la fase de estudio bibliográfico.

Φ Estudiar el diseño y metodología de la técnica de monitorización de sensores de corrosión embebidos en elementos de hormigón.

6. METODOLOGÍA

El estudio se divide en dos fases, teórica y experimental. La primera averigua el estado actual en materia de corrosión y en la parte práctica se realizan los ensayos convenientes para comprobar si la hipótesis es cierta o no.

El estado del arte se determina a través del estudio bibliográfico. Se compilan, clasifican [35][36], filtran y analizan artículos, tesis, manuales y libros relacionados con la corrosión usando fichas RAE [37]. Los bloques temáticos considerados:

[35] A. la Torre, D. Serrano. (2005). *Búsqueda y Clasificación de Artículos Científico-Técnicos*. Dpto. Lingüística Aplicada. ETSI Telecomunicación. UPM. Curso Doctorado 2004/2005.

[36] E. Moyano. (2001). *Una clasificación de géneros científicos*. XIX Congreso AESLA. Universidad de León, 3-5 de mayo de 2001.

[37] Fundación para la Educación Superior San Mateo. Centro de Desarrollo Tecnológico C.D.T.E.C. (2009). *Elaboración de*

fundamento de corrosión, corrosión acero-hormigón, técnicas electroquímicas, inhibidores y sistemas de monitorización.

La fase experimental, llevada a cabo en laboratorio, caracteriza el sensor de hierro en disolución, conjugando las variables: presencia de aniones, concentración y pH. Por tanto se programa previamente un plan experimental y el diseño del sensor. La aplicación de técnicas electroquímicas debe ser metodológica, por lo que se fija un procedimiento de medida. Un último análisis y comparación de los resultados obtenidos determina si la hipótesis adquiere carácter de tesis.

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E° en volts
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I ₂	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F ₂	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

Figura 1.6. Tabla de potenciales de reducción estándar (E°)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Castañeda, F. Corvo, V. O'Reilly. (2003). Comparación entre el pronóstico de corrosión basado en la medición de potenciales y la determinación de la velocidad de corrosión de la barra de refuerzo mediante técnicas electroquímicas. *MATER CONSTRUCC*, Vol. 53, nº 271-272, 2003.
2. W.G. Cummings, K. Torrance. (2010). *Chemical Analysis: Electrochemical Techniques*. DOI: 10.1016/B978-0-7506-8308-1.00024-3.
3. F.J. Rodríguez. (). *Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Medición de la Velocidad de Corrosión. Resistencia a la Polarización*. Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.
4. P. Ghods, O. B. Isgor, G. McRae, T. Miller. (2009). The Effect of Concrete Pore Solution Composition on the Quality of Passive Oxide Films on Black Steel Reinforcement. *Cement & Concrete Composites* 31 (2009) 2–11.
5. Yu Wang, Long-yuan Li, C. L. Page. (2005). Modelling of Chloride Ingress into Concrete from a Saline Environment. *Building and Environment* 40 (2005) 1573–1582.
6. A. Neville. (2004). The Confused World of Sulfate Attack on Concrete. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1275–1296.
7. A. Poursaei. (2010). Corrosion of Steel Bars in Saturated Ca(OH)₂ and Concrete Pore Solution. *Poursaei Concrete Research Letters* Vol. 1(3) 2010.
8. U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, O. Vennesland. (2009). Critical Chloride Content in Reinforced Concrete - A Review. *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 1122–1138.
9. Qi Pu, L. Jiang, J. Xu, H. Chu, Y. Xu, Y. Zhang. (2012). Evolution of pH and Chemical Composition of Pore Solution in Carbonated Concrete. *Construction and Building Materials* 28 (2012) 519–524.
10. J.M. Deus, L. Freire, M.F. Montemor, X.R. Nóvoa. (2012). The Corrosion Potential of Stainless Steel Rebars in Concrete: Temperature Effect. *Corrosion Science* 65 (2012) 556–560.
11. R.P. Buck, E. Lindner. (2001). The History Ion Sensors. *Analytical Chemistry* / February 1, 2001 87-97
12. A. Cranny, N.R. Harris, M. Nie, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.R. Stokes. (2011). Screen-Printed Potentiometric Ag/AgCl Chloride Sensors: Lifetime Performance and their use in Soil Salt Measurements. *Sensors and Actuators A* 169 (2011) 288–294.
13. R. Jasinski, I. Trachtenberg. (1972). Potentiometric Titration of Sulfate using an Ion-Selective Iron Electrode. *Analytical Chemistry*, Vol. 44, nº 14. December 1972.
14. J. Bobacka, M. Maj-Zurawska, A. Lewenstam. (2003). Carbonate Ion-selective Electrode with Reduced Interference from Salicylate. *Biosensors and Bioelectronics* 18 (2003) 245/253.
15. A. Bratov, N. Abramova, A. Ipatov. (2010). Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review. *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 149–159.
16. G. Ekmekci, S. Kalayci, G. Somer. (2004). A solid-state hydroxide ion selective electrode for the measurement of high pH values. *Sensors and Actuators B* 101 (2004) 260–264.
17. O. Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J. Arcos. (2007). Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta* 73 (2007) 202–219.
18. I. Shitanda, A. Okumura, M. Itagaki, K. Watanabe, Y. Asano. (2009). Screen-printed atmospheric corrosion monitoring sensor based on electrochemical impedance spectroscopy. *Sensors and Actuators B* 139 (2009) 292–297.
19. R. Koncki, M. Mascini. (1997). Screen-printed ruthenium dioxide electrodes for pH measurements. *Analytica Chimica Acta* 351 (1997) 143-149.
20. J. Yoo, Z. Park, J. Kim, L. Chung. (2003). 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. *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 2057–2062.
21. Z. Park, Y. Choi, J. Kim, L. Chung. (2003). Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete.
22. L. Nei, R. Compton. (1996). An improved Clark-type galvanic sensor for dissolved oxygen. *Sensors and Actuators B* 30 (1996) 83-87.
23. S. Muralidharan, T. Ha, J. Bae, Y. Ha, H. Lee, D. Kim. (2007). A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures. *Measurement* 40 (2007) 600–606.
24. El-Sayed M. Sherifa, R.M. Erasmus, J.D. Comins. (2010). In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3657–3663.
25. W. McCarter, O. Vennesland. (2004). Sensor systems for use in reinforced concrete structures (Review). *Construction and Building Materials* 18 (2004) 351–358.
26. Labrador, Roberto H. *Diseño y Caracterización de Sensores Químicos en Estado Sólido. Aplicación de Modelos Teóricos para el Estudio de Interferencias*. Director: Juan Soto, Ramón Martínez. Valencia: UPV.
27. G. Qiao, T. Liu, Y. Hong, J. Ou. (2011). Optimization Design of a Corrosion Monitoring Sensor by FEM for RC Structures. *IEEE SENSORS JOURNAL, VOL. 11, NO. 9, SEPTEMBER 2011*.
28. S. Muralidharan, V. Saraswathy, K. Thangavel, N. Palaniswamy. (2008). Electrochemical studies on the performance characteristics of alkaline solid embeddable sensor for concrete environments. *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 864–870.
29. C. Andrade, I. Martínez. (2009). Embedded sensors for the monitoring of corrosion parameters in concrete structures. *NDTCE'09, Non-Destructive Testing in Civil Engineering*. Nantes, France, June 30th – July 3rd, 2009.
30. G. Duffó, S.B. Farina, E.A. Arva, C.M. Giordano, C.J. Lafont. (2007). Sistema Integrado de Monitoreo de la Corrosión del Acero en el Hormigón Armado. *Congreso SAM/CONAMET 2007*.

31. A. Castillo, C. Andrade, I. Martínez, N. Rebolledo, L. Fernández-Troyano, G. Ayuso, J. Cuervo, J. Junquera, C. Santana, J. Delgado. (2011). Evaluación y monitorización de la durabilidad de las cubiertas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid. Informes de la Construcción. Vol. 63, 524, 33-41, octubre-diciembre 2011.
32. Engineering and Physical Sciences Research Council (2012, January 27). Sensor sensibility: Better protection for concrete coastal structures. ScienceDaily. Retrieved March 15, 2013.
33. Azosensors [en línea]. April 28, 2010. Fraunhofer Institute's Sensor Transponder for Corrosion Measurement. [Consulta 15 de marzo 2013]. Disponible en: <<<http://www.azosensors.com/News.aspx?newsID=302>>>.
34. Rohrbach Cosasco Systems, Inc. [en línea]. 800 LPR Corrosion Rate Monitoring in Concrete with CORRATER Probes. [Consulta 15 de marzo 2013]. Disponible en: <<<http://www.cosasco.com/concrete-corrosion.html#configurator>>>.
35. A. la Torre, D. Serrano. (2005). Búsqueda y Clasificación de Artículos Científico-Técnicos. Dpto. Lingüística Aplicada. ETSI Telecomunicación. UPM. Curso Doctorado 2004/2005.
36. E. Moyano. (2001). Una clasificación de géneros científicos. XIX Congreso AESLA. Universidad de León, 3-5 de mayo de 2001.
37. Fundación para la Educación Superior San Mateo. Centro de Desarrollo Tecnológico C.D.T.E.C. (2009). Elaboración de resúmenes analíticos de estudio (RAES).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Tornillo oxidado
- Figura 1.2. Multisensor.
- Figura 1.3. Multisensor embebido en muro de contenedor de residuos radioactivos.
- Figura 1.4. Sensor CORRATER 800.
- Figura 1.5. Esquema de sensor simple para medida de velocidad de corrosión
- Figura 1.6. Tabla de potenciales de reducción estándar (E^0)

CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

1. HISTORIA

1.1. EL HIERRO

1.1.1. INTRODUCCIÓN

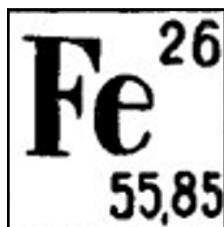


Figura 2.1. Hierro.

El hierro o “ferrum” es un elemento químico de número atómico 26 situado en el grupo 8, periodo 4 de la tabla periódica de los elementos (figura 2.1)[1]. No solo es el cuarto elemento en abundancia en la corteza terrestre, sino que junto al níquel conforma el núcleo de la Tierra. En la naturaleza no se encuentra en estado libre, sino formando parte de numerosos minerales en forma de óxidos (figura 2.2).



Figura 2.2. Pirita. FeS_2 , “el oro de los pobres”.

1.1.2. ORÍGENES DEL HIERRO

Elementos tan dispares como armas de guerra, herramientas de trabajo o artilugios decorativos van ligados al descubrimiento hierro. De acuerdo con algunos hallazgos arqueológicos, el hierro ya fue utilizado en Egipto en el 4000 a.C. El metal



Figura 2.3. Hierro meteórico.

era extraído de piedras caídas del cielo, los meteoritos (figura 2.3)[2]. Progresivamente fue aumentando la producción de objetos de fundición, distinguible del hierro meteórico por la ausencia de níquel. Aún así seguía siendo

un metal caro, más que el oro, ya que en algunas regiones el hierro era un subproducto del proceso de obtención de cobre. Según estudios de Mohee, el 67% de objetos de metálicos de esta época son hierros dulces, armas con poco carbono y por ello escasamente eficaces.

El descubrimiento de las técnicas de fundición y forja del hierro en Anatolia o el Cáucaso, sumado a la escasez de estaño en el mediterráneo, dio lugar al comienzo de la Edad de Hierro. Esta etapa se inicia en Oriente Medio hacia el siglo XII a.C., mientras que en Europa Central no tiene lugar hasta el siglo VIII a.C.

1.1.3. EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA DEL HIERRO

Destacar la importancia del descubrimiento del proceso de carburización, consistente en añadir carbono al hierro. El producto obtenido era una mezcla de hierro y residuo, con algo de carbono o carburos, el cual era forjado, quitando el residuo y oxidando el carbono, otorgando así cierta forma a la masa de metálica. Este hierro forjado tenía un contenido en carbono muy bajo y no se podía endurecer fácilmente al enfriarlo en agua. Se observó que se podía obtener un producto mucho más duro calentando la pieza de hierro forjado en un lecho de carbón vegetal, para entonces sumergirlo en agua o aceite. El producto resultante, que tenía una superficie de acero, era más duro y menos frágil que el bronce, al que comenzó a reemplazar[3].

El nuevo material, capaz de satisfacer las necesidades existentes, se erigió como símbolo de poder, tecnológico, político y bélico. Más adelante, en el medievo, la expansión agrícola generó nuevas necesidades de hierro, potenciando la producción, y multiplicando los centros de tratamiento del mineral.

La limitación de medios tecnológicos fue marcando el ritmo de evolución de la metalurgia del hierro. 1.536° C es la temperatura necesaria para que el hierro alcance el punto de fusión, lo cual no se lograba aplicando el procedimiento directo. En esta técnica se utilizaba el horno de cubeta del que se extraía una masa esponjosa de hierro y escorias, debiendo separarse éstas por forja posteriormente. Aplicando el procedimiento indirecto si era posible una fusión completa

[1] Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Hierro#Historia>>.

[2] Libros Maravillosos. Capítulo 16. El hierro y la Edad de Hierro. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://www.librosmaravillosos.com/geoquimica/capitulo16.html>>.

[3] Monografías. Metalurgia Prehistórica. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://www.monografias.com/trabajos/metalprehis/metalprehis.shtml>>.

del mineral en altos hornos, siendo sencilla la segregación de la escoria y el metal fundido. Esta técnica no se conoció en Europa hasta el siglo XI-XII d.C., pero se dominaba ya en China desde el IV a.C. Alemania fue precursora en fabricar los primeros hornos cuadrados, de 3m de altura e inyección de aire inferior.

1.1.4. EL HIERRO EN LA REVOLUCIÓN INDUSTRIAL

Durante la revolución industrial (segunda mitad del siglo XVIII y principios del XIX) la demanda de hierro creció notablemente debido a la aparición del ferrocarril y el barco de vapor[4]. Esta explotación masiva abarató el precio, por lo que se fue extendiendo también para el uso doméstico. En 1732, Darby sustituyó la hulla por carbón de coque (de superior poder energético), dando el primer impulso a la industria siderúrgica. Además, en 1783, la nueva técnica del pudelaje y laminado (fundir y golpear el hierro para eliminar las escorias), patentada por Core, y en 1829, el horno de aire caliente de Neilson, que convertía el hierro en acero, ampliaron el campo de aplicación de este material: utillaje agrícola, máquinas, vías férreas, locomotoras, etc[5].

1.1.5. ESTRUCTURAS DE HIERRO

El hierro fundido, con más de un 2% de carbono, fue empleado exitosamente en estructuras a lo largo del siglo XVIII [6], como es el caso del primer puente de hierro fundido construido en 1779 sobre el río Severn en Coalbrookdale (figura 2.4). Posteriormente, hacia 1840, el hierro forjado



Figura 2.4. Puente de hierro construido por Darby sobre el Severn.

[4] Revolución Industrial. Industria del hierro. 5 diciembre 2007. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://industrial-revol.blogspot.com.es/2007/12/industria-del-hierro.html>>.

[5] Planeta Sedna. Revoluciones productivas. La segunda etapa de la revolución industrial: la siderurgia y el ferrocarril. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <http://www.portalplanetasedna.com.ar/revolucion_metalurgica.htm>.

[6] Construmática. Estructuras metálicas. [en línea]. [Consulta: 30 marzo 2013]. Disponible en: <http://www.construmatica.com/construpedia/Estructuras_Metálicas>.

o hierro dulce, (capaz de ser forjado, martilleado al rojo y endurecer enfriándose rápidamente), fue desplazando a la fundición en el laminado de perfiles. Señalar la construcción de la torre Eiffel en París como obra destacada.

El primer edificio construido enteramente con hierro y vidrio fue el Crystal Palace (1850-1851) en Londres, una gran nave preparada para acoger la primera Exposición Universal de Londres de 1851 (figura 2.5). Este edificio fue el precursor de la arquitectura prefabricada, y con él se demostró la posibilidad de hacer edificios bellos en hierro.



Figura 2.5. Edificio Crystal Palace en Londres.

1.1.6. ESTRUCTURAS DE ACERO

Bessemer, en 1855, patentó un proceso de refinado y reducción de hierro para producir acero en cantidades industriales a bajo costo[7]. El procedimiento consistía en soplar aire a presión en el fondo de la cuchara donde se colaba el arrabio. La reacción del oxígeno y el silicio, altamente exotérmica, hacía que el metal se siguiera fundiendo sin necesidad de gastar más combustible (figura 2.6). El impacto de este invento, en el contexto de la Revolución industrial, fue inmenso. Gracias a Bessemer se pudieron contemplar puentes colosales, rascacielos, etc.

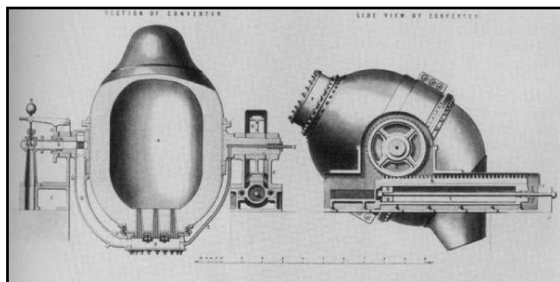


Figura 2.6. Convertidor Bessemer.

[7] Bilbao. Revista 700 Aniversario. Siderúrgica. Bessemer cambió la historia. Sección economía, p. 214.

Actualmente el proceso Bessemer está en decadencia sustituido por sus herederos; los procesos Linde o LD de soplado a presión de oxígeno puro.

El acero estructural sigue usándose hoy en día asociado a infraestructuras o edificios con características singulares ya sea por su diseño, por la magnitud de luces a cubrir, altura o en construcciones deportivas o plantas industriales.

1.2. EL HORMIGÓN ARMADO

1.2.1. INTRODUCCIÓN



Figura 2.7. Hormigón en masa.

La palabra “hormigón” tiene su origen en el parecido a un bizcocho preparado con almendras, harina, leche y huevos. Las almendras estaban enteras y recordaban a los áridos gruesos incluidos en el mortero (figura 2.7). Este bizcocho tenía el nombre de “formigò” del cual ha derivado el vocablo hormigón. El término inglés “concrete” también deriva del latín teniendo el significado de denso, compacto [8].

1.2.2. ORÍGENES DEL HORMIGÓN

Hallazgos contemporáneos en Lepensky, junto al Danubio, permiten afirmar que durante la edad de piedra, hace 7.500 años, los habitantes construían el suelo de sus viviendas uniendo tierra caliza, arena, grava y agua.

Los egipcios por su parte, utilizaron hace 4.500 años, en la pirámide de Cheops, hormigones primitivos, empleados también por los griegos 2.000 años después, mezclando caliza calcinada con arcilla cocida y agua. El pueblo romano también usó hormigón (opus caementicium) (figura 2.8) en sus construcciones como una mezcla de guijarros (caementa) y aglomerante de cal y puzolana. Se puede mencionar la construcción del alcantarillado de Roma, hace 2.300 años.

Hacia el año 200 antes de Cristo, de un lugar cercano al Vesubio se obtuvo la Puzolana, constituida básicamente por sílice. Este material mezclado con cal y agua permite conformar un aglomerante hidráulico, dando lugar al *cemento*

[8] Escuela de Ingeniería Técnica Civil. Arquitectura Técnica. Materiales II. Hormigón. 01 Historia de hormigón. 2007.

romano. El teatro de Pompeya (55 años a.C.), se edificó con este material (figura 2.9).

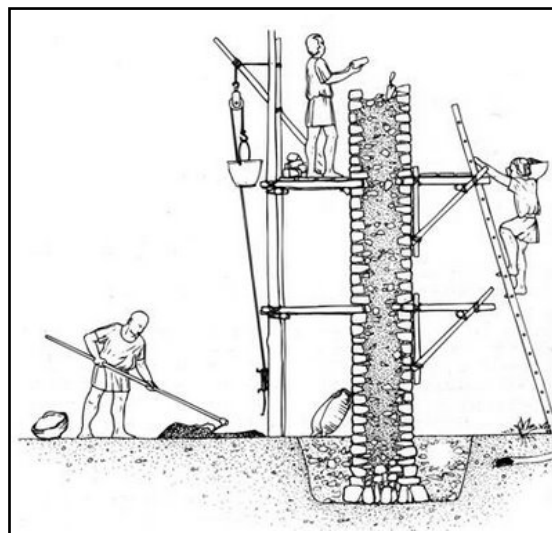


Figura 2.8. Técnica emplectum usando opus caementicium como relleno.



Figura 2.9. Teatro de Pompeya.

Ciertas pruebas empíricas descubrieron que la arena proveniente de ciertas rocas volcánicas tenía mayor resistencia y duración tanto en aguas dulces como saladas. Por ejemplo, los griegos emplearon toba volcánica extraída de la Isla de Santorín y los romanos usaron ceniza volcánica de la bahía de Nápoles, compuesta de sílice y alúmina, que combinadas químicamente con cal dan lugar al *cemento puzolánico* (descubierto en Puzzulí) [9].

1.2.3. EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA DEL HORMIGÓN

Tras la caída del imperio romano disminuyó el uso del hormigón y muchos de los conocimientos desarrollados desaparecieron completamente. La técnica comenzó a ser recobrada en Inglaterra y se tienen evidencias de que, hacia el año 700 d.C., se empleaba en la fabricación del hormigón una caliza como agregado y cal quemada como cementante.

[9] Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 30 marzo 2013]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Hormigón#Historia_del_hormig.C3.B3n>.

Los Normandos emplearon hormigón como relleno en muros recubiertos con piedra. De esta técnica da fe la abadía de Reading en la región de Berkshire (figura 2.10).



Figura 2.10. Abadía de Reading.

Durante la edad media y el renacimiento el hormigón fue poco empleado. Después del siglo XII, mejoró la calidad y de nuevo se utilizó gracias a una perfecta calcinación de la cal y al uso de algún material similar a las tobas volcánicas. El Trass de Andernach, junto al Rhin, es una obra de ésta época.

Durante los siglos posteriores, los avances fueron escasos, solamente se desarrollaron morteros débiles de cal y arena. A principios de la edad moderna, una disminución general en la calidad, dio lugar a una crisis severa en la fabricación y uso del cemento.

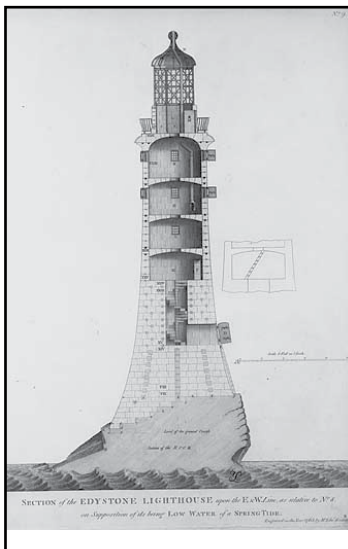


Figura 2.11. Sección del faro de Edystone.

El siglo XVIII, trajo consigo cierto auge por la investigación. El ingeniero de Leeds, John Smeaton, reconstruyó un faro en el acantilado de Edystone (figura 2.11) buscando una solución al azote casi continuo del oleaje y los vientos portadores de agua de mar [10]. Para ello pensó que la construcción debía erigirse

empleando piedra unida con un mortero producido con cal calcinada. En los años siguientes se

desarrollaron muchos tipos de cementos hidráulicos, lo que ensalzó la calidad de los morteros y el desarrollo del hormigón.

En la carrera por obtener cemento de construcción, en 1811, Dabbs obtiene una patente en la que emplea arcilla y polvo de los caminos. Posteriormente, en 1824, Joseph Aspdin desarrollaba la fórmula del primer cemento Portland. La primera fábrica se instaló en Wakefield en 1826, siendo la casa construida por Jhon Bazley White en Swanscombe, Kent, (1835) la primera construcción en la cual se empleó hormigón a gran escala.

En 1845, Isaac Johnson logró fabricar Clinker pulverizado, quemando una mezcla de caliza y arcilla. En base a este descubrimiento se comenzó a fabricar cemento Portland en varias plantas, tanto en Inglaterra como en Europa. Sin embargo, hasta el año 1900 aproximadamente, la industrialización real del cemento no tuvo lugar. Responsables de tal suceso fueron los experimentos de Vicat, Le Chatelier y Michaélis, que permitieron producir cemento de calidad uniforme para ser usado en construcción, junto al desarrollo de los hornos rotatorios y el molino tubular. A partir de entonces se ha desarrollado vertiginosamente esta industria, que hoy produce un material de construcción imprescindible, dentro del actual sistema de vida.

1.2.4. ORIGENES DEL HORMIGÓN ARMADO

Los romanos pioneros en intentar reforzar el hormigón mediante barras y láminas de bronce. Sin embargo, los resultados no fueron satisfactorios, ya que las estructuras presentaban agrietamientos y descascamientos. Así que rediseñaron sus obras para soportar cargas de compresión, resultando estructuras con muros excesivamente gruesos y pesados, lo que solucionaron embebiendo jarras de barro en su masa y utilizando agregados de procedencia volcánica, además del diseño de arcos.

1.2.5. EVOLUCIÓN TECNOLÓGICA DEL HORMIGÓN ARMADO

No surgen nuevas inquietudes acerca del refuerzo de hormigón hasta que, en 1848, Lambot, en sus experimentos con muebles de jardín, emplea malla de alambre para crear un bote de hormigón “armado” (figura 2.12) [11]. Pocos años después, en 1854, Wilkinson patentó un sistema de losas casetonadas reforzadas también con malla de armado inferior. Aplicando el mismo sistema para la construcción de macetas (figura 2.13),

[10] PRmob. Smeaton, la torre y una azada de Plymouth: Un faro sin igual. [en línea]. [Consulta: 31 marzo 2013]. Disponible en: <<http://es.prmob.net/plymouth/john-smeaton/faro-438375.html>>.

[11] E. L. Lima, V. Hernández y J. F. Bissio. Hormigón armado: Notas sobre su evolución y la de su teoría. Seminario sobre fundamentos de la resistencia de materiales. Argentina.

Monier consigue una patente en 1867. A ésta le siguen otras tantas que aplican refuerzos en tubos y tanques de agua (1868), paneles prefabricados de fachada (1869), puentes carreteros y peatonales (1873) y vigas (1878). Como obra destacable, el primer puente de “cemento armado”, construido en 1875 en el castillo de Chazlet.



Figura 2.12. Bote de hormigón reforzado de Lambot.

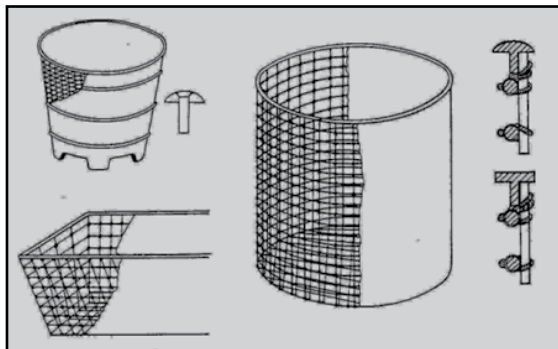


Figura 2.13. Diseño de la patente de Monier de macetas armadas.

El siglo XX trae consigo los trabajos de Hennebique, quien comenzó revistiendo el hormigón con perfiles metálicos para combatir la acción del fuego. Pronto consiguió valiosas patentes que le afianzaron en el monopolio de la construcción de estructuras en Inglaterra.

1.2.6. EL HORMIGÓN ARMADO EN ESPAÑA

En década de 1920, el hormigón armado estaba ya plenamente implantado como material de construcción en España. Se contaba con la experiencia de muchas obras, la necesaria base teórica y una incipiente regulación normativa [12][13].

Destacar la labor del ingeniero Zafra, por hacer escuela, Ribera o Alfonso Peña, quienes hicieron difuncionaron y asentaron sus conocimientos. En concreto Ribera, en cuya empresa se formaron ingenieros como Eduardo Torroja o José Entrecanales, llevó a cabo una enciclopédica sistematización del arte de construir puentes de hormigón armado. La gran cantidad de obras

[12] A. Peña. (1953). *Un siglo de hormigón armado en España*. Revista de obras públicas, nº 2857: Centenario de la Revista (Monográfico).

[13] A. Peña. (1966). *Un siglo de hormigón armado en España*. Revista de obras públicas, 1966, 114, tomo I (3010): 85-94.

públicas programadas por el régimen de Primo de Rivera (1923-1930), hicieron uso de la nueva técnica constructiva.

La culminación de esta etapa la puso una renovadora generación de técnicos, denominada del 27 por simplicidad. Nombres legendarios para la ingeniería y arquitectura españolas como Torroja, Fernández Casado, Sánchez del Río, Zuazo, Fernández Shaw, Arniches y Domínguez, Sánchez Arcas o el grupo GATEPAC consagraron la técnica con sus magistrales realizaciones de los años inmediatamente anteriores a la Guerra Civil.

1.2.7. NECESIDAD DE HORMIGÓN PRETENSADO

En la década de 1940, la escasez de acero en Europa, y la necesidad de reconstrucción tras la guerra, impulsa el desarrollo del hormigón pretensado. Eugene Freyssinet impulsa este avance desde los primeros años del siglo, sin embargo sus experiencias no llegaron a buen puerto debido a la mala calidad de aceros y hormigones. En 1951 se levanta un puente pretensado en los Estados Unidos y en 1952 se crea la F.I.P. (Federación Internacional del Pretensado), en Cambridge. Los trabajos de Freyssinet culminan, quedan reflejados en su máxima expresión, en los cinco puentes construidos sobre el río Marne hacia 1950.

1.2.8. IMPOSICIÓN DEFINITIVA DEL HORMIGÓN ARMADO

No es hasta después de la segunda guerra mundial, cuando el hormigón armado logra una difusión definitiva y universal, compitiendo con la estructura metálica en obras de cierta embergadura. A principios de los setenta, las técnicas de encofrado y curado permiten la construcción de estructuras de muros y losas macizas de hormigón armado.

1.2.9. NORMATIVA Y ACTUALIDAD DEL HORMIGÓN ARMADO EN ESPAÑA

La figura de Eduardo Torroja resulta fundamental en el desarrollo de la normativa para estructuras de hormigón en España [14], que se inicia con la publicación en los años 1939, 1941 y 1944 de las primeras normas para proyectistas y constructores de obras de hormigón armado.

La primera instrucción relativa al hormigón en España, 1939, únicamente recogía el empleo del hormigón en masa y armado. Ya en 1977, apareció la primera instrucción de hormigón pretensado, la cual quedó en desuso con la aparición, en 1998, de la Instrucción EHE que unificaba ambas

[14] J. Calabera. (1999). *Las estructuras*. Revista del Colegio de Ingenieros de Caminos. nº 48, vol. I: 40-47.

tipologías bajo la denominación de hormigón estructural. Actualmente se encuentra en vigor la EHE-08, precediendo a esta instrucción un número considerable de normas EH (1968, 1973, 1982, 1988, 1991 y 1999).

Como obras novedosas y de calidad, destacar el Kiss Bridge (puente del beso), construido en 2012 en Pilar de la Horadada (figura 2.14). Esta pasarela peatonal, diseñada por un equipo de profesores de la Universidad de Alicante, está nominada a los premios FIB, como mejor obra mundial en hormigón en el cuatrienio [15].



Figura 2.14. Kiss Bridge, candidato a mejor obra mundial de hormigón.

1.3. LA CORROSIÓN

1.3.1. INTRODUCCIÓN

“En los albores de la historia los primeros metales que debieron emplearse debieron ser los que se encontraban en estado nativo o que fácilmente se reducían a su estado original. Esos metales no pasaban fácilmente a formar compuestos y su corrosión seguramente no creaba problemas graves. Pero con la adopción del hierro debió presentarse a la vez el problema de su corrosión, si bien es un hecho indudable que parte del hierro producido en la antigüedad está actualmente con bastante menos corrosión que mucho del obtenido en los últimos años.” [16]

1.3.2. BASE ELECTROQUÍMICA

La corrosión, como fenómeno electroquímico, asienta sus bases sobre el arduo trabajo de físicos, químicos e investigadores que componen la

historia de la electroquímica [17] [18] [19].

- Φ Tales de Mileto (624-543 a.C.)
- Φ Willian Gilbert (1544-1603)
- Φ Otto von Guericke (1602-1686)
- Φ Stephen Gray (1666-1736)
- Φ F. De Cisternay Du Fay (1698-1739)
- Φ Benjamín Franklin (1706-1790)
- Φ Joseph Priestley (1733-1804)
- Φ Charles Augustin de Coulomb (1736-1806)
- Φ Luigi Galvani (1737-1798)
- Φ Alessandro Volta (1745-1827)
- Φ André Marie Ampere (1775-1836)
- Φ Hans Chistian Oesterd (1777-1851)
- Φ Georg Simón Ohm (1787-1854)
- Φ Samuel Finley Morse (1791-1872)
- Φ Michael Faraday (1791-1867)
- Φ Charles Wheatstone (1802-1875)
- Φ Heinrich Friederich Lenz (1804-1865)
- Φ James Prescott Joule (1818-1889)
- Φ León Foucault (1819-1868)
- Φ Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887)
- Φ James Clerk Maxwell (1831-1879)
- Φ George Westinghouse (1846-1914)
- Φ Alexander Graham Bell (1847-1922)
- Φ Thomas Alva Edison (1847-1931)
- Φ John Hopkinson (1849-1898)
- Φ Heike Kamerlingh Oanes (1853-1926)
- Φ Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928)
- Φ Joseph John Thompson (1856-1940)
- Φ Nicola Tesla (1856-1943)
- Φ Heinrich Rudolf Hertz (1857-1894)
- Φ Michael Idvorsky Pupin (1858-1935)
- Φ Charles Proteus Steinmetz (1865-1923)

[15] Universidad de Alicante. Un equipo de la Universidad de Alicante opta a un prestigioso premio mundial de obras en hormigón. 2013. [en línea]. [Consulta: 31 marzo 2013]. Disponible en: <<http://web.ua.es/es/actualidad-universitaria/enero-2013/enero2013-28-31/un-equipo-de-la-universidad-de-alicante-opta-a-un-prestigioso-premio-mundial-de-obras-en-hormigon.html>>.

[16] EVANS Ulik. Corrosiones metálicas. Ed. Reverté. Madrid 2003. ISBN 84-291-6044-2.

[17] Araujo, M. 2008. Curso de reacciones electroquímicas. Asignatura de Pregrado y Postgrado. Escuela de Química. Fac. de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

[18] Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 1 abril 2013]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Historia_de_la_electroqu%C3%ADmica>.

[19] COSMOS. La enciclopedia de las ciencias y la tecnología en México. Mercedes Oropeza e Ignacio González. Electroquímica. [en línea]. [Consulta: 1 abril 2013]. Disponible en: <<http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/ELECTROQUIMICA.html>>.

- Φ Robert Andrews Millikan (1868-1953)
- Φ Guglielmo Marconi (1874-1937)
- Φ Edwin Howard Armstrong (1890-1954)
- Φ Walter Houser Brattain (1902-1987)
- Φ John Bardeen (1908-1991)
- Φ Willian Bradford Shockley (1910-1989)

La inclusión de la electricidad al campo experimental permitió a William Gilbert (1544-1603), descubrir el magnetismo. Tras él, Otto von Guericke (1602-1686), pronto ideó el primer generador de electricidad (*figura 2.15*). Sin embargo, la polaridad eléctrica ya fue definida a mediados del siglo XVI por Charles François de Cisternay du

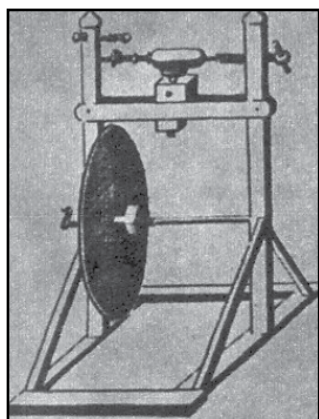


Figura 2.15. Generador de electricidad por fricción.

Fay (1698-1739) a través de la teoría de fluidos, la cual, más tarde, Benjamin Franklin (1706-1806) contradujo y reescribió considerando la electricidad como un sólo de un tipo de fluido. Posteriormente, en 1771, Charles-Augustin de Coulomb (1736-1806) dictó la ley de la atracción y repulsión electrostática.

No hubo estudios relevantes sobre la interacción entre electricidad y reacciones químicas hasta Luigi Galvani (1737-1798), propuso la existencia de cierta “electricidad animal” que explicaba la contracción muscular (*figura 2.16*). El aporte de Galvani fue decisivo en neurociencias y hasta se asoció su nombre con el término “galvanizado”.

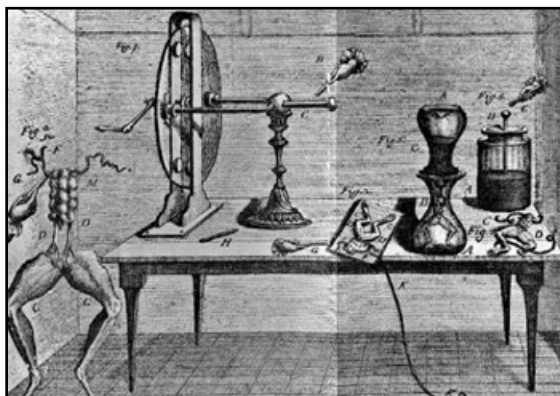


Figura 2.16. Experiencias de Galvani con ancas de rana.

Sin embargo, a principio del siglo XIX, Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745-1827), contradujo la hipótesis de Galvani y confirmó

que la electricidad fluía debido a la diferencia de potencial eléctrico de los dos metales. El dispositivo utilizado por Volta, conocido como “pila voltaica”, con electrodos de Cu y Zn, sirvió para definir la conducción iónica que presentan los electrolitos (*figura 2.17*). En honor a Volta se asignó la unidad de potencial eléctrico al Volt. Aunque pasó casi un siglo hasta que Arrhenius explicó la disociación de las sales en soluciones acuosas.

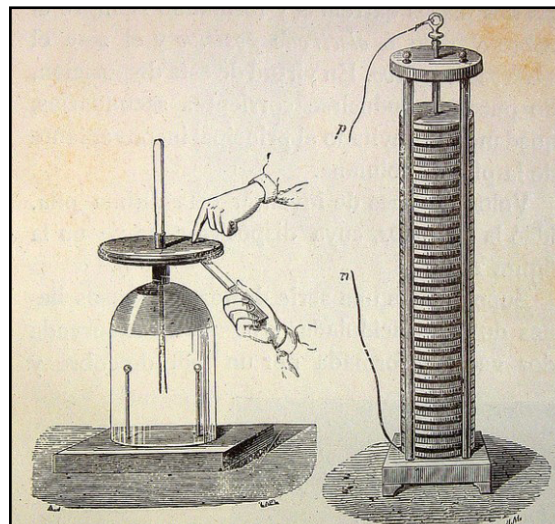


Figura 2.17. Condensador (izq.) y pila de volta (dcha.).

Siguiendo los pasos de Volta, William Nicholson (1753-1815) y John Willen Ritter (1776-1810) estudiaron como la electricidad generada entre el Cu y Zn podía ser aprovechada para descomponer el agua en sus elementos, lo que hoy se conoce como electrólisis (*figura 2.18*). Destacar además los experimentos de electrólisis cuantitativos de Henry Cavendish (1731-1810). A partir de esa época la investigación electroquímica fue *in crescendo* fructiferando en verdaderos descubrimientos tecnológicos como la técnica del electroplatinado (*figura 2.19*), la cual comparte principios teóricos con la refinación de metales en forma catiónica. También se puede realizar este proceso oxidando lingotes impuros (ánodos) en solución electrolítica, para producir la electrodeposición del metal puro en el cátodo.

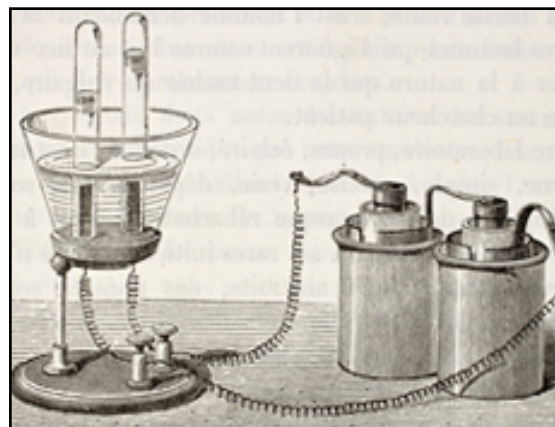


Figura 2.18. Pila voltaica para electrólisis de Nicholson.

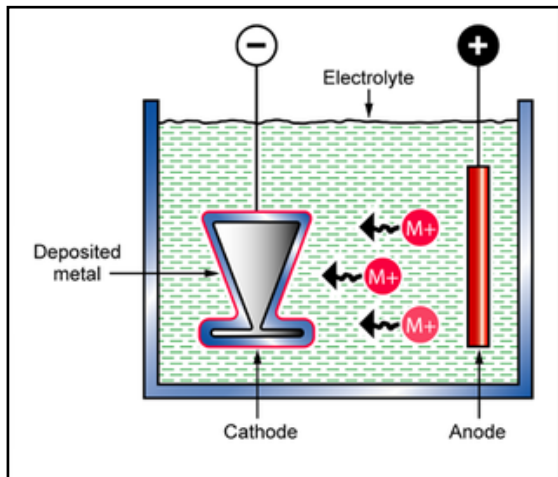


Figura 2.19. Esquema del proceso de electroplatinado.

A mediados del siglo XIX las investigaciones se centraron en mejorar las pilas o baterías estudiando diferentes materiales como electrodos y distintos electrolitos (figura 2.20). Así, el estudio de la escala de potenciales estándar de oxidación y reducción y las reacciones desencadenadas en el ánodo y el cátodo, han permitido llegar a la conclusión de que el principio de funcionamiento de una pila y una celda de electrólisis es diferente, pues unas generan electricidad y las otras la consumen. Al sistematizar de los experimentos de electrólisis, Michael Faraday (1791-1867) encontró un número que se repetía constantemente, conocido como “constante de Faraday”, que era aproximadamente 96500 C/equivalente molar de e^- en la reacción. En honor a Faraday se creó el faradio, f , unidad de medida de la capacitancia eléctrica.

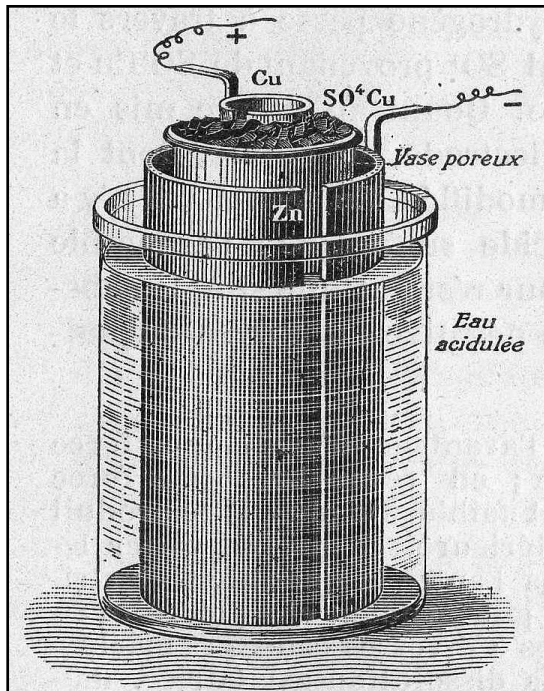


Figura 2.20. Pila Daniell, más segura y menos corrosiva que la voltaica.

Sin el trabajo de los siguientes científicos el avance de la electroquímica en la era moderna no hubiese sido posible. En algunos casos esta tarea ha dado lugar al prestigioso Premio Nobel de química:

- Φ Walter Herman Nernst (1864-1941)
- Φ Julius Tafel (1862-1918)
- Φ Jaroslav Heirovsky (1890-1967)
- Φ Veniamin Grigorevick Levick (1917-1987)
- Φ Ulrich Evans (1889-1980)
- Φ Marcel Pourbaix (1904-1998)
- Φ Edward Brough Randles (1912-1998)
- Φ John Albert Valentine Buttler (1889-1977)
- Φ Max Volmer (1885-1965)
- Φ Heinz Gerischer (1919-1994)
- Φ Brian Evans Conway (1927-2005)
- Φ John O'Mara Bockris (1923-)
- Φ Revaz Dogonadze (1931-1985)
- Φ Rudolph Marcus (1923-)

1.3.3. PRIMERAS INVESTIGACIONES CON ÁCIDOS

Las primeras indagaciones en materia de corrosión datan de 1788, cuando Austin observó que el agua salina se volvía alcalina al actuar sobre el hierro, debido a la formación catódica de hidróxido sódico, pese a que él lo atribuyó al amoníaco. Sin embargo el primero en asociar propiedades electroquímicas al proceso fue Thenard en 1819. Poco después De la Rive relacionó las propiedades eléctricas con la pureza de los metales, observando que resultaban atacadas en mayor grado las menos nobles. Finalmente fue Faraday quien, entre 1834 y 1840, por fin demostró las relaciones entre acción química y la generación de corrientes eléctricas. Este investigador, junto a Schönbein, se interesó especialmente por la pasividad de los metales ya observada por Keir en 1790.

Pese a la importancia de la base establecida por Faraday, en las décadas siguientes quedó estancado el estudio del fenómeno electroquímico. A finales del siglo XIX y principios del XX se produjo un estudio exhaustivo acerca del efecto de los ácidos en el fenómeno corrosivo. La idea de que el ácido carbónico era el causante principal quedó rápidamente refutada por Dunstan, Jowet, Goulding, Tilden. En consecuencia, en 1907 los americanos Walker, Cederholm y Bent, aceptan la corrosión por líquidos neutros con ayuda del oxígeno como estimulador catódico.

1.3.4. CUANTIFICACIÓN DE LA CORROSIÓN

Entre 1908 y 1910, Heyn y Bauer, realizaron mediciones de velocidades de corrosión del acero y el hierro en distintas condiciones y en contacto con otros metales, describiendo cuantitativamente los procesos de la corrosión galvánica. De esta forma se justificaba la idea de Sir Humphrey Davy (1874) de usar hierro o zinc para proteger el cobre contra agua marina. Whitman y Russell, en 1924, junto a Akimow Clark, en 1928, continuaron estos estudios, relacionando la intensidad de la corrosión con el tamaño del ánodo y el cátodo. Tal fue el grado de atención hacia la corrosión galvánica que se llegó a creer que era la única forma de corrosión. Sin embargo, en 1931, el alemán Tammann demostró que el grado de impureza del material no estaba directamente relacionado con la velocidad de corrosión, existían pues otras variables como la concentración de oxígeno diferencial.

1.3.5. INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN

En 1938, Chyzewsky realiza una clasificación experimental de inhibidores catódicos y anódicos. Estas sustancias ya fueron estudiadas como pinturas por Cushman y Gardner en 1910. Britton, Lewis, Thornhill y Mayne reforzaron estos estudios con ensayos de campo y laboratorio hacia 1930. El trabajo de J.C. Hudson, iniciado en 1929, también contribuyó al conocimiento de protecciones por capas de pintura o metales no férricos.

Por otra parte, Forrest, Roetheli y Brown (1930-1931) estudiaron la capacidad inhibidora de las capas de óxido en relación al oxígeno aportado, estableciendo la diferencia entre velocidad de corrosión y probabilidad de corrosión. Las obras de Pilling y Bedworth de 1923 y Pfeil demostraban que la oxidación es realmente una migración del metal hacia fuera, más que una penetración de oxígeno a través de la capa de óxido.

1.3.6. VARIABLES DE LA CORROSIÓN

La gran mayoría de los ensayos realizados se limitaban a fases iniciales de la corrosión, sin embargo, en 1927, Bengough, Stuart, Lee y Wormwell desarrollaron experimentos ampliamente distendidos en el tiempo, recreando la duración real del proceso. Los estudios de Venon de 1923 establecen leyes sencillas relacionando la corrosión atmosférica con el tiempo, determinando además la humedad crítica del proceso.

La variable temperatura también debía ser tenida en cuenta, tal y como hizo Wagner al determinar la influencia de ésta en la formación de la capa de óxido. Se determinaron además relaciones matemáticas entre la velocidad de corrosión y las propiedades eléctricas de esta

película pasivante. Años después, Miley ideó cierto sistema electroquímico para medir el espesor de la capa de óxido. Ya en 1939, Vernon, Akeroyd y Stroud analizaron la oxidación de zinc en un amplio rango de temperaturas.

La influencia de los diferentes iones en la formación del óxido pasivante se ve reflejada en el trabajo de Mott de 1939, apoyado por Hauffe e Ilschner. Destacar también la labor de estos dos autores en el estudio de la corrosión de aleaciones.

1.3.7. POURBAIX Y TERMODINÁMICA

Las condiciones que propician o evitan la corrosión han sido determinadas principalmente gracias a la termodinámica química, destacando a Pourbaix como investigador referente (figura 2.21). Aún hoy se usan los diagramas de Pourbaix, con pH en abcisas y potencial en ordenadas. Permiten, gráficamente, conocer el rango de valores de las principales variables del proceso según se produzca la pasivación o corrosión de cierto metal.

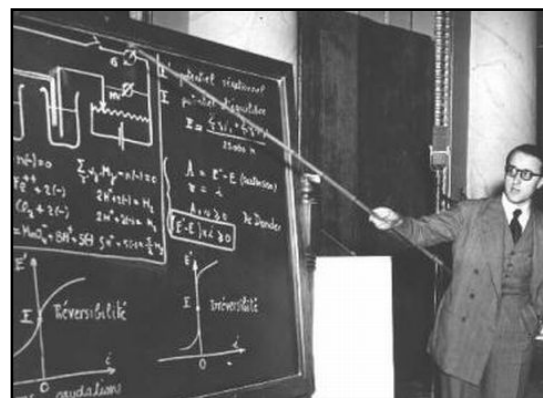


Figura 2.21. Marcel Pourbaix enseñando corrosión en Milán.

1.3.8. PREOCUPACIÓN ECONÓMICA

Otro enfoque del estudio de la corrosión es el relacionado el coste. En 1922 Sir Robert Hadfield, tomando como base datos de daños de corrosión de 1920, estableció las pérdidas por oxidación de hierro y acero por encima de 700 millones de libras anuales. También Vernon, en 1956, situó el coste de las medidas preventivas y las pérdidas de metal cerca de los 600 millones de libras en Reino Unido.

Según estudios más recientes, como el informe Hoar de 1971, hasta 1365 millones de libras gastaría en corrosión la nación británica, de los cuales 250 millones corresponderían al campo de la construcción, 280 al sector naval y 350 al transporte.

Loable es también el esfuerzo invertido para mitigar esta repercusión económica a través del desarrollo de técnicas de anticorrosión por parte de la Industria Petrolera Mundial, y de las Marinas de los países desarrollados.

2. FUNDAMENTOS DE LA CORROSIÓN

2.1. DEFINICIÓN DE CORROSIÓN

La corrosión es el deterioro que sufre un material debido a su reacción con el medio ambiente. En particular, para este trabajo, se referenciará como el ataque electroquímico que sufren los metales, pese a que también se pudiesen considerar las maderas, los plásticos, la cerámica, etc. En este proceso espontáneo el metal trata de regresar al estado primitivo o forma oxidada [20].

2.2. FORMAS DE CORROSIÓN

Los distintos tipos de corrosión no se producen aisladamente, sino que surgen espontánea y simultáneamente. Sin embargo es útil para su distinción y control realizar una clasificación (figura 2.22) [21] [22] [23]

2.2.1. NATURALEZA DEL PROCESO

CORROSIÓN SECA

La corrosión del metal se produce de forma generalizada por el ataque de un agente en fase gaseosa o vapor en ausencia de humedad. Aunque el proceso se ve acelerado a temperaturas elevadas, metales con potencial negativo son capaces de formar una película de óxido a temperatura ambiente. Esta capa, libre de impurezas e impermeable, actúa como barrera a la corrosión.

La capa de óxido formada inicialmente es discontinua y comienza con el crecimiento lateral de los primeros núcleos de óxido. Posteriormente éstos se interconectan, permitiendo a los iones metálicos difundir a medida que cationes y electrones atraviesan la película de óxido. El oxígeno, principal agente oxidante, se reduce a iones en la interfase óxido-gas, formándose el óxido en esta superficie (figura 2.23).

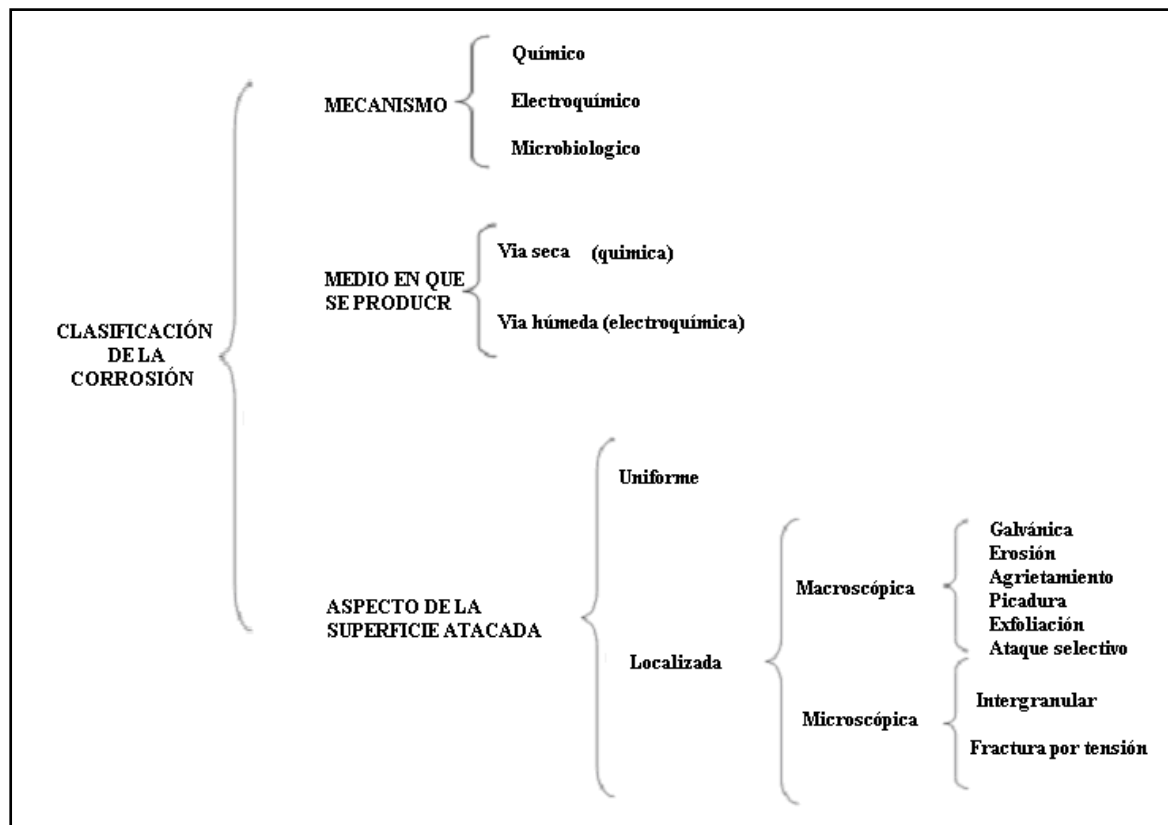


Figura 2.22. Esquema resumen de la clasificación tipo de los procesos de corrosión.

[20] McCafferty, E. *Introduction to Corrosion Science*. Ed. Springer. USA 2010. ISBN 978-1-4419-0454-6.

[21] Soto, J. 2013. *Análisis de Procesos de Corrosión. Tema 1. Asignatura Máster de Edificación (Esp. Tecnología)*. Universidad Politécnica de Valencia.

[22] Buralla, Ernest. *Estudio del Efecto de los Inhibidores en Armaduras del Hormigón Armado*. Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación. Máster de Edificación. Esp. Tecnología (2012).

[23] Departamento de Ingeniería Mecánica. FIUBA. *Conocimiento de Materiales I*.

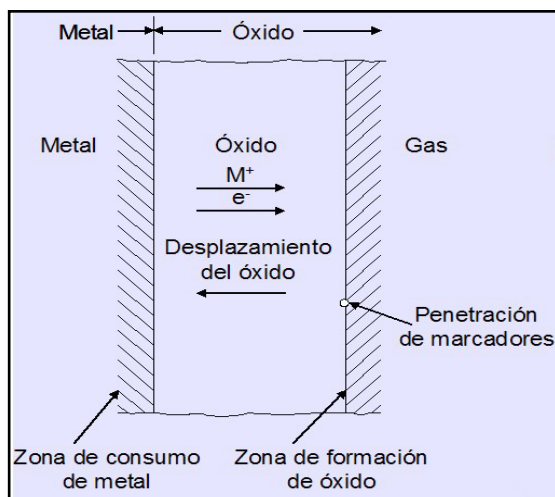


Figura 2.23. Mecanismo de corrosión seca. Difusión de cationes.

CORROSIÓN HÚMEDA

Los agentes oxidantes, el oxígeno principalmente, atacan el metal en presencia de humedad atmosférica formando hidróxidos. Aproximadamente, un 70% de humedad relativa es suficiente para formar, en la superficie del metal, una película invisible de humedad que actúa como electrolito, permitiendo el flujo de electrones y sirviendo de vehículo a los agentes químicos atacantes.

El proceso de oxidación húmeda se caracteriza por la aparición de una corriente eléctrica, por tanto es de naturaleza electroquímica. Su fundamento corresponde con el de las celdas electroquímicas, que involucran dos reacciones de media celda, una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo (figura 2.24).

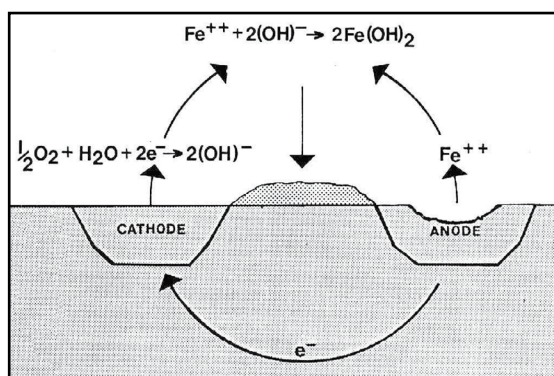


Figura 2.24. Mecanismo de corrosión húmeda. Pila de corrosión.

CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA

La corrosión microbiológica es el deterioro de materiales expuestos a aguas naturales debido al desarrollo sobre su superficie de comunidades microbianas conocidas como biofilms (figura 2.25). El fenómeno puede producirse bajo condiciones anaeróbicas, como es el caso de la bacteria

reductora de sulfato, o aeróbicas, por producción de metabolitos corrosivos o ataque directo por microorganismos.



Figura 2.25. Corrosión microbiológica.

2.2.2. ASPECTO DEL METAL CORROÍDO

“La clasificación por apariencia, uniforme o localizada, es muy útil para una discusión preliminar que en caso de requerirse en forma más completa, necesita del establecimiento de las diferencias entre la corrosión localizada de tipo macroscópico y el ataque microscópico local.” [24] (figura 2.27).

CORROSIÓN UNIFORME

Es la forma de ataque más común y aparece generalizado en la superficie del metal como una pérdida de espesor del mismo. Sin embargo, no es posible diferencias zonas anódicas y catódicas en el material, ya que puede ser corrosión húmeda o seca, siendo necesario seleccionar los materiales de construcción y los métodos de protección como pintura, para controlarla [21] [22] (figura 2.26).



Figura 2.26. Plancha metálica atacada por corrosión uniforme.

CORROSIÓN LOCALIZADA MACROSCÓPICA

Corrosión Galvánica

El contacto eléctrico entre metales diferentes establece una diferencia de potencial eléctrico que permite el flujo de electrones. El metal de potencial más positivo (metal activo) se corroe, mientras que el más noble queda inmune (figura 2.28).

[24] Hernández, J. Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"φ Rebombeo/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche. (2002). Universidad de las Américas Puebla. Escuela de Ingeniería.

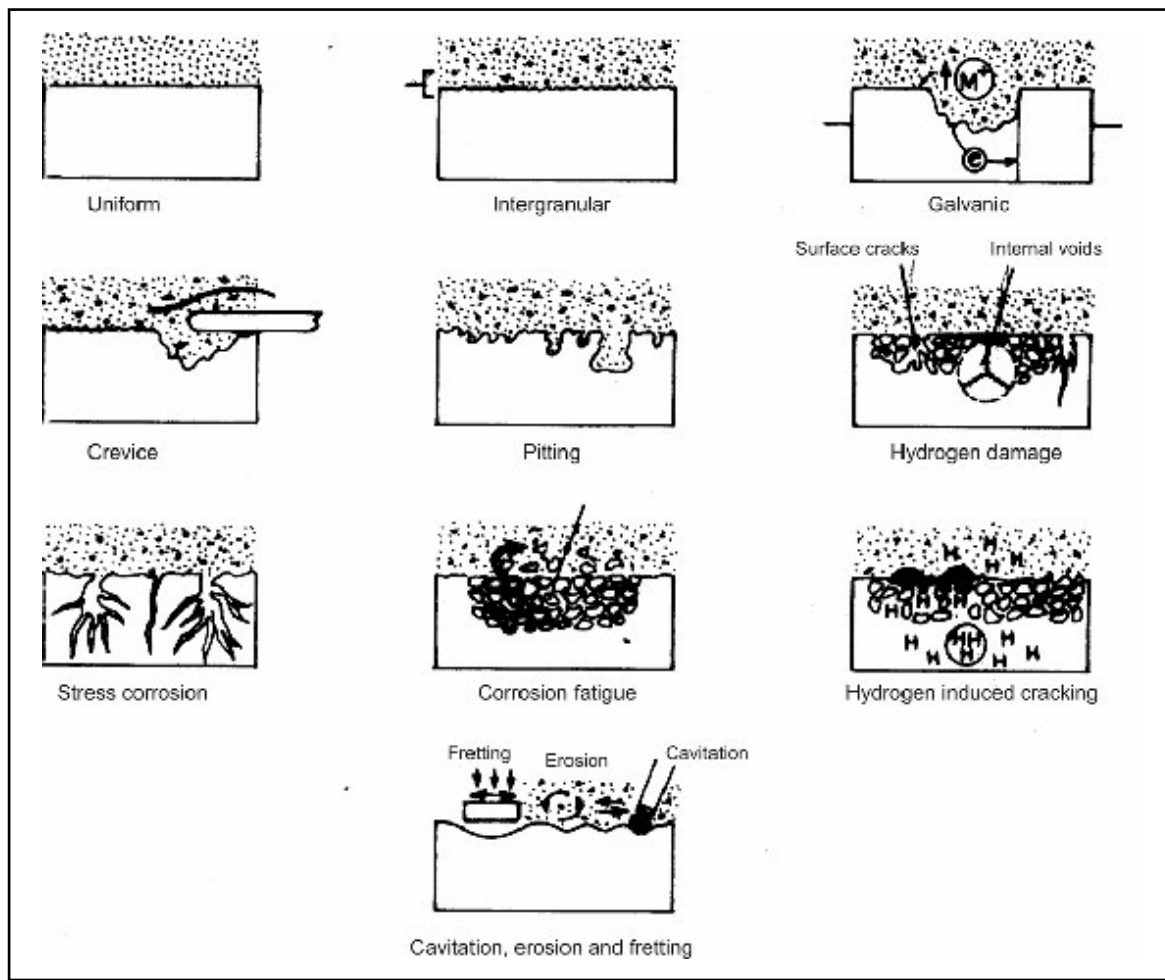


Figura 2.27. Resumen de algunos esquemas de los distintos tipos de corrosión según la apariencia del metal.

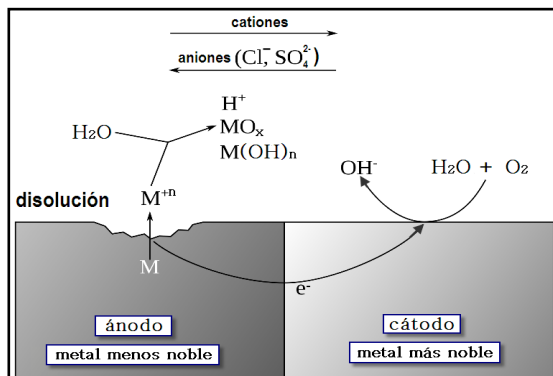


Figura 2.28. Principio de la corrosión galvánica.

A mayor diferencia de potencial entre los metales, mayor es la probabilidad de que se produzca la corrosión galvánica. El proceso puede controlarse aislando la unión entre metales que presenten diferencias de potencial considerable o disponiendo una área mayor de metal activo comparada con el metal noble. [25].

[25] Metalografía. Universidad tecnológica de Pereira. Principios de corrosión. (24 julio 2012). [en línea]. [Consulta: 2 abril 2013]. Disponible en: <<http://blog.utp.edu.co/metalografia/2012/07/24/9-principios-de-corrosion/>>.

Corrosión por Erosión

El medio corrosivo moviéndose a gran velocidad es capaz de arrancar partículas del metal (figura 2.29). De este modo se combinan los procesos de corrosión y abrasión. Pertenece a este tipo de deterioro la destrucción de la película superficial de óxido protectora formada por corrosión seca. La apariencia general es en forma de picaduras poco profundas [23].

Corrosión por Picadura (pitting)

Aparecen pequeñas “picaduras” debido a la corrosión altamente localizada. El fenómeno se debe a una disolución anódica local de la película protectora o a una discontinuidad puntual de la misma (figura 2.30). La presencia de un ánodo pequeño y un cátodo mucho mayor acelera la pérdida de metal. Se presenta en metales y aleaciones con soluciones aireadas o con agentes oxidantes como el ión cloruro (figura 2.31).

Corrosión por Cavitación

Se puede considerar una variable de la corrosión por picadura, ya que el daño se ve incrementado por la implosión de las burbujas formadas en el

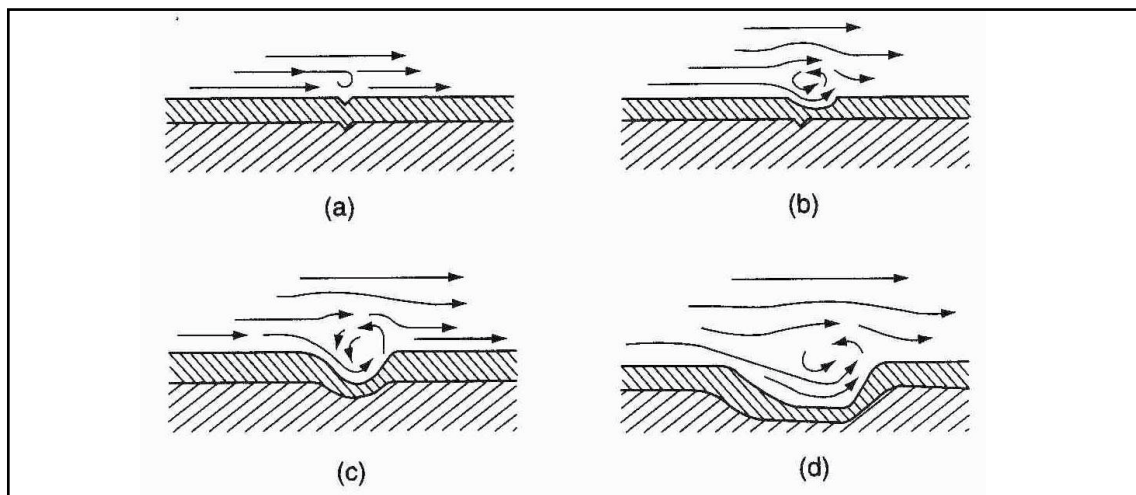


Figura 2.29. Esquema de erosión producida por corriente turbulenta.

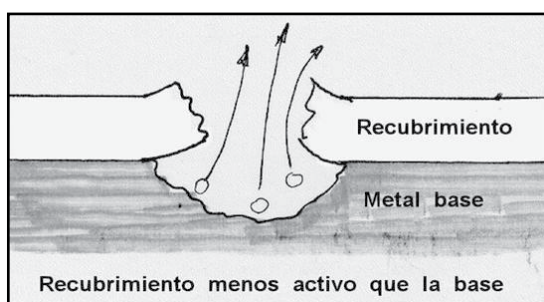


Figura 2.30. Formación de picadura por corrosión debido a discontinuidad en capa protectora.

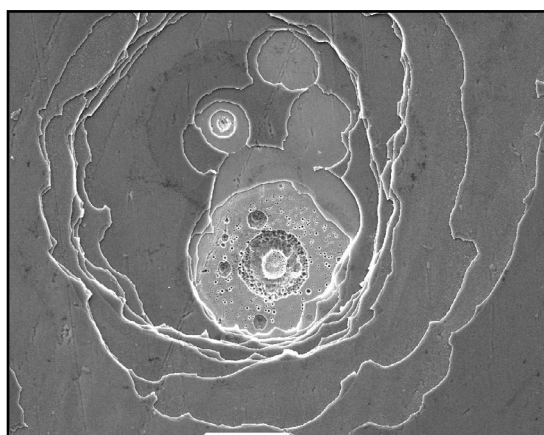


Figura 2.31. Picadura en acero inoxidable por ácido clorhídrico.

seno del medio líquido al pasar sobre la superficie del metal (figura 2.32). Este impacto localizado es capaz de arrancar material de forma concentrada, generando una serie de picaduras en forma de panal.

Corrosión por Fricción

La pequeña vibración entre dos sustancias en contacto, de las que una o ambas son metales produce una serie de picaduras en la superficie del metal. Es una variedad derivada de la corrosión por picadura en la que las cavidades permanecen ocultas por los productos de la corrosión.

Corrosión por Fisuras (Crevice)

La corrosión producida en pequeñas cavidades, ranuras o hendiduras de la propia pieza metálica o las derivadas de la unión de ésta con otra pieza de metal o más comúnmente con un elemento no-metálico. La también llamada corrosión con ánodo estancado se produce al depositarse en estos reducidos espacios la solución, que no podrá salir del hueco a menos que sea removida (figura 2.33).

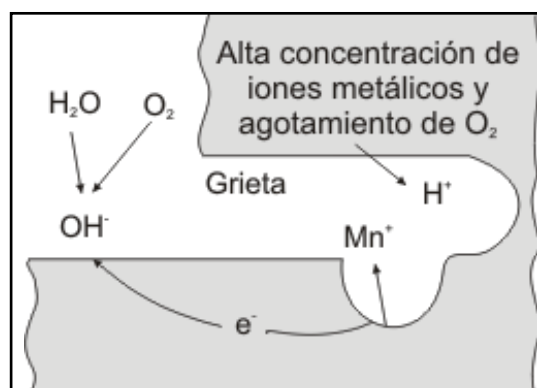


Figura 2.33 Esquema del proceso de corrosión por fisuras.

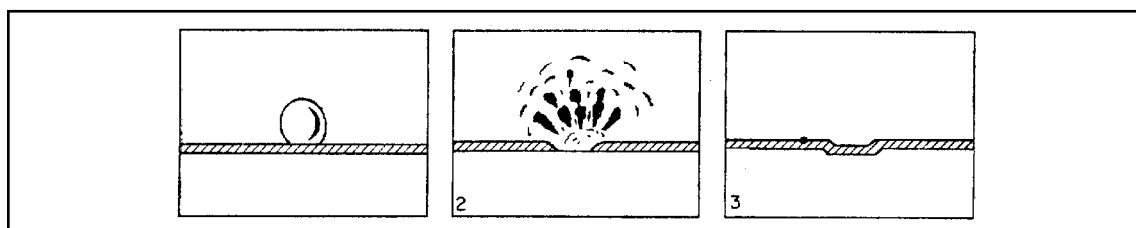


Figura 2.32. Principio del proceso de corrosión por cavitación.

Generalmente, la corrosión por fisuras, se atribuye a cambios de acidez en la cavidad, disminución de la concentración de oxígeno, desarrollo de iones diferentes en la hendidura y/o agotamiento del inhibidor en la grieta.

Corrosión por Exfoliación

La corrosión por exfoliación se inicia en la superficie del metal, pero finalmente el ataque pasa a ser subsuperficial, esparciéndose debajo del plano superficial. Al corroerse capas sucesivas de material el ataque toma aspecto escamoso y en ocasiones llega a ampollarse la superficie [26].

Denting

Las tuberías metálicas al deformarse localmente generan cierta holgura con el elemento adyacente que le permite vibrar y seguir deformándose. Como añadidura los productos de corrosión se depositan localmente focalizando esfuerzos. Cuando el óxido precipitado aumenta de volumen se forman las abolladuras características de este tipo de corrosión combinada con esfuerzo mecánico.

Corrosión Selectiva

Esta rama de la corrosión por picadura también puede ser asociada a la corrosión por descincado (figura 2.34). En este proceso se oxida el elemento más sensible de la aleación, el zinc, dejando tras de sí una serie de cavidades e incluso corrosión generalizada. Sin embargo este tipo de ataque es engañoso, ya que la corrosión del metal genera una capa que oculta las picaduras.

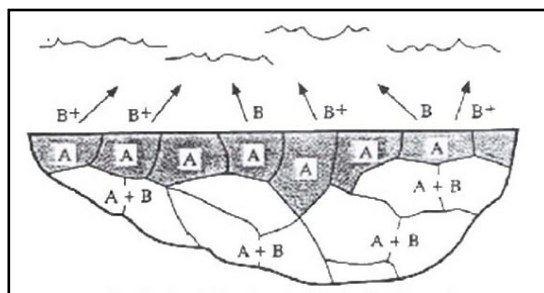


Figura 2.34. Esquema del principio de descincado del latón.

CORROSIÓN LOCALIZADA MICROSCÓPICA

Corrosión Intergranular

Se define como corrosión intercrystalina, o intergranular al ataque selectivo de los bordes de grano de un metal. Procesos térmicos como la soldadura conllevan la precipitación de elementos aleantes, resistentes a la corrosión, en los límites del grano. La cantidad crítica de este elemento indicará si se producirá el ataque o no (figura 2.35).

[26] Monografías. Corrosión en un cloroducto. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <<http://www.monografias.com/trabajos4/cloroductos/cloroductos.shtml>>.

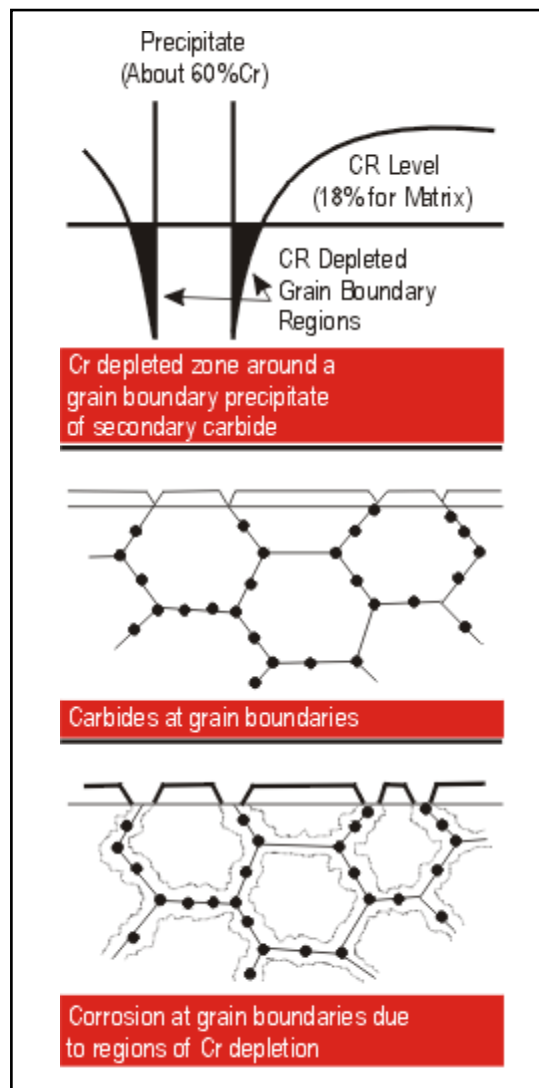


Figura 2.34. Vista esquemática de corrosión intergranular del acero inoxidable austenítico por descomposición por soldadura.

Corrosión bajo Tensión (cbt)

Se trata de la fisuración que padecen los metales expuestos a ambientes corrosivos al estar sometidos simultáneamente a esfuerzos mecánicos de tracción (figura 2.36). Este tipo de fatiga se concentra inicialmente en picaduras que posteriormente desembocan en fisuras intergranulares (figura 2.37) y/o transgranulares, con la consecuente disminución de resistencia y riesgo de rotura de la pieza metálica [23].

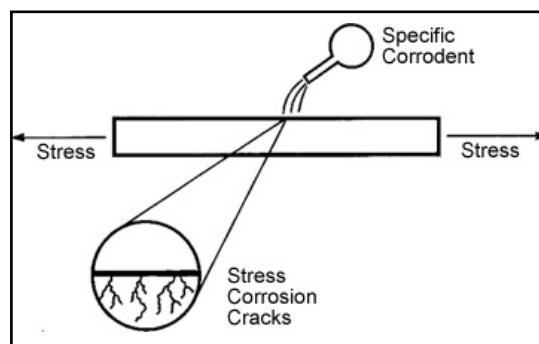


Figura 2.36. Esquema de proceso de corrosión bajo tensión.

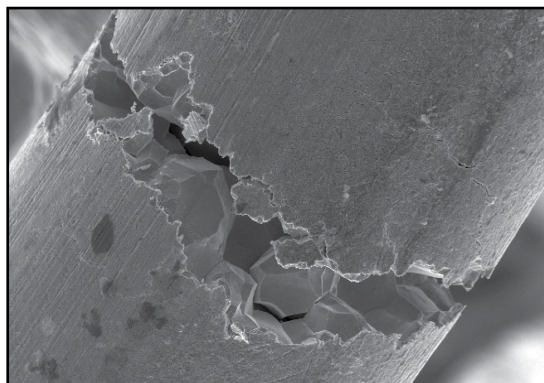


Figura 2.37. Imagen SEM de rotura intergranular en alambre de acero por corrosión bajo tensión.

Corrosión por Fatiga

Es un caso especial de la corrosión bajo tensión (cbt) y es consecuencia de combinar esfuerzos cíclicos y procesos de corrosión, dando lugar a una disminución de la resistencia del material metálico produciéndose finalmente una rotura frágil (figura 2.38) (figura 2.39). Este tipo de ataque es peligroso, pues el daño producido es mayor que el resultante de sumar por separado la fatiga mecánica y la corrosión [27].

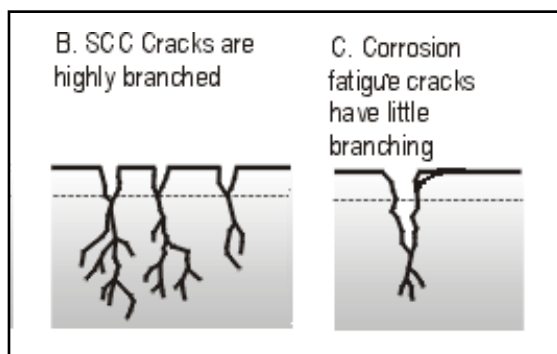


Figura 2.38. Diferencia morfológica de formación de fisuras formadas por corrosión bajo tensión y por fatiga.

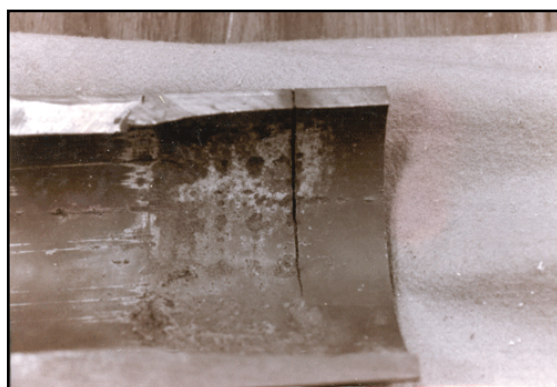


Figura 2.39. Corrosión por fatiga en zona de esfuerzos cíclicos en tubería.

[27] Análisis de Fractura. Raúl Colters. Fatiga por Corrosión. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <<http://www.analisisdefractura.com/fatiga-con-corrosion/>>.

2.2.3. AGENTE INCIDENTE

Daño por Hidrógeno

La presencia de hidrógeno atómico o molecular produce una pérdida de ductilidad y tenacidad en el metal. Esto puede ser debido al procesos de transformación como la soldadura, produciéndose una descarburización, la aparición de ampollas y la fragilización y fisuración escalonada de la pieza metálica (figura 2.40).

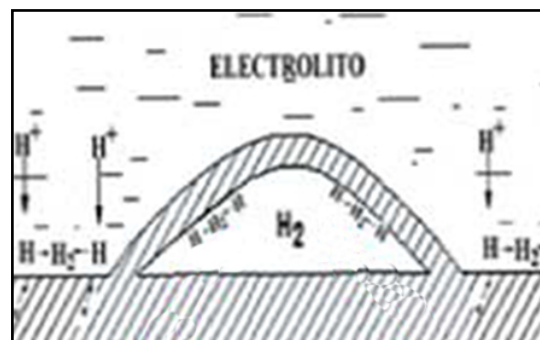


Figura 2.40. Formación de una ampolla de hidrógeno según la reacción: $H^+ + H^+ \rightarrow H_2 + 2e^-$

Fragilización por Hidrógeno

El proceso de agrietamiento inducido por el hidrógeno (HIC) está directamente ligado a la cantidad de hidrógeno absorbido procedente de la reacción de corrosión entre un medio ácido y la superficie del acero (figura 2.41). De ahí el hidrógeno difunde a través de la microestructura del acero va quedando atrapado, hasta que finalmente, al revasarse cierta presión interna local se produce una grieta (figura 2.42), que crece con la llegada de más hidrógeno atómico [28].

Corrosión por corrientes parásitas

Ciertas corrientes, debido a un mal aislamiento, fugan parcialmente a través del suelo dirigiéndose hacia elementos que puedan estar enterrados, como tuberías metálicas. El resultado es un par eléctrico entre la tierra (cátodo), neutra o ligeramente alcalina, y el elemento metálico dañado (ánodo). Ejemplos característicos son los lugares donde circulan tranvías o ferrocarriles [29].

[28] E. Saldaña, R. Lezcano, F.J. Belzunce y C. Rodríguez. (2001). Análisis de los procesos de fractura en presencia de hidrógeno de aceros resistentes al medio ácido. *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol. 18, (2001).

[29] Zimper S.L. Zincado de Perfiles. *Notas Informativas. Oxidación del Hierro (Acero), definición, freno a la misma y protección ecológica.* [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <http://www.zimper.es/notas_informativas2.asp>.

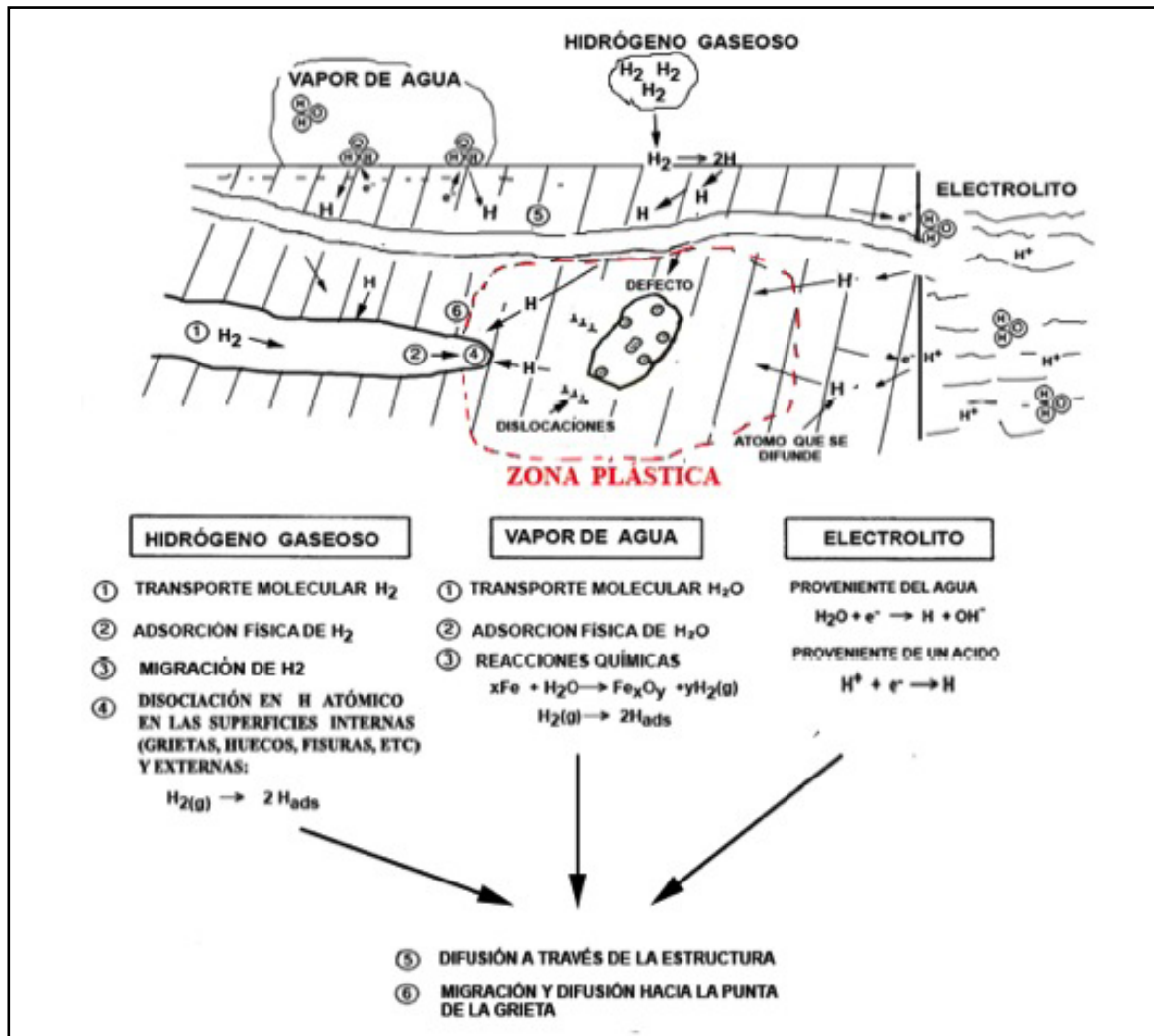


Figura 2.41. Secuencia de los procesos elementales que ocurren en la migración de hidrógeno atómico a la punta de la grieta en la zona de fractura, desde las posibles fuentes de origen: a) hidrógeno gaseoso, b) vapor de agua y c) desde un electrolito. La línea desegmentos indica el límite exterior de la zona plástica.

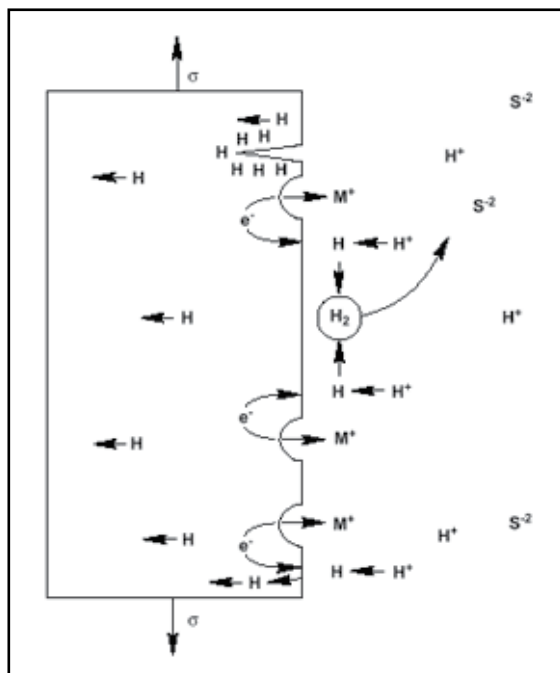


Figura 2.42. Proceso de fragilización inducida por hidrógeno y formación de gas hidrógeno.

Corrosión Marina

Los aniones cloruro, abundantes en las partículas de agua salada de las atmósferas marinas, se depositan sobre la superficie de materiales metálicos intensificando el proceso de corrosión. Esto se debe, entre otros, al aumento de la conductividad del electrolito, formación de productos de corrosión solubles y rotura de películas pasivantes.

Por otro lado, en las zonas cercanas a la línea de costa el viento transporta una cantidad de cloruros considerable, provenientes del agua del mar. Por lo tanto en estas áreas también se produce corrosión marina [30] (figura 2.43).

[30] B. Chico, E. Oterc, L. Mariaca y M. Morcillo. (1998). La corrosión en atmósferas marinas. Efecto de la distancia a la costa. Rev. Metal Madrid, 34 (mayo), 1998.



Figura 2.43. Barco encallado en la costa atacado por corrosión marina.

2.3. TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

2.3.1. PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

Son descritos los principios necesarios para comprender el proceso de corrosión desde el punto de vista de la termodinámica [20][31][32][33].

ENERGÍA INTERNA (E)

La energía potencial y cinética contenida en un sistema conforma la energía interna (E), procedente de la traslación, rotación y vibración de los átomos integrantes. Las fuerzas de atracción atómicas y moleculares (Van der Waals), gravitacionales, magnéticas y eléctricas también quedan incluidas.

El sistema al pasar de la condición 1 a la condición 2 experimenta una variación de su energía interna, independiente del camino recorrido entre 1 y 2, expresada según:

$$E = E_2 - E_1 \quad (2.1)$$

El primer principio termodinámico define la variación de energía interna de un sistema (figura 2.44) como:

$$dE = q + w \quad (2.2)$$

q: calor absorbido por el sistema.

w: trabajo realizado en el sistema.

[31] Biblioteca Digital del ILCE. Corrosión Electroquímica. [Consulta 3 abril]. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm>

[32] Bockris, J. y Reddy, A. Electroquímica Moderna. Volumen 2. Ed. Reverté. Barcelona 1979. ISBN: 84-291-7056-1.

[33] Soto, J. 2013. Análisis de Procesos de Corrosión. Temas 5-6-7. Asignatura Máster de Edificación (Esp. Tecnología). Universidad Politécnica de Valencia.

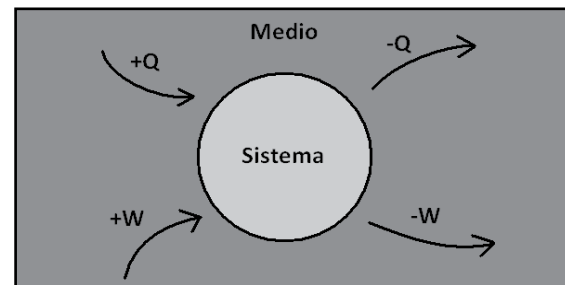


Figura 2.44. Variación del calor q y el trabajo w en un sistema.

ENTROPÍA (S)

El paso del estado 1 al 2 de un sistema termodinámico a través un proceso reversible e isotérmico, conlleva un cambio en su entropía (ues), igual a la cantidad de calor intercambiado entre el sistema y el medio dividido por su temperatura absoluta:

$$dS = \frac{q}{T} \quad (2.3)$$

q: calor intercambiado (J).

T: temperatura (K).

Esta función de estado termodinámico permite determinar la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. Si el proceso es reversible, $\Delta S_{\text{universo}}$ es cero, pues el calor que el sistema absorbe o desprende es igual al trabajo realizado. Sin embargo, la entropía del universo será creciente para los procesos espontáneos e irreversibles producidos en el sistema termodinámico:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} > 0 \quad (2.4)$$

La variación de entropía lo es también del orden molecular sufrido en una reacción química. Por tanto, si el incremento de entropía es positivo, los productos presentan un mayor desorden molecular que los reactivos. En cambio, cuando el incremento es negativo, los productos son más ordenados.

Entropía Estándar de Reacción

La variación de entropía que acompaña a una reacción química es calculada por medio de las entropías de los reactivos y productos (figura 2.45) en condiciones estándar, 25°C y 1 atm de presión:

$$\Delta S_{\text{reacción}}^0 = \sum n_p S_{\text{f productos}}^0 - \sum n_r S_{\text{f reactivos}}^0 \quad (2.5)$$

n_p : coeficientes estequiométricos de productos.

n_r : coeficientes estequiométricos de reactivos.

ENTALPÍA (H)

La cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno es la variación de su energía interna o entalpía (J/K mol). Su expresión:

$$H = E + PV \quad (2.6)$$

En un reacción química, como la corrosión, indicará el calor asociado al paso del estado 1 al 2 a presión constante:

$$\Delta H = q_p \quad (2.7)$$

Entalpías de Formación Estándar

Para romper un enlace químico se precisa de cierta energía, referida a un mol de enlaces, denominada energía de formación estándar.

Pues al ser la entalpía una función de estado de un sistema que evoluciona de un estado inicial (reactivos) a otro final (productos), la variación de entalpía de una reacción será la suma de las entalpías de formación de los productos menos la de los reactivos (figura 2.46):

$$\Delta H_{\text{reacción}}^0 = \sum n_p H_{\text{f productos}}^0 - \sum n_r H_{\text{f reactivos}}^0 \quad (2.8)$$

n_p : coeficientes estequiométricos de productos.

n_r : coeficientes estequiométricos de reactivos.

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (G). ESPONTANEIDAD

La tendencia a producirse cualquier reacción química, la corrosión, se mide mediante la variación de la energía libre de Gibbs, que engloba y relaciona el calor intercambiado en el proceso (ΔH) y el desorden alcanzado (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.9)$$

Empleando la energía libre de Gibbs es posible predecir la espontaneidad de los procesos, a presión y temperatura constante. Un proceso es espontáneo cuando aparecen fuerzas que conducen al equilibrio, siendo la energía libre de carácter negativo (figura 2.47):

$$\Delta H - T \Delta S < 0 \quad (2.10)$$

Energía Libre Estándar de Formación

Por ser ΔG una función de estado, que considera estados iniciales y finales, y por encontrarse tabulados los valores de la energía libre normal de formación (ΔG^0_f) para diferentes compuestos (figura 2.48), la variación en una reacción es la suma las energías libres de los reactivos menos la de los productos, a 1 atm (gases) o a concentración 1 mol/L (disolución):

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \sum n_p G_{\text{f productos}}^0 - \sum n_r G_{\text{f reactivos}}^0 \quad (2.11)$$

n_p : coeficientes estequiométricos productos.

n_r : coeficientes estequiométricos reactivos.

RELACIÓN FUNCIONES DE ESTADO TERMODINÁMICO

Al conjugar las funciones de estado termodinámicas estudiadas se obtiene la relación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln P \quad (2.12)$$

POTENCIAL QUÍMICO

La variación de energía libre de Gibbs de un sistema se puede producir por intercambio de calor y trabajo, pudiendo asociar a éste último el relativo a introducir o extraer un mol en el sistema. Incluyendo este trabajo químico en la ecuación (2.9) se obtiene,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - \sum \mu_i d_{ni} \quad (2.13)$$

siendo $\mu_i d_{ni}$ el trabajo que realiza el sistema para expulsar d_{ni} moles de la especie i y siendo μ_i el trabajo de transferencia de un mol. Este trabajo es el potencial químico a temperatura y presión constantes:

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j} \equiv \bar{G}_i \quad (2.14)$$

Sólidos		Líquidos		Gases	
C (diamante)	2,4	H ₂ O	70,0	H ₂	130,6
C (grafito)	5,8	Hg	75,9	N ₂	191,5
Fe	27,3	Br ₂	152,2	F ₂	202,7
S (rómbo)	32,0	CH ₃ OH	126,8	O ₂	205,0
Cu	33,2	HNO ₃	155,6	Cl ₂	223,0
P (blanco)	41,1	CH ₃ CO ₂ H	159,8	I ₂	260,6
Ag	42,6	C ₂ H ₅ OH	160,7	CH ₄	86,1
I ₂	116,1	CH ₂ Cl ₂	177,8	HCl	186,8
MgO	27,0	CHCl ₃	201,7	H ₂ O	188,7
CaO	38,1	CCl ₄	216,4	NH ₃	192,7
SiO ₂ (cuarzo)	41,5	SiCl ₄	239,7	H ₂ S	205,6
NaF	51,3	C ₃ H ₁₂ *	263,3	HI	206,5
NaCl	72,5	C ₆ H ₆ ^b	172,2	CO ₂	213,7
NaBr	87,2	C ₆ H ₁₄ *	295,9	C ₂ H ₆	229,5
Fe ₂ O ₃	87,4	C ₇ H ₁₆ *	328,5	C ₃ H ₈	269,9
CaCO ₃	92,9	C ₈ H ₁₈ *	361,2	C ₄ H ₁₀ *	310,1
AgCl	96,2			C ₅ H ₁₂ *	348,9
NaI	98,5			C ₆ H ₆ ^b	269,2
Glucosa (C ₆ H ₁₂ O ₆)	182,4				
P ₄ O ₁₀	231				
Sacarosa (C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁)	360				

Figura 2.45. Entropía molar estándar (ΔS°) a 25°C ($J K^{-1} mol^{-1}$).

Fórmula	Entalpía estándar de formación ΔH_f° (kJ/mol)
CH ₄	-74,8
C ₂ H ₆	-84,7
C ₃ H ₈	-103,8
C ₄ H ₁₀	-124,7
C ₅ H ₁₂	-144,5
C ₆ H ₁₈	-268,8
C ₂ H ₄	52,3
C ₂ H ₂	226,7
C ₆ H ₆	49,0
CH ₃ OH	-238,7
C ₂ H ₅ OH	-277,7
HCOOH	-427,7
CH ₃ COOH	-484,5
C ₆ H ₁₂ O ₆	-1 261,0
CO	-110,5
CO ₂	-393,5
H ₂ O	-241,8
H ₂ O	-285,8
H ₂ O ₂	-187,8
NH ₃	-46,1
N ₂ H ₄	50,6
SO ₂	-296,8

Figura 2.46. Entalpía estándar de formación (ΔH°) ($J K^{-1} mol^{-1}$).

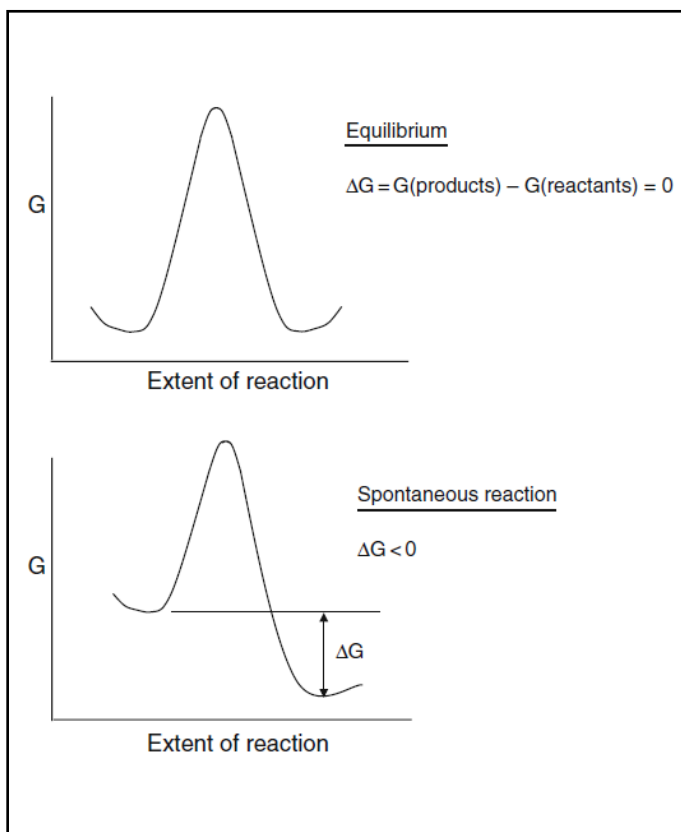


Figura 2.47. Variación de la energía libre de Gibbs para el caso de reacción espontánea y equilibrio.

	ΔG_f° ($kJ \cdot mol^{-1}$)
CH ₃ CO ₂ H(l)	-390
C ₆ H ₆ (l)	124,7
Fe ₂ O ₃ (s)	-742,2
H ₂ S(g)	-33,4
HCl(g)	-95,3
HI(g)	1,6
HNO ₃ (l)	-80,8
H ₂ SO ₄ (l)	-690,1
H ₂ O(l)	-237,2
H ₂ O(g)	-228,6
NH ₃ (g)	-16,4
NO(g)	86,6
NO ₂ (g)	51,3
N ₂ O ₄ (g)	97,8
NaCl(s)	-384,3
NaBr(s)	-349,1
NaI(s)	-282,4
CaO(s)	-603,5
CaCO ₃ (s)	-1 128,8

Figura 2.48. Energía libre de formación estándar (ΔG°) ($J K^{-1} mol^{-1}$).

Atendiendo a un sistema de i componentes la ecuación (2.12) deriva a:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (2.15)$$

Considerando sólidos y líquidos la expresión (2.15) queda modificada según,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (2.16)$$

siendo a_i la actividad de las i especies del sistema. Se considera $a=1$ para sólidos y H_2O , mientras que para disoluciones con otros líquidos y para iones se suele sustituir a por C , la concentración.

Suponiendo que el sistema parte de un estado inicial (reactivos) a otro final (productos), la variación de energía libre de Gibbs se expresa:

$$\Delta G_{\text{reacción}}^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0_{\text{productos}} + \sum_i \nu_i \mu_i^0_{\text{reactivos}} \quad (2.17)$$

El potencial químico estándar (μ^0) para diferentes especies se encuentra tabulado, aunque usualmente bajo la denominación de energía libre de formación estándar (G^0) (figura 2.48).

POTENCIAL DE ELECTRODO

Un metal, sumergido en disolución, ioniza una cantidad de átomos que pasan a la disolución en forma de cationes, mientras que los electrones liberados persisten en la superficie metálica. De este modo, se crea una diferencia de carga eléctrica o potencial E^0 (V) en la interfase metal-disolución (figura 2.49). El esfuerzo necesario para realizar el transporte de cargas se denomina trabajo eléctrico (W_e):

$$\Delta W_e = nFE \quad (2.18)$$

n : nº de electrones implicados en la reacción.

F : constante de Faraday (96500 C).

E^0 : potencial de electrodo.

Al considerar temperatura y presión constantes, el eléctrico será el único y máximo trabajo que se podrá extraer de la reacción. La energía libre de Gibbs a partir de la ecuación (2.13) se establece según:

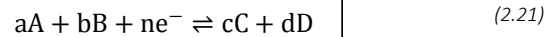
$$\Delta G = -nFE \quad (2.19)$$

EQUILIBRIO QUÍMICO

A medida que avanza el proceso de corrosión electroquímica el electrolito contiene cada vez más carga positiva a causa de los cationes, mientras que el metal se carga negativamente con electrones. Esto dificulta progresivamente el paso de iones a la disolución. Finalmente la diferencia de potencial del electrodo alcanza un valor límite en el que el intercambio cationes-electrones ocurre a igual velocidad en ambos sentidos según la ecuación:



Se dice que ha alcanzado el equilibrio, surgiendo aquí el concepto de constante de equilibrio (K) de las reacciones químicas. Este parámetro, dependiente de la temperatura, se puede expresar en una reacción genérica,



$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.22)$$

disponiendo en el numerador el producto de las fugacidades de los productos y en el denominador la de los reactivos. Asociando esta variable al cambio en la energía de Gibbs estándar de una reacción se obtiene:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.23)$$

ECUACIÓN DE NERNST

Relacionando la ecuación (2.12) con la constante de equilibrio se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{Q}{K} \quad (2.24)$$

dónde Q es el cociente de reacción. Igualando esta expresión a la ecuación (2.19) resulta:

$$\Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = -nFE \quad (2.25)$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.26)$$

$$\Delta E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.27)$$

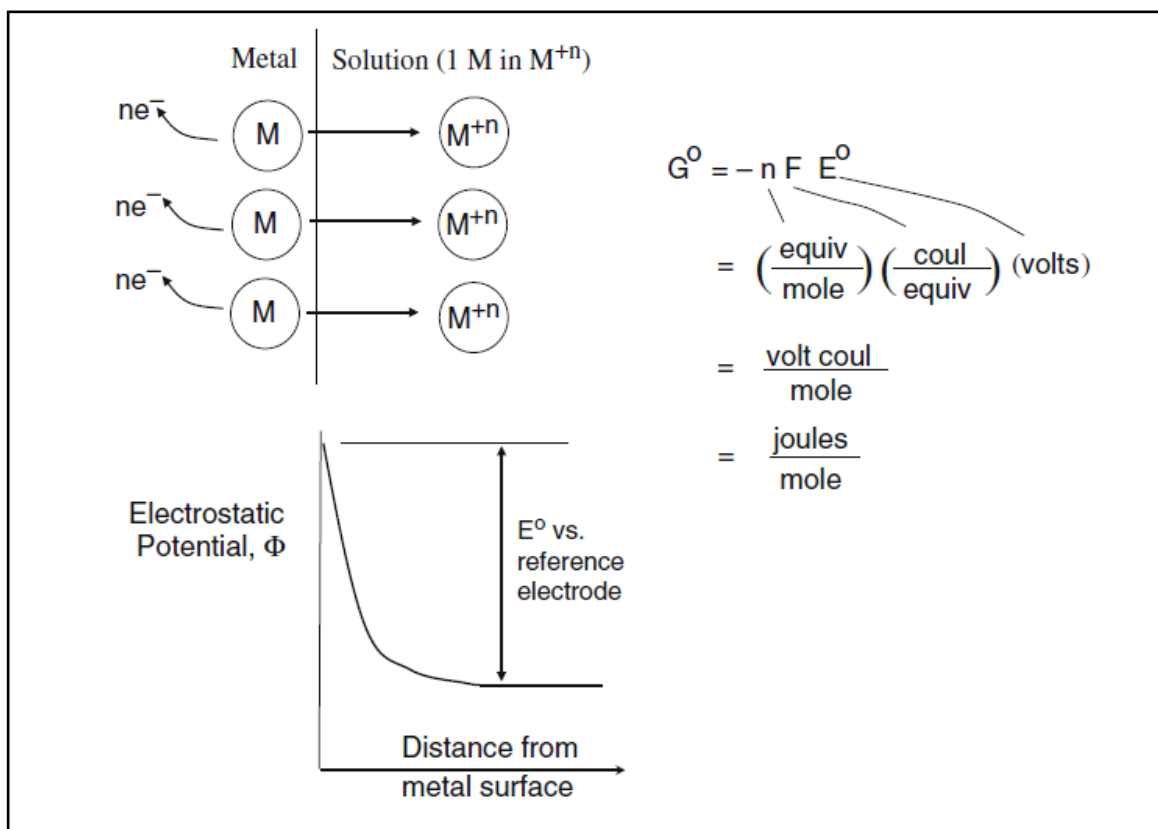


Figura 2.49. Intercambio de energía libre en un proceso electroquímico.

La expresión (2.27) es conocida como la ecuación de Nernst, usada en el cálculo del potencial de reducción de un electrodo fuera de las condiciones estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C).

POTENCIAL ABSOLUTO DEL ELECTRODO

Es el potencial de electrodo de un metal medido respecto a un sistema de referencia, siendo este generalmente un electrodo normal de hidrógeno (SHE). Para ello se dispone una semicelda de reacción (figura 2.50). El potencial absoluto de la referencia es 4.44 ± 0.02 V, por lo que para cualquier electrodo la expresión será:

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{SHE}} + (0.44 \pm 0.02) \text{ V} \quad (2.28)$$

E: potencial del electrodo, V.

abs: potencial absoluto.

SHE: potencial respecto al electrodo SHE.

POTENCIAL NORMAL DE REDUCCIÓN DEL ELECTRODO

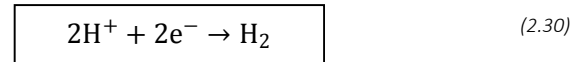
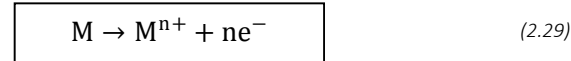
Es la diferencia de potencial medida en una semicelda en la que al electrodo SHE de referencia se le supone un potencial de 0.000 V a concentración efectiva de los iones implicados de 1 mol/L,

presión de 1 atmósfera, y temperatura de 25 °C. El potencial normal de reducción (E°) (figura 1.6) es constante para cada electrodo, informando acerca de la tendencia a producirse la semireacción.

Celda con electrodo SHE

Para determinar el potencial de semipila estándar de un electrodo determinado (E°) se disponen dos disoluciones acuosas separadas por un puente salino para evitar su mezcla. Por un lado se dispone el electrodo del metal en una disolución 1 M de sus iones a 25°C. Por otro lado, un electrodo de platino es inmerso en una disolución 1M de iones H^+ , donde se barbotea gas hidrógeno. En serie, a través de un cable, se conecta el voltímetro a los dos electrodos, el cual medirá el potencial normal de reducción del electrodo (figura 2.50).

La medida aplicada a electrodos compuestos por metales con mayor tendencia que el hidrógeno a oxidarse se observará un potencial negativo. Las reacciones en el ánodo y el cátodo, respectivamente son:



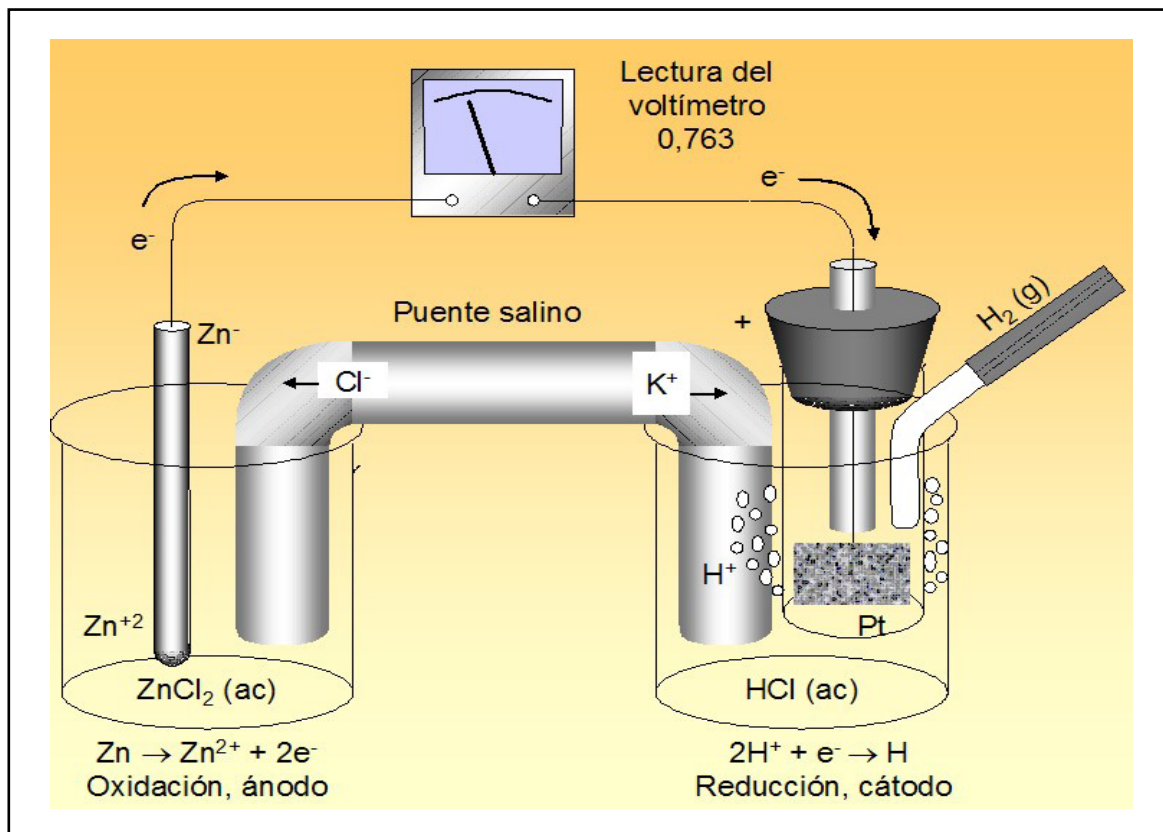


Figura 2.50. Montaje de una celda de reacción con electrodo de referencia SHE.

Sin embargo, un potencial positivo indicará que los metales son menos reactivos que el hidrógeno, produciéndose una reducción de los iones metálicos los cuales pueden precipitar sobre el electrodo. Las reacciones en el ánodo y el cátodo, respectivamente son:



SERIE GALVÁNICA

En ocasiones la serie electroquímica, compuesta por los potenciales de reducción normal, no es aplicable por no cumplirse ciertos principios establecidos en el estudio termodinámico:

- Φ Actividades normales de los iones metálicos.
- Φ Naturaleza diferenciada del electrolito.
- Φ Temperatura constante en el electrolito.
- Φ Oxigenación constante en el electrolito.

Para solventar el problema, en laboratorio, se realizan mediciones de corriente galvánica entre dos metales sumergidos en un electrolito común, el cual no contendrá a las sales de los metales. De este modo los materiales no se encuentran en equilibrio termodinámico, obteniéndose la tabla

de la serie galvánica, que registra los potenciales de corrosión de aleaciones y metales según su tendencia a corroerse en función del medio y su concentración (figura 2.51).

2.3.2. CELDA ELECTROQUÍMICA

La existencia de dos zonas o elementos con distinto potencial eléctrico da lugar a un flujo de electrones, sistema conocido como celda electroquímica (figura 2.52). Se precisa de un medio acuoso o electrolito que conecte eléctricamente la zona que libera electrones por oxidación (ánodo) y la parte que los capta por reducción (cátodo). De este modo en la región anódica se producirá una disolución del metal, mientras que en la zona catódica éste quedará inmune [34] [35]. Por tanto es necesario estudiar el conjunto de la celda como conjunción de dos semirreacciones (anódica y catódica).

2.3.3. CELDA GALVÁNICA

La celda electroquímica de corrosión produce energía eléctrica al consumir energía química, por tanto su fundamento se puede asociar al de la pila galvánica.

[34] Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Corrosión>>.

[35] Universidad Técnica Federico Santa María. Ingeniería de Ejecución en Proyectos de Ingeniería. Fundamentos de Corrosión y Protección.

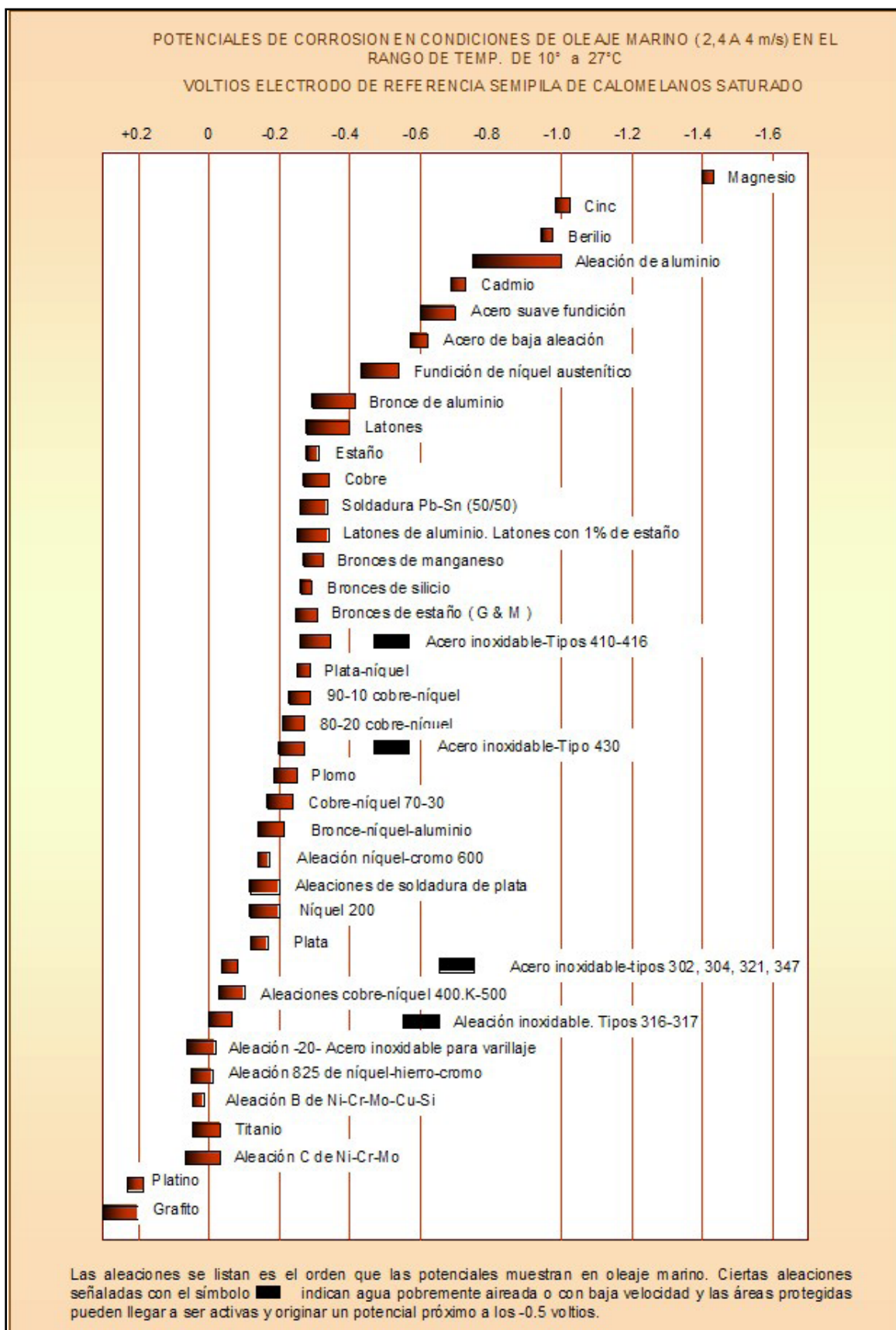


Figura 2.51. Serie galvánica para varios metales y aleaciones en medio marino.

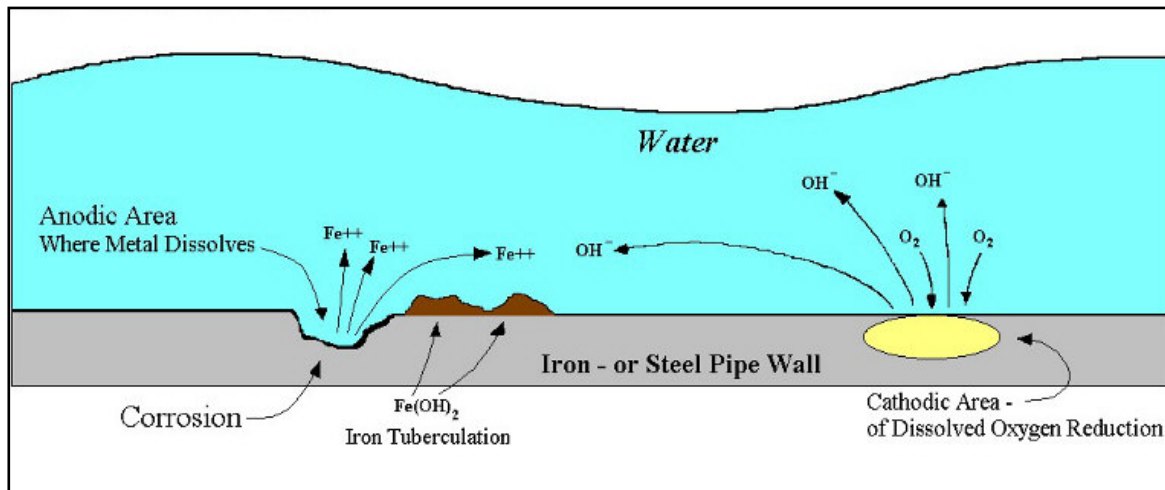


Figura 2.52. Esquema de celda de corrosión electroquímica.

MICROCELDA GALVÁNICA

Se trata de una celda de corrosión de pequeña dimensión (< 0.1 mm) originada en aleaciones multifásicas, metales con recubrimientos altamente conductores o inclusiones de óxidos, sulfuros, carbón, etc. El resultado es un ataque localizado en forma de picaduras o corrosión bajo tensión.

REACCIÓN ANÓDICA

La degradación del metal se produce como una reacción anódica. Los átomos del metal, al liberar electrones, se convierten en iones que se entran en el electrolito (figura 2.53) (figura 2.54) según la reacción:

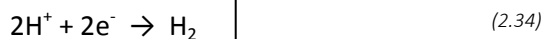


REACCIÓN CATÓDICA

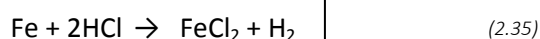
Es la reacción de reducción en la que el metal reduce su carga de valencia al consumir electrones. Usualmente se distribuye en regiones locales de la superficie del metal conocidas como cátodos locales.

Medios Ácidos

Los metales son corroídos o disueltos por medio de ácidos liberando hidrógeno (figura 2.53) según la reacción:



El hierro atacado con ácido clorhídrico es un ejemplo de formación de reducción de hidrógeno:



También se produce la reducción de oxígeno en medios ácidos atendiendo a la siguiente reacción:

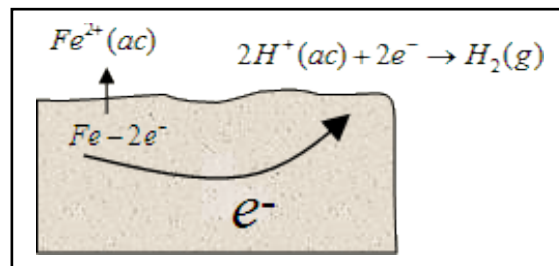
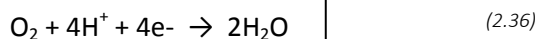
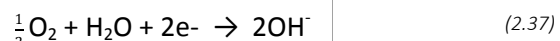


Figura 2.53. Principio de corrosión en solución ácida.

Medios Neutros o Alcalinos

El metal es corroído por soluciones salinas o alcalinas en presencia de oxígeno disuelto procedente del aire. Los electrones liberados por el ánodo son consumidos por este oxígeno transformándose en especies oxhidrilo (OH^{-}) según la reacción:



La corrosión más familiar de este tipo, es la oxidación del hierro expuesto a una atmósfera húmeda o agua (figura 2.54):

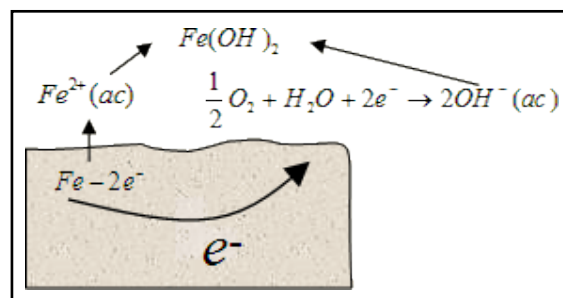
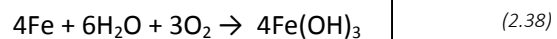


Figura 2.54. Principio de corrosión en solución alcalina.

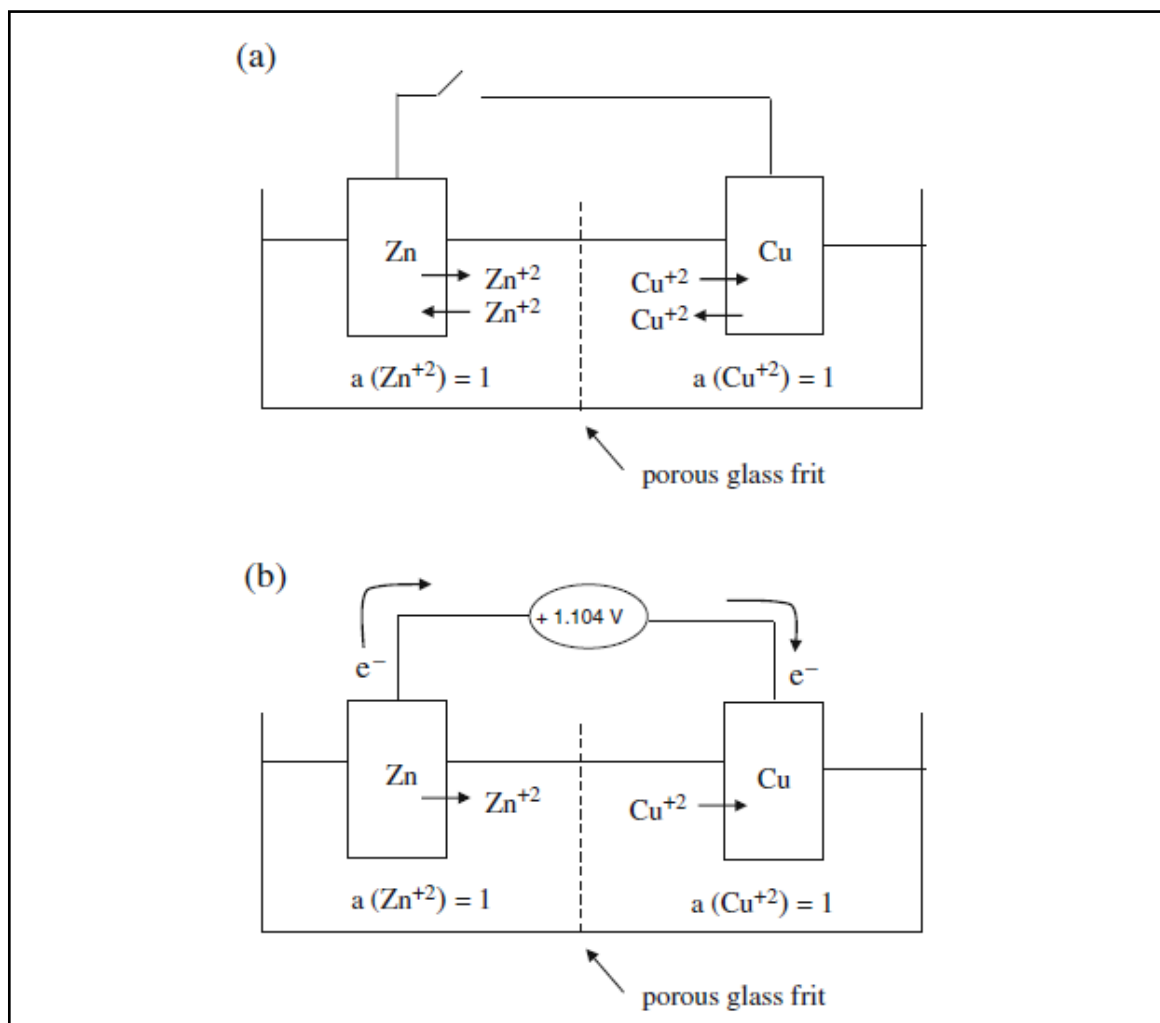
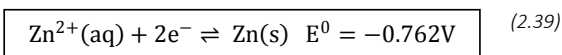


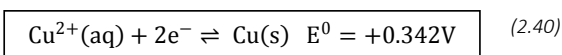
Figura 2.55. Celda electroquímica galvánica.

COMPOSICIÓN DE LA CELDA

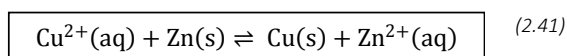
Se considera una semirreacción en equilibrio para un electrodo de zinc inmerso en disolución de iones Zn²⁺ a concentración 1 mol/L:



Por otro lado un electrodo cobre se sumerge en disolución de iones Cu²⁺ a concentración 1 mol/L, encontrándose la reacción también en equilibrio:



Al conectar ambas semirreacciones o semiceldas mediante un circuito externo se compone la celda electroquímica (figura 2.55). Intuitivamente se puede afirmar que el electrodo de zinc será el ánodo y el cobre el cátodo. La reacción química quedará:



El potencial de la celda será:

$$E_{\text{celda}}^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \quad (2.42)$$

$$E_{\text{celda}}^0 = +0.342 - (-0.762) = +1.104\text{V} \quad (2.43)$$

Como conclusión las ecuaciones para el cálculo del potencial de la celda electroquímica son:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}} \quad (2.44)$$

$$\Delta G_{\text{celda}} = -nFE_{\text{celda}} \quad (2.45)$$

2.3.4. CELDAS DE CONCENTRACIÓN DIFERENCIAL

Pila electroquímica en la que ambos electrodos son iguales a diferencia de la concentración del electrolito que es diferente en cada semicelda. Se producirá una tensión o voltaje intentando la celda alcanzar el equilibrio cuando la concentración en las dos semipilas sea igual. Existen las celdas de concentración de iones metálicos y de concentración de oxígeno.

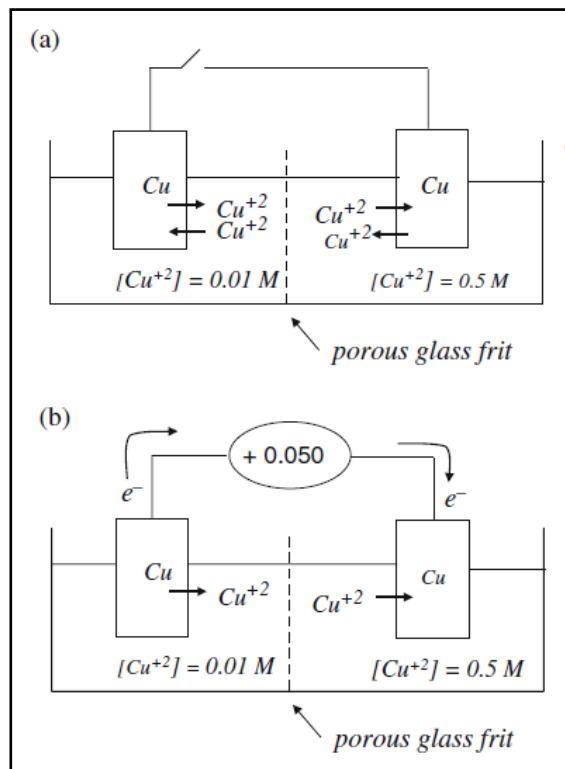


Figura 2.56. Celda de concentración iónica de cobre.

CELDA DE CONCENTRACIÓN DE IONES

En presencia de agua, una concentración elevada de iones metálicos está en contacto con las superficies del metal (cátodos), mientras que una concentración menor se sitúa cerca de hendiduras y grietas (ánodos). Se creará un potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo, sufriendo éste la corrosión por encontrarse inmerso en disolución más diluida.

Suponiendo dos electrodos iguales de cobre con los que se fabrica una celda cuyo electrolito contiene Cu^{2+} a distintas concentraciones (figura 2.56), las reacciones producidas en el ánodo y cátodo, respectivamente serán:



Aplicando la ecuación de Nernst en cada electrodo se obtiene:

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{ánodo}}]} \quad (2.48)$$

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (2.49)$$

El potencial de la pila será:

$$\Delta E^0 = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 \quad (2.50)$$

$$\Delta E = E_{\text{cátodo}}^0 - E_{\text{ánodo}}^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}_{\text{ánodo}}]}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (2.51)$$

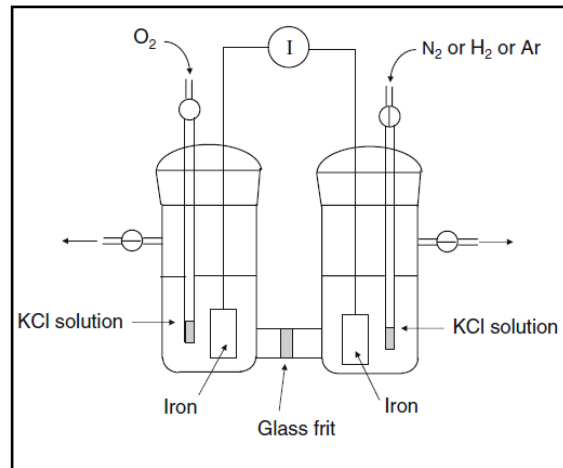
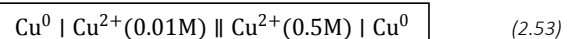


Figura 2.57. Celda de concentración de oxígeno.

Considerando $RT/F = 0.059$ a $T = 289.2$ K, el número de electrones puestos en juego de dos y E^0 de cátodo y ánodo iguales, la expresión queda:

$$\Delta E = -\frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}_{\text{ánodo}}]}{[\text{Cu}^{2+}_{\text{cátodo}}]} \quad (2.52)$$

Suponiendo una concentración del electrolito de 0.01 mol/L en el ánodo y de 0.5 mol/L en el cátodo el potencial de la celda de concentración iónica es de +0.05 V. La pila quedaría representada:



CELDA DE CONCENTRACIÓN DE OXÍGENO

El electrolito en contacto con la superficie metálica contiene oxígeno disuelto. Una celda de oxígeno se forma al existir una diferencia en la concentración de oxígeno entre dos puntos. La corrosión se producirá en el área de menor concentración de oxígeno (ánodo).

Para recrear tal experiencia se sumergen separados dos electrodos idénticos en dos compartimentos separados por una membrana porosa. En ambas partes el electrolito es idéntico, sin embargo por un lado se bombea oxígeno y por otro hidrógeno, nitrógeno o argón. Cuando los dos electrodos se conectan se observa un flujo de corriente entre el cátodo y el ánodo, siendo este último el de la parte de menor concentración de oxígeno (figura 2.57).

Para calcular la diferencia de potencial es factible usar la ecuación de Nernst para la siguiente reacción, obteniendo las expresiones en el ánodo y el cátodo respectivamente,

$$E_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}}^0 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{P(\text{O}_2)_{\text{ánodo}}} \quad (2.54)$$

$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^0 - \frac{0.059}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{P(\text{O}_2)_{\text{cátodo}}} \quad (2.55)$$

siendo $P(\text{O}_2)$ la presión de oxígeno correspondiente a cada semireacción, en las que además se supone un nivel de pH, $[\text{OH}^-]$, idéntico. Al combinar las ecuaciones (2.54) y (2.55) se obtiene:

$$E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}} = -\frac{0.059}{4} \log \frac{P(\text{O}_2)_{\text{ánodo}}}{P(\text{O}_2)_{\text{cátodo}}} \quad (2.56)$$

Si $P(\text{O}_2)_{\text{ánodo}} < P(\text{O}_2)_{\text{cátodo}}$ entonces $E_{\text{ánodo}} < E_{\text{cátodo}}$. De lo que se puede deducir que normalmente el espécimen en contacto con la menor concentración de oxígeno será corroído.

perímetro de la gota. El resultado es la formación de un anillo de óxido en el límite entre la zona anódica y catódica (figura 2.58).

2.3.5. DIAGRAMAS DE POURBAIX

La herramienta desarrollada por Marcel Pourbaix sintetiza toda la información termodinámica de la corrosión de un determinado metal. Para ello representa sobre un sistema de coordenadas el pH de la disolución, sobre el eje horizontal, y el potencial electroquímico del metal (E), sobre el eje vertical. Cada diagrama, al suponer condiciones de equilibrio químico del metal y la disolución, solamente puede representar a un único metal (figura 2.59).

La utilidad del método es la delimitación y determinación de ciertas regiones, de pH y potencial (E), dónde el metal se encuentra en condiciones de corrosión o de inmunidad. Además indica en cada área que compuestos o especies son termodinámicamente estables, según el criterio:

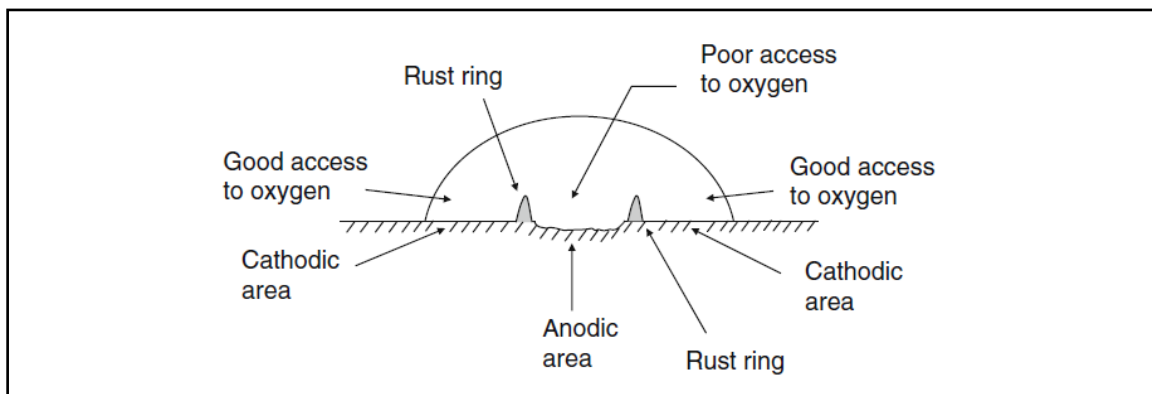


Figura 2.58. Ensayo de la gota de Evans.

Experimento de Evans

Evans llevó a cabo el experimento de la gota de agua para recrear el proceso de una celda de concentración de oxígeno. Para ello dispuso una gota de disolución diluida de NaCl sobre una superficie horizontal de metal. Usando fenolftaleína y ferricianuro comprobó que existían áreas catódicas que se coloreaban en rojo al formarse OH^- y áreas anódicas que se mostraban azules por causa de los iones Fe^+ .

Al comparar la gota con un celda de oxígeno se comprueba que el perímetro de ésta es un área catódica, por tener fácil acceso el oxígeno, mientras que el centro de la gota es una zona anódica por la falta de oxígeno. Este suceso se debe a que el ánodo central consume oxígeno, el cual necesita ser repuesto y difunde desde el exterior por el

Φ Zona corrosión: la especie estable es un ión disuelto.

Φ Zona pasividad: la especie estable es un óxido o hidróxido sólido (formará capa pasivante).

Φ Zona inmunidad: la especie estable es el propio metal en estado puro.

Según la figura 2.59, en medios ácidos el aluminio se disuelve en Al^{3+} , en medios básicos en AlO_2^- y en disoluciones neutras queda pasivado por formar una capa de Al_2O_3 . Es posible conocer en qué condiciones de pH y potencial se forman cada uno de las especies estables.

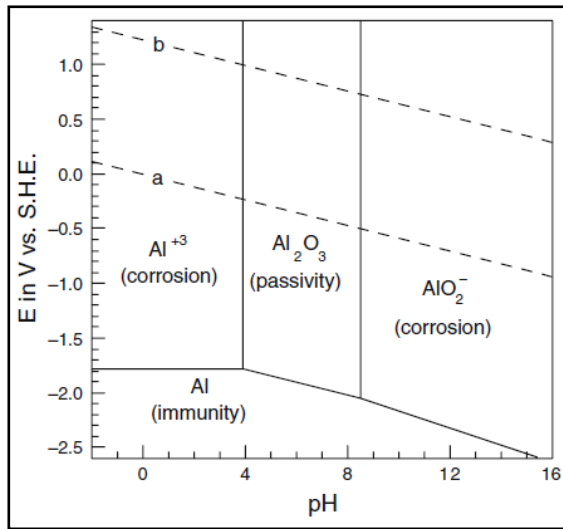
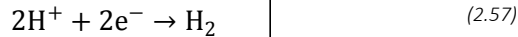


Figura 2.59. Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C.

DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL AGUA

Al ser de destacada importancia el agua en el proceso de corrosión como electrolito, se estudia en base a sus semireacciones, catódica en el hidrógeno y anódica en el oxígeno. El hidrógeno queda reducido en disolución ácida según:



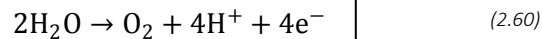
mientras que en medios básicos la reducción corresponde a:



Aplicando la ecuación de Nernst se obtiene el potencial para las expresiones (2.57) y (2.58):

$$E = 0.000 - 0.059 \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (2.59)$$

La reducción de oxígeno se produce según:



cuyo potencial electroquímico se calcula:

$$E = 1.23 - 0.059 \ln \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (2.61)$$

El resultado de conjugar potencial (E) y pH para las semirreacciones del hidrógeno y oxígeno es el diagrama de Pourbaix para el agua a 25°C (figura 2.60).

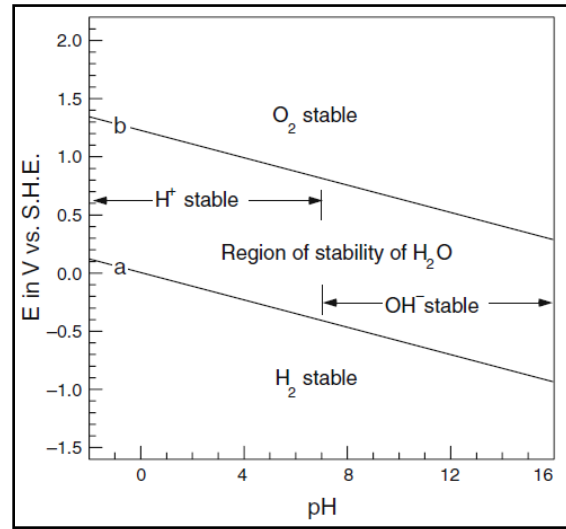
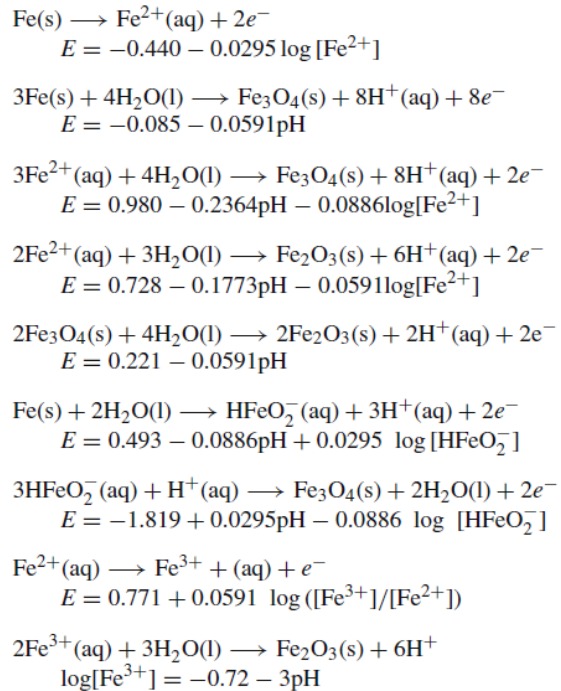


Figura 2.60. Diagrama de Pourbaix para el agua a 25°C.

DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL HIERRO

El hierro puede ser corroído en disolución ácida o neutra liberando los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . La pasividad la obtiene el metal al formar capas de los óxidos Fe_3O_4 y Fe_2O_3 . En disoluciones alcalinas la corrosión del hierro únicamente ocurre a causa del anión complejo HFeO_2^- . Estas especies son representadas en el correspondiente diagrama de Pourbaix (figura 2.61), construido a partir de las reacciones de equilibrio (tabla 2.1). Además es posible deducir los métodos más propicios para proteger el hierro de la corrosión (figura 2.62).

 Tabla 2.1. Reacciones de equilibrio y expresiones termodinámicas para el sistema Fe/H₂O.


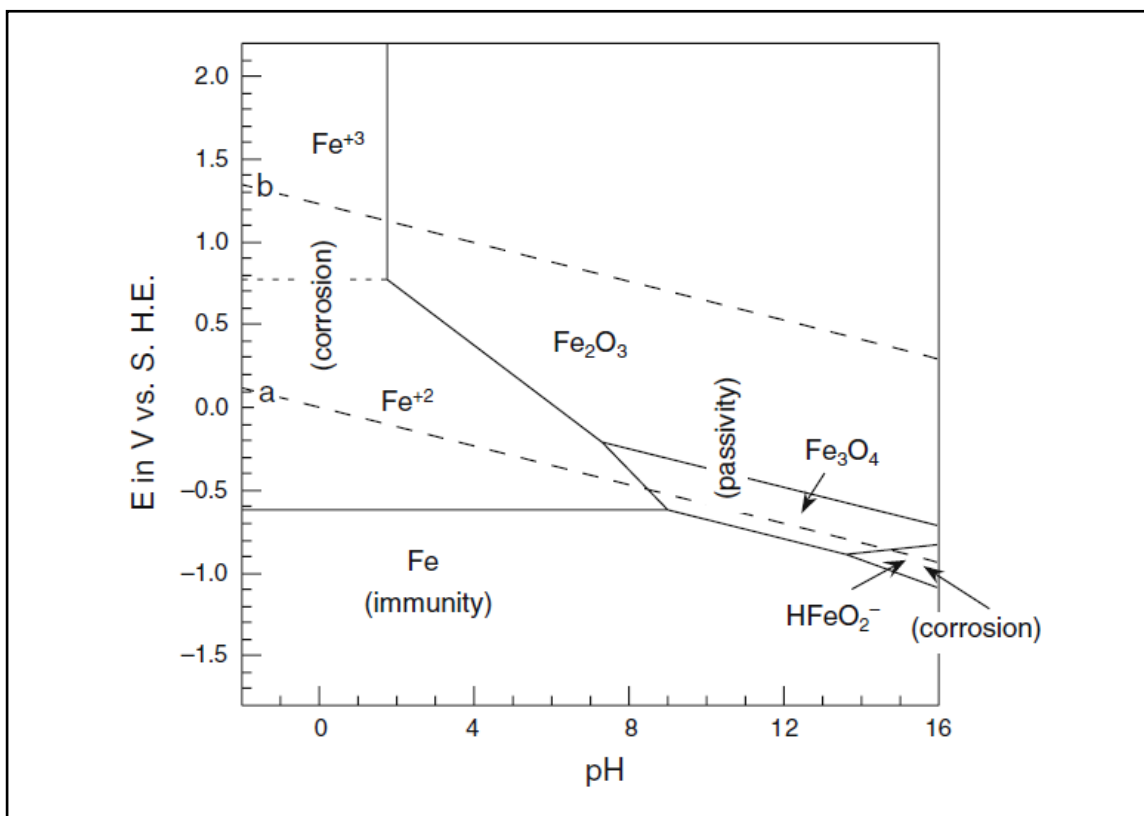


Figura 2.61. Diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C.

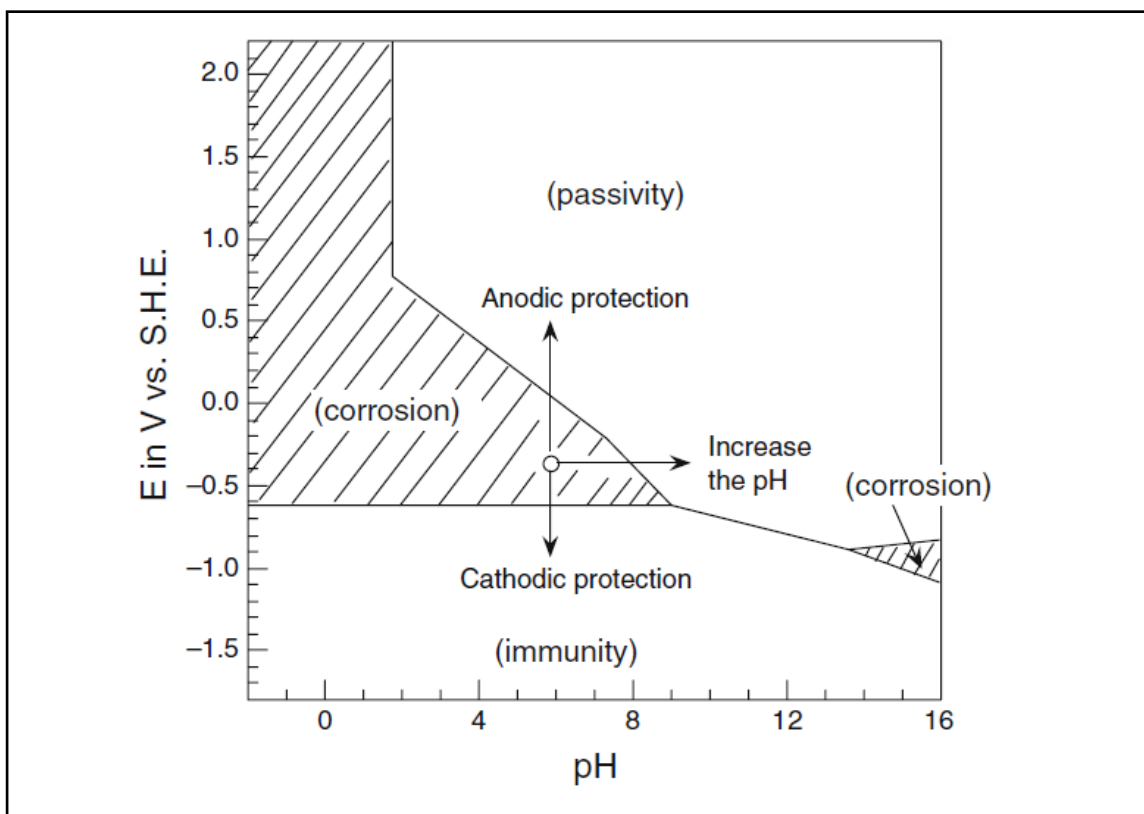


Figura 2.62. Diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro a 25°C, indicando posibles medidas de protección de la corrosión.

2.4. CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

Los fenómenos de corrosión, pese a ser espontáneos, suceden de forma lenta aunque continuada. Es necesario cuantificar el ritmo de avance o velocidad de corrosión de los metales, y en consecuencia determinar la vida útil de un elemento estructural afectado [20].

2.4.1. UNIDADES DE MEDIDA

La unidad de medida de la velocidad de corrosión no está específicamente estandarizada, realizando cierta distinción según sea por pérdida de peso, penetración o densidad de corriente (tabla 2.2).

Tabla 2.2. Unidades más comunes para medir la velocidad de corrosión.

Weight loss

g/cm² h
g/cm² day
g/m² h
g/m² day
mg/m² s
mdd (mg/dm² day)

Penetration

ipy (inches per year)
mpy (mils per year)^a
mm/year
μm/year

Corrosion current density

μA/cm²
mA/cm²
A/cm²
A/m²

^a1 mil = 0.001 in.

2.4.2. MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN

Las velocidad de corrosión de los metales puede ser cuantificada por distintos métodos clasificados inicialmente en dos grandes categorías:

Φ Ensayos acelerados realizados en el laboratorio.

Φ Ensayos de larga duración efectuados en los medios naturales.

Los métodos más utilizados, tanto en medidas de campo o de laboratorio, son:

- Φ Ensayo gravimétrico.
- Φ Resistencia eléctrica.
- Φ Métodos electroquímicos.

ENSAYO GRAVIMÉTRICO

Es una medida directa de la velocidad de corrosión (uniforme) en la que las muestras de metal, previamente pesadas, son extraídas de la solución o ambiente periódicamente para determinar la pérdida de peso por disolución del metal. Para ello es necesario eliminar los productos de la corrosión de la superficie metálica por métodos físicos o químicos/electroquímicos, caso de óxidos duros y adheridos.

La velocidad de corrosión es la pendiente de la recta representada con los datos pérdida de peso (g/cm²) vs horas de inmersión (h) (figura 2.63). El cociente de la pérdida de peso y la densidad del material referencia el dato a mm de espesor, por unidad temporal, usualmente el periodo anual, (mm/año).

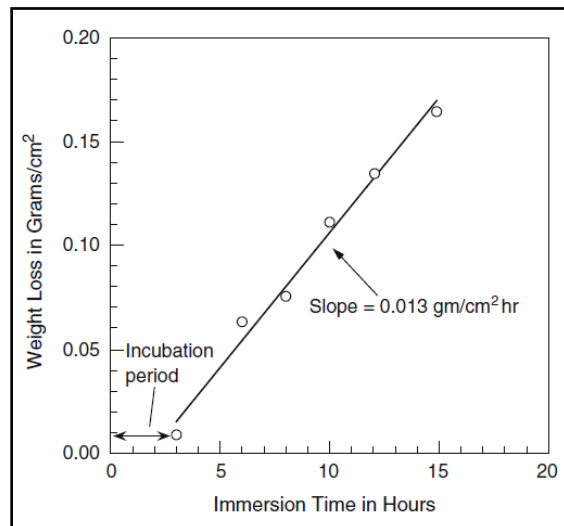


Figura 2.63. Pérdida de peso vs tiempo inmersión para una aleación de aluminio en disolución HCl 0.5M.

RESISTENCIA ELÉCTRICA

Método basado en la variación de resistencia eléctrica de la pieza metálica debido a una merma de su sección transversal por efecto de la corrosión. La resistencia eléctrica de una barra metálica se determina según:

$$R = \rho l/A \quad (2.62)$$

ρ : resistividad del metal.

l : longitud del alambre.

A : área de la barra.

La metodología consiste en exponer las piezas al ambiente a estudiar y tomar medidas periódicas de la resistencia. Éstas se traducen a velocidad de corrosión por asociación a pérdida de peso del metal entre medidas consecutivas.

Esta técnica puede llevarse a cabo en periodos cortos de tiempo, pudiendo detectarse velocidades de corrosión bajas. El inconveniente es la posible lectura engañosa de valores bajos al poseer algunos productos de corrosión una conductividad similar a la del metal.

MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Los métodos electroquímicos salvan las deficiencias de otros métodos estudiados en cuanto a la capacidad de determinar el mecanismo de corrosión subyacente. Además es posible monitorizar el proceso de corrosión e incluso mitigarlo.

2.4.3. POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Se trata de la variación voltaica de una celda electroquímica como consecuencia de las alteraciones que su propio funcionamiento provoca en sus partes, los electrodos y el electrolito. La reducción de voltaje del elemento conlleva un aumento de la resistencia interna del mismo [36].

El concepto de polarización responde a la aparición de dos o más zonas características diferenciables llamadas polos. El fenómeno es transitorio, ya que al interrumpir la circulación de corriente la celda se recupera parcial y espontáneamente al cabo de cierto tiempo. Existen tres tipos de polarización:

- Φ Polarización de activación.
- Φ Polarización por concentración
- Φ Polarización óhmica.

La magnitud de la polarización se define como “sobretensión” η :

$$\eta = E - E_0 \quad (2.63)$$

E : potencial de electrodo bajo la influencia cierta corriente.

E_0 : potencial de electrodo a corriente cero o potencial a circuito abierto (OCP).

POLARIZACIÓN CATÓDICA

El desplazamiento del potencial en la *polarización catódica* es de carácter negativo, por lo que el electrodo será más catódico (figura 2.64).

La reducción de protones llevada a cabo en la superficie metálica produce hidrógeno según:



Los electrones necesarios para la reacción son suministrados rápidamente por el electrodo metálico (figura 2.65). Esta concentración de carga negativa en la superficie del metal se traduce en un desplazamiento negativo del potencial (E) debido a la *polarización por activación*.

Si en lugar del proceso anterior se produce una adhesión de átomos de hidrógeno a la superficie del metal y los protones no son capaces difundir en la doble capa eléctrica, los electrones no consumidos circulan a gran velocidad por la

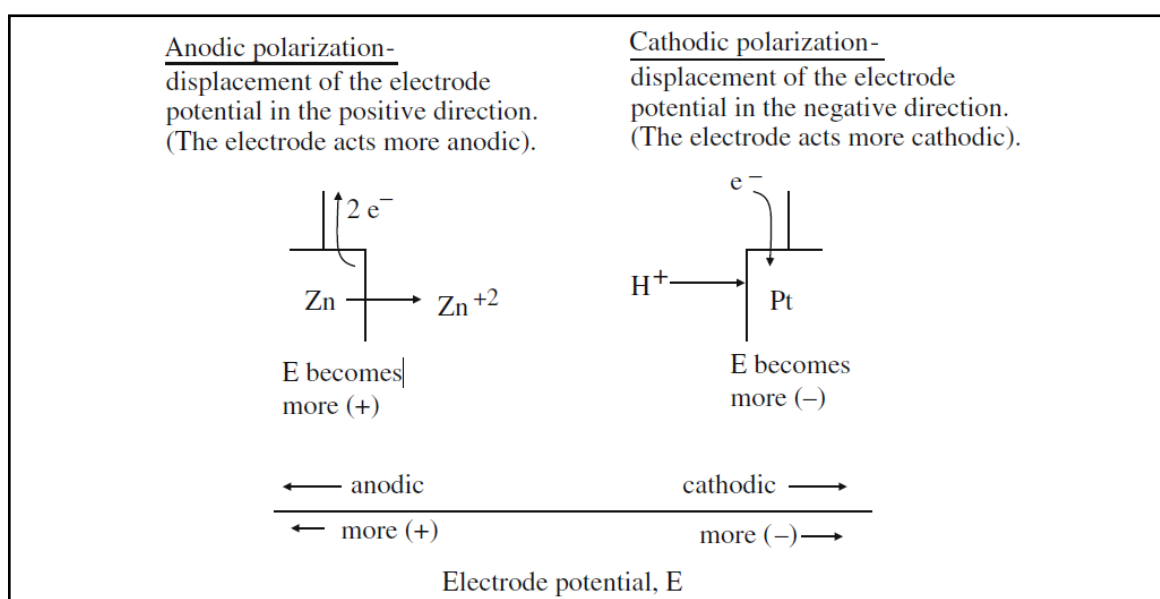


Figura 2.64. Representación esquemática del proceso de polarización anódica y catódica.

[36] Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 5 abril 2013]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Polarización_electroquímica>.

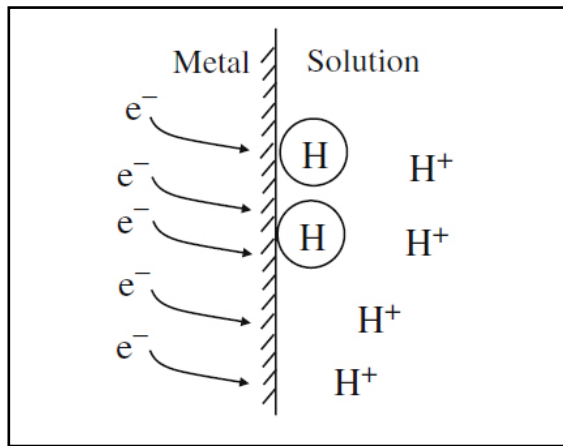


Figura 2.65. Representación esquemática de la polarización por activación del cátodo.

superficie metálica (figura 2.66). De nuevo se observa una acumulación de carga negativa en la parte metálica de la interfase metal-disolución, lo que conlleva un desplazamiento negativo del potencial por *polarización por concentración*.

POLARIZACIÓN ANÓDICA

En la *polarización anódica* el potencial se desplaza positivamente, por tanto la cualidad anódica del electrodo va en aumento (figura 2.64).

Considerando la reacción anódica de oxidación del hierro:



En la matriz metálica los electrones son liberados a mayor velocidad que los iones Fe^{2+} (figura 2.67), dejando una concentración mayor de iones (+) que de electrones (-). El resultado es la variación positiva del potencial E del electrodo debido a la *polarización por activación*.

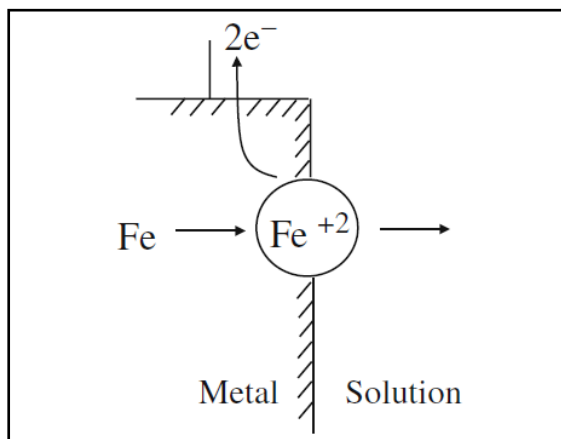


Figura 2.66. Representación esquemática de la polarización por activación del ánodo.

Sin embargo, considerando que la difusión de los iones Fe^{2+} fuera de la interfase se produce a

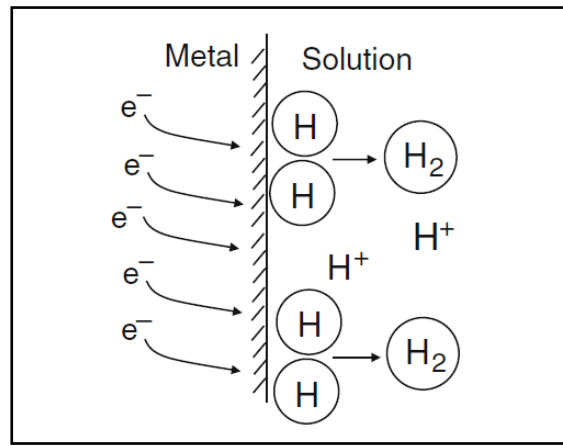


Figura 2.67. Representación esquemática de la polarización por concentración del cátodo.

baja velocidad, quedan estos concentrados en la superficie metálica (figura 2.68). De nuevo el potencial aumenta positivamente, pero por *polarización de concentración*.

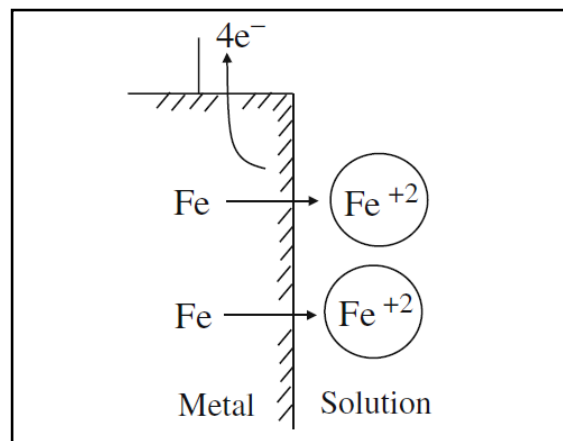


Figura 2.68. Representación esquemática de la polarización por concentración del ánodo.

POLARIZACIÓN ÓHMICA

La polarización óhmica se puede producir por la resistencia que ofrece la disolución entre el electrodo metálico y el electrodo de referencia. Este fenómeno es apreciable para electrolitos poco conductores, lo cual se corrige usando un tubo capilar tipo Luggin-Haber.

La caída óhmica (IR) también puede ser causada por la existencia de cierta capa superficial en el metal (óxidos, hidróxidos, sales, etc.), por lo que el potencial del electrodo hará referencia al circuito electroquímico: metal/capa/disolución.

POLARIZACIÓN POR ACTIVACIÓN

Las reacciones electroquímicas en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito se conoce como control por activación y el sobrepotencial correspondiente como sobrepotencial de activación, η_a .

Teoría de la velocidad de reacción absoluta

De acuerdo con la teoría de la velocidad de reacción absoluta [37] la reacción de las especies evoluciona como una reacción coordinada, en la que los reactivos precisan de una fase intermedia de transición para formar los productos. En esta etapa se forman complejos activos, para lo cual es necesario vencer cierta energía libre de activación (G_0^\ddagger) (figura 2.69). La expresión general de la reacción es:

de Z y de reducción de Z^{n+} son iguales (figura 2.70).

$$|\bar{i}_Z| = \bar{i}_Z = i_0 \tag{2.69}$$

De esta premisa se obtiene la ecuación:

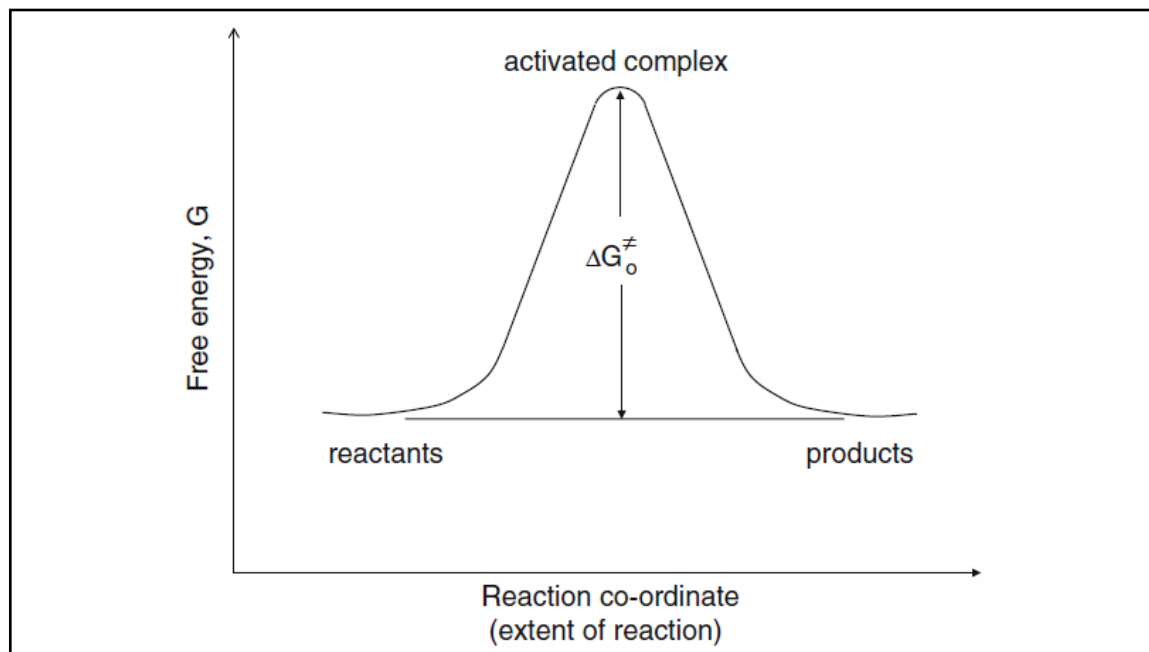
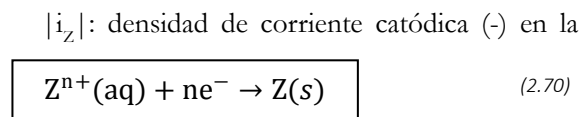
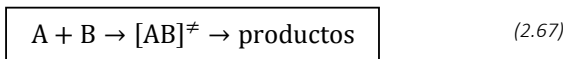


Figura 2.69. Diagrama de energía libre de activación para reacción química.



$[AB]^\ddagger$: complejo activo formado.

La velocidad de reacción dependerá de la concentración de complejos activos y de la velocidad de éstos para superar la energía libre de activación. La constante de velocidad de reacción se expresa:

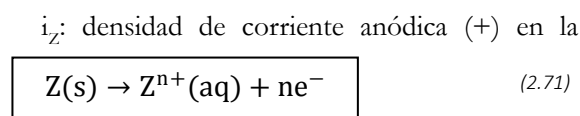
$$\text{cte. velocidad reacción} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \tag{2.68}$$

Por tanto a mayor energía de activación menor será la constante de velocidad (y menor la velocidad de reacción).

Cinética de electrodo para metales no corrosivos

Para una sustancia Z en equilibrio con sus iones Z^{n+} se observa que las velocidades de oxidación

reacción de reducción:



reacción de oxidación:

i_0 : velocidad de reacción en ambas direcciones para el potencial de circuito abierto (E_0), denominada densidad de corriente de intercambio.

A potencial de circuito abierto (E_0) la velocidad neta de la reacción es cero, ya que la catódica y

$$|\bar{i}_{net}^{\rightarrow}| = |\bar{i}_Z^{\rightarrow}| - \bar{i}_Z = 0 \tag{2.72}$$

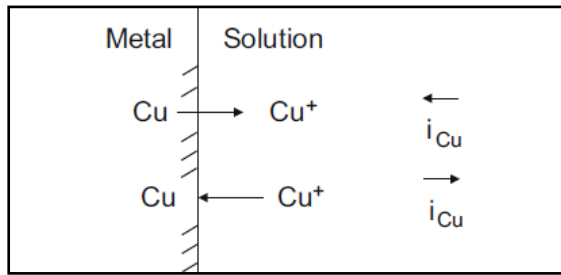
$$\bar{i}_{net}^{\leftarrow} = \bar{i}_Z - |\bar{i}_Z^{\leftarrow}| = 0 \tag{2.73}$$

anódica, respectivamente, también lo son:

Aunque es posible medir E_0 a circuito abierto, no se puede cuantificar directamente i_0 . Para ello es necesario perturbar el equilibrio del sistema.

Si para una reacción de oxidación, E_0 varía a E , la i_0 cambiará a i en función de si la energía libre de

[37] Glasstone S., Laidler K. J. y Eyring H. *The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena.* New York: McGraw-Hill, 1941. 611 p.


 Figura 2.70. Equilibrio entre Cu (s) y sus iones Cu²⁺.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - \alpha n F (E - E_0) \quad (2.74)$$

activación aumenta o disminuye:

ΔG_0^\ddagger : energía libre de intercambio a E_0 .

α : parámetro adimensional (0-1. 0.5).

$$\text{ctte. velocidad reacción} = \frac{kT}{h} e^{-[\Delta G_0^\ddagger - \alpha n F (E - E_0)]/RT} \quad (2.75)$$

$$\text{ctte. velocidad reacción} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \times e^{\alpha n F (E - E_0)/RT} \quad (2.76)$$

Sustituyendo la ecuación (2.74) en (2.68) se obtiene:

$$I = (\text{ctte. vel. reacción}) C_{\text{surf}} n F A \quad (2.77)$$

Por otro lado, la intensidad i que atraviesa la superficie de un electrodo es:

C_{surf} : concentración de reactivo en la superficie.

A : área de la superficie metálica.

Suponiendo $i=I/A$ al combinar las expresiones

$$\bar{i}_Z = \frac{I}{A} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \times e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} C_Z^{\text{surf}} n F \quad (2.78)$$

(2.77) y (2.76) se obtiene para la densidad de corriente anódica:

Cuando $E=E_0$, $i_Z=i_0$, resultando la ecuación

$$i_0 = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}} \times C_Z^{\text{surf}} n F \quad (2.79)$$

anterior:

Sustituyendo la expresión (2.79) en (2.78) se

$$\bar{i}_Z = i_0 e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} \quad (2.80)$$

obtiene:

Si se considera la reacción en el camino inverso (de reducción) la velocidad sería:

$$|\bar{i}_Z^-| = i_0 e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}} \quad (2.81)$$

La reacción anódica quedaría:

$$\bar{i}_{\text{net}} = \bar{i}_Z - |\bar{i}_Z^-| \quad (2.82)$$

$$\bar{i}_{\text{net}} = i_0 \left[e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}} \right] \quad (2.83)$$

La expresión (2.83) es conocida como ecuación de Butler-Volmer, la cual muestra claramente la dependencia de la velocidad de una reacción electroquímica del potencial E .

Análogamente a la ecuación de velocidad de reacción anódica se obtiene la expresión para la velocidad de reacción catódica:

$$|\bar{i}_{\text{net}}^-| = i_0 \left[e^{\frac{-(1-\alpha)nF(E-E_0)}{RT}} - e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} \right] \quad (2.84)$$

Curvas de polarización

El logaritmo del valor absoluto de la intensidad de corriente, $\log |i|$, se representa vs la sobretensión $(E-E_0)$ o el potencial (E). De este modo ambas corrientes, catódica y anódica, son de signo positivo (figura 2.71).

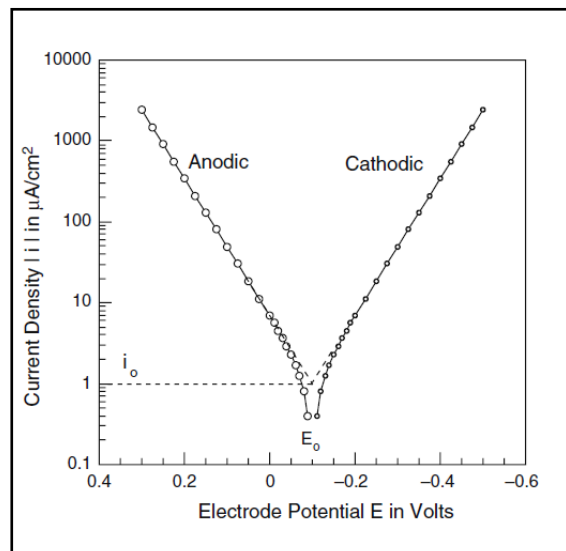


Figura 2.71. Representación de la ecuación Butler-Volmer para los siguientes parámetros cinéticos: $E_0 = -0.100$ V vs. SHE, $i_0 = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $ba = +0.100$ V/decada, y $bc = -0.100$ V/decada.

Método de Tafel

En la representación de la ecuación de Butler-Volmer se observan tramos rectos en ambas ramas, anódica y catódica, cuando la sobretensión se aleja del potencial a circuito abierto (E_0), debido a la despreciable influencia de la velocidad de semireacción contraria [38]. Como muestra la *figura 2.71*, la forma de determinar experimentalmente i_0 es extrapolando ambas rectas hacia E_0 . Al omitir la influencia de la semireacción contraria la ecuación (2.83) para la reacción anódica sería:

$$\overleftarrow{i}_{\text{net}} = i_0 e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} \quad (2.85)$$

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha n F (E - E_0)}{RT}} \quad (2.86)$$

Al aplicar logaritmos en (2.86):

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha n F}{2303 RT} (E - E_0) \quad (2.87)$$

Extrapolando $E = E_0$ se obtiene $i = i_0$, por lo que (2.87) puede ser reescrita como:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i}{i_0} \quad (2.88)$$

η_a : sobretensión anódica.

b_a : pendiente anódica de Tafel (+), definida por:

$$b_a = \frac{dE}{d \log i} = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad (2.89)$$

La ecuación (2.88) puede ser expresada también:

$$\eta_a = a + b_a \log i \quad (2.90)$$

dónde a es una constante definida por:

$$a = -\frac{2.303 RT}{\alpha n F} \log i_0 \quad (2.91)$$

Para la rama catódica, siguiendo el mismo razonamiento, las ecuaciones derivadas de (2.88) (2.90) serían:

$$\eta_c = b_c \log \frac{i}{i_0} \quad (2.92)$$

$$\eta_c = a' + b_c \log i \quad (2.93)$$

[38] Genescá, J. *Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM.*

η_c : sobretensión catódica.

b_c : pendiente catódica de Tafel (-), definida por:

$$b_c = \frac{dE}{d \log |i|} = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha) n F} \quad (2.94)$$

$$a' = -\frac{2.303 RT}{(1 - \alpha) n F} \log i_0 \quad (2.95)$$

Experimentalmente, cuando se obtiene una curva de polarización, la extrapolación de la recta que aparece en el dominio Tafeliano al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la densidad de corriente de intercambio, i_0 .

Potencial mixto y extrapolación de Tafel

La condición de potenciales de electrodo reversibles, en los que el metal está en equilibrio con cierta concentración en disolución de sus propios iones, no suele darse habitualmente, ya que:

Φ La disolución no contiene inicialmente iones del metal.

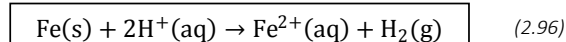
Φ La disolución contiene iones extraños (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Φ La disolución posee cationes de otros metales distintos al que se corroe.

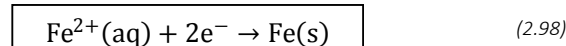
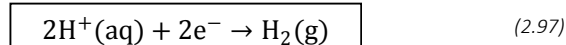
Φ La disolución del metal es continua e irreversible.

El potencial en las condiciones de corrosión continua e irreversible se denomina potencial de corrosión (E_{corr}). Éste no tiene relación con el potencial estandar E^0 de las semiceldas de reacción usado en la ecuación de Nernst, sino es un valor situado entre los potenciales de ambas semireacciones, por lo que se denomina potencial mixto.

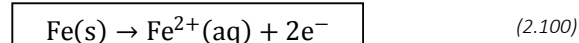
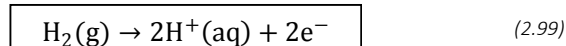
Suponiendo un electrodo de trabajo de acero en una celda electroquímica en disolución ácida (*figura 2.72*):



dónde las semireacciones de reducción serían:



siendo las de oxidación:



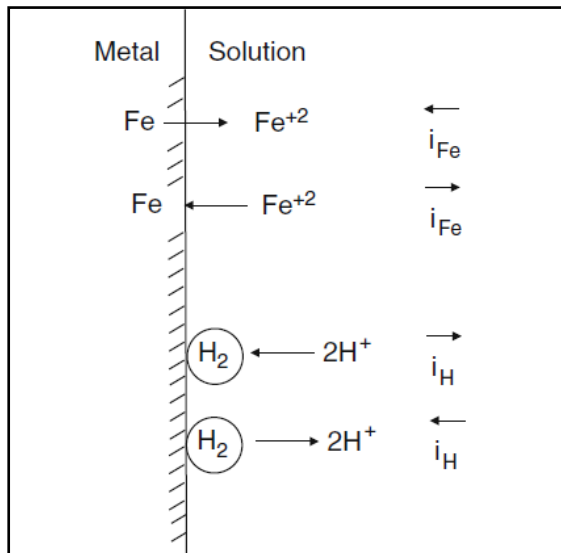


Figura 2.72. Procesos ocurridos en electrodo de hierro inmerso en solución ácida. Representación de los vectores de corriente eléctrica.

En condiciones de equilibrio la velocidad de reacción anódica es igual a la catódica. Para la disolución del hierro en un medio ácido (figura 2.72):

$$|\vec{i}_H| + |\vec{i}_{Fe}| = \vec{i}_H + \vec{i}_{Fe} \quad (2.101)$$

Para definir la intensidad de corrosión la ecuación (2.101) deriva a:

$$\underbrace{\vec{i}_{Fe} - |\vec{i}_{Fe}|}_{\text{vel. neta disol. Fe}} = \underbrace{|\vec{i}_H| - \vec{i}_H}_{\text{vel. neta evoluc. hidróg.}} = i_{corr} \quad (2.102)$$

En la dirección anódica la ecuación de Tafel queda:

$$\eta_a = b_a \log \frac{\vec{i}_H + \vec{i}_{Fe}}{i_{corr}} \quad (2.103)$$

dónde ($\vec{i}_H + \vec{i}_{Fe}$) es el total de intensidad corriente anódica. Para cualquier potencial la densidad de corriente anódica neta es:

$$\vec{i}_{net} = (\vec{i}_H + \vec{i}_{Fe}) - (|\vec{i}_H| + |\vec{i}_{Fe}|) \quad (2.104)$$

Sustituyendo la ecuación (2.104) en (2.103) se obtiene:

$$\eta_a = b_a \log \frac{\vec{i}_{net} + (|\vec{i}_H| + |\vec{i}_{Fe}|)}{i_{corr}} \quad (2.105)$$

Como la influencia de la corriente catódica es despreciable para sobretensiones suficientes:

$$\eta_a = b_a \log \frac{\vec{i}_{net}}{i_{corr}} \quad (2.106)$$

$$\eta_a = b_a \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (2.107)$$

Para la rama catódica la ecuación análoga a (2.107) es:

$$\eta_b = b_b \log \frac{i}{i_{corr}} \quad (2.108)$$

Suponiendo $i=i_{corr}$ cuando $\eta=0$, las líneas anódicas y catódicas de Tafel se podrán extrapolar para obtener i_{corr} a partir de E_{corr} .

Teniendo en cuenta la teoría del potencial mixto, la ecuación Butler-Volmer se puede reescribir para metales en corrosión como:

$$\vec{i}_{net} = i_{corr} \left[e^{\frac{\alpha n F (E - E_{corr})}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F (E - E_{corr})}{RT}} \right] \quad (2.109)$$

POLARIZACIÓN POR CONCENTRACIÓN O DIFUSIÓN

Es el segundo método de polarización más importante, en el cual el electrodo es polarizado por los cambios de concentración en la superficie metálica. A ésta llega el oxígeno disuelto atravesando la capa de difusión, produciéndose la reacción catódica de reducción del elemento.

En los procesos anódicos, la polarización se debe a la lenta velocidad de difusión fuera de la superficie metálica que se observa en los cationes metálicos liberados.

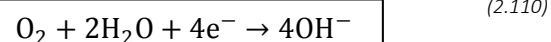
El efecto de este fenómeno puede verse reducido al aplicar cierta agitación en la solución.

Influencia en curvas de polarización

El efecto de la polarización por concentración suele apreciarse en los extremos de las ramas anódicas y catódicas de los diagramas de densidad de corriente vs potencial (figura 2.73). Las causas son la polarización anódica y catódica por concentración descritas al principio de este capítulo.

Concentración cerca de la superficie del electrodo

La concentración de oxígeno cerca de la superficie metálica decrecerá al producirse la reacción (figura 2.74):



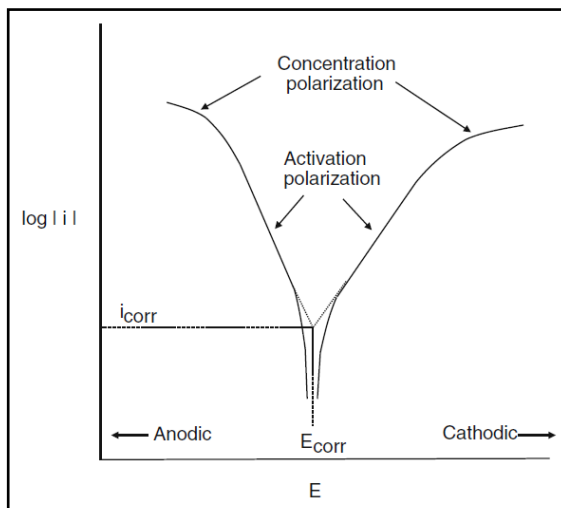


Figura 2.73. Representación esquemática de las zonas de polarización por concentración y activación en las curvas de polarización anódica y catódica.

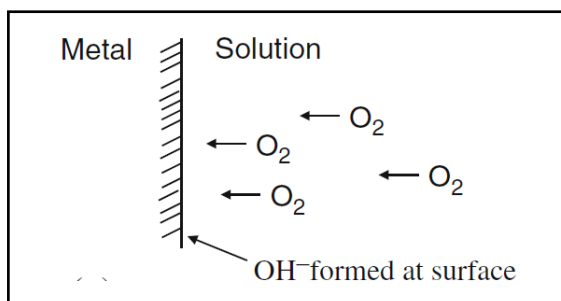


Figura 2.74. Reducción de O₂ y producción de OH⁻ cerca de la superficie metálica.

Velocidad de difusión

La velocidad de difusión es el parámetro que determina la persistencia o no de reactivos y productos que afectarán al trazado de las curvas de polarización. La ley de Fick aplicada a densidad de corriente determina:

$$|i| = nFD \frac{C - C_{surf}}{\delta} \tag{2.111}$$

C: concentración de la especie en el electrolito.

C_{surf}: concentración cerca de la superficie.

D: coeficiente de difusión.

δ: espesor de la capa de difusión.

La velocidad límite se determina en la zona catódica, suponiendo que el 100% de oxidante se reduce, por lo que, para C_{surf}=0:

$$|i_L| = \frac{nFDC}{\delta} \tag{2.112}$$

Relación densidad de corriente-potencial

La sobretensión debido a la polarización por concentración se define por:

$$\eta_{conc} = -\frac{2.303RT}{4F} \log \left(1 - \frac{|i|}{|i_L|} \right) \tag{2.113}$$

Factores influyentes sobre i_L

Concentración de O₂:

De la ecuación (2.112) se deduce que al incrementar la concentración de oxígeno aumenta la densidad de corriente límite (figura 2.75).

Velocidad de flujo de la disolución:

Un aumento de la velocidad de disolución facilita la liberación de los reactivos de la capa de difusión, disminuyendo el espesor de ésta. Un detrimento del grosor de esta capa es proporcional al aumento de i_L, tal y como se observa en la expresión (2.112) (figura 2.75).

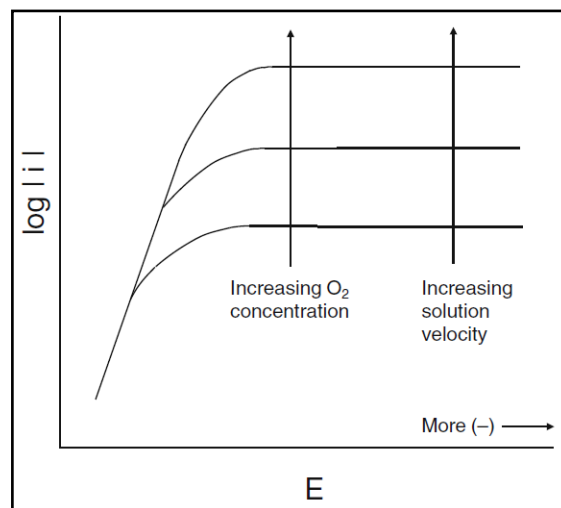


Figura 2.75. Diagrama esquemático donde se muestra la consecuencia directa de incremento de i_L al aumentar la concentración de O₂ y la velocidad de flujo de la disolución.

Temperatura:

El coeficiente de difusión, D, crece al aumentar la temperatura. Sin embargo, al mismo tiempo disminuye la concentración de O₂. Para un sistema cerrado se puede afirmar que la velocidad de corrosión aumentará proporcionalmente a la temperatura, mientras que en un sistema abierto también lo hará hasta alcanzar aproximadamente 80°C (figura 2.76).

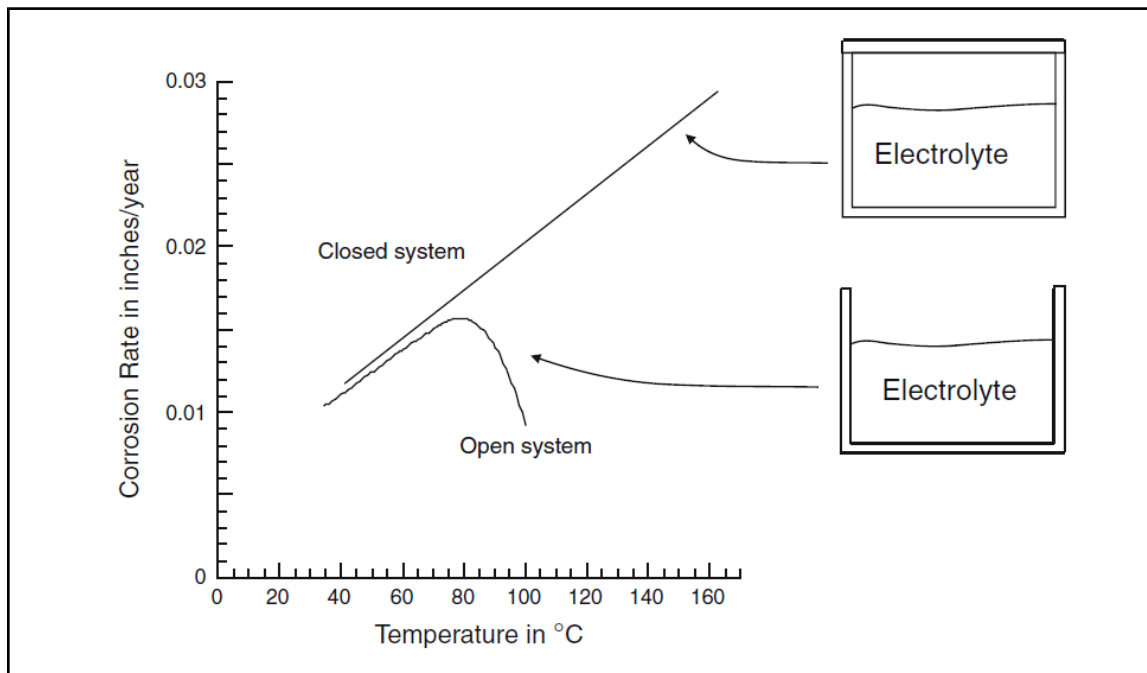


Figura 2.76. Diagrama esquemático del efecto del incremento de temperatura sobre la velocidad de corrosión de un metal inmerso en disolución formando un sistema abierto y cerrado.

2.5. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

El fundamento de las técnicas electroquímicas se basa en aplicar una señal eléctrica al sistema a estudiar y analizar la respuesta eléctrica generada. Para ello la instrumentación utilizada en laboratorio es el potencióstato, capaz de generar tanto corriente continua como corriente alterna. De este modo es posible realizar diversos estudios simultáneos sobre el material; determinación del potencial de corrosión, análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, análisis de corrosión localizada, etc.

Estas técnicas permiten determinar parámetros relevantes, como la velocidad de corrosión, el potencial de protección o la resistencia de polarización, estudiando así el comportamiento frente a la corrosión de cierto metal en un determinado electrolito. Además, es importante analizar si su resistencia frente a la corrosión mejora generando recubrimientos, variando el pH del electrolito o cualquier otro parámetro.

Cabe diferenciar por un lado los métodos potencióstáticos, que inducen la perturbación del potencial, y por otro los galvanostáticos, en este caso es la intensidad de corriente aplicada.

2.5.1. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

La clasificación de las técnicas electroquímicas está relacionada con las cuatro principales variables que definen las reacciones:

Φ I: intensidad que circula por el electrodo de trabajo.

Φ E: potencial adquirido por dicho electrodo.

Φ C: concentración de la especie electroactiva en disolución.

Según el régimen de la señal eléctrica empleada existen cuatro tipos diferentes de técnicas electroquímicas:

— T.E en EQUILIBRIO en las cuales no fluye corriente ($I=0$). *Ejemplo en corrosión: determinación del OCP (potencial de equilibrio).*

— T.E de TRANSICIÓN o dinámicas. Se estudia la respuesta del sistema al desplazarlo de la situación de equilibrio aplicando una perturbación eléctrica al electrodo de trabajo, para producir una transferencia de carga en la interfase electrodo-disolución. Si la perturbación se obtiene al aplicar un potencial la técnica será de *potencial controlado*. Si se induce a través de una corriente se tratará de una técnica de *corriente controlada*. *Ejemplo en corrosión: técnica Rp (Resistencia a la Polarización).*

— T.E. ESTACIONARIAS. Permiten obtener relaciones corriente-potencial independiente de la variable tiempo.

— T.E PERIÓDICAS. Se aplica una corriente o potencial variable en el tiempo a cierta frecuencia, obteniéndose la respuesta del potencial o corriente de forma periódica. *Ejemplo en corrosión: técnica de Pulsos y Espectroscopía de Impedancia.*

2.5.2. CELDA ELECTROLÍTICA

Para recrear el proceso de corrosión en laboratorio es usada la celda electrolítica, en la que la corriente o el potencial aplicado hace que se produzcan reacciones no espontáneas $\Delta G > 0$. Es decir se convierte energía eléctrica en energía química.

La celda es un recipiente de vidrio cerrado con tres bocas y doble pared para la termostatación. Las medidas se realizan en presencia de oxígeno para recrear el proceso real de corrosión. Los elementos introducidos en la célula son el electrodo de referencia (RE), el de trabajo (WE) y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE) (figura 2.77).

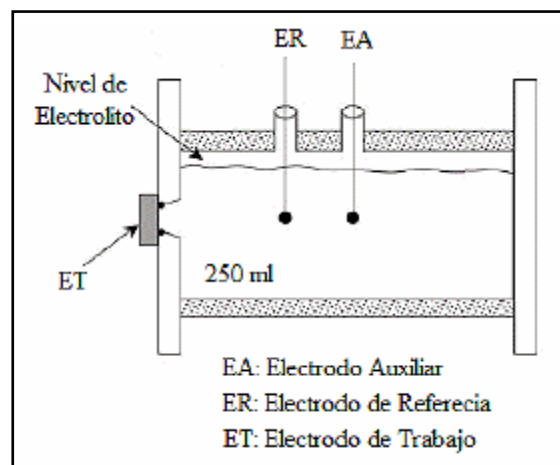
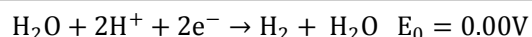
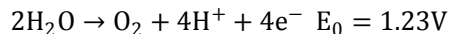


Figura 2.77. Esquema de posible celda para ensayos de corrosión estática.

El WE expone cierta área metálica poli o monocristalina, donde se producen las reacciones de oxidación/reducción. Este electrodo se considera "activo", ya que se disuelve al producirse la reacción. Los electrones aquí liberados, conducidos por un circuito exterior y por los iones del electrolito, son consumidos en el CE, teniendo lugar normalmente la reducción u oxidación del agua:



(2.114)



(2.115)

El área del contraelectrodo tiene que ser mayor que la del electrodo de trabajo para evitar polarizaciones.

El electrodo de referencia, normalmente de calomelanos, es necesario para determinar la diferencia de potencial de la interfase WE/disolución de forma relativa, ya que no se puede determinar el valor absoluto. El RE es una interfase no polarizable y la intensidad que pasa por él es del orden de 10^{-9} A para que su potencial permanezca constante.

2.5.3. ACTIVACIÓN Y CÁLCULO DE ÁREA REAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Antes de la medida electroquímica es preciso que la superficie del electrodo de trabajo se encuentre limpia de impurezas. Además el área real de esta superficie suele ser mayor que el área geométrica. De su cociente se obtiene el factor de rugosidad:

$$R = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{geom}}}$$

(2.116)

En los métodos considerados en este capítulo el área del electrodo (A) es suficientemente pequeña y el volumen (V) de la disolución suficientemente grande para no tener en cuenta este factor de rugosidad.

2.5.4. CRONOAMPEROMETRÍA

La señal de excitación se genera por aplicación de un salto de potencial al electrodo de trabajo en régimen de reposo (figura 2.78). La respuesta es la intensidad de corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo en función del tiempo (figura 2.78).

El sistema experimental empleado consta de un generador de señales, un potencióstato que impone dicho potencial al electrodo de trabajo, la célula electroquímica y un dispositivo que registre la respuesta ($V/R=I$ vs t).

La velocidad del proceso está controlada por difusión según la ley de Fick. Se observa que la pendiente del perfil de concentración en la superficie ($\Delta C/\Delta x$) disminuye con el tiempo y lo mismo ocurre con la corriente, tiendiendo a cero a medida que aumenta el tiempo:

$$I(t) = nFC_0^b \frac{D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}}$$

(2.117)

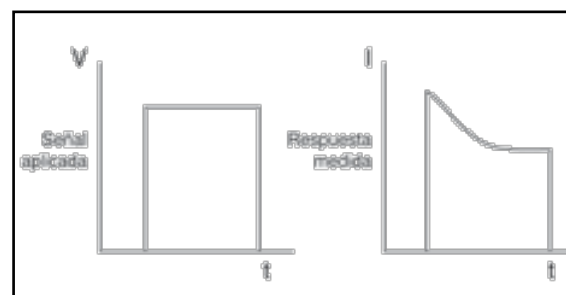


Figura 2.78. Esquemas de cronoamperometría de impulso sencillo.

2.5.5. CRONOCULOMBIMETRÍA

La corriente de excitación aplicada al electrodo es integrada con el tiempo, de forma que la respuesta monitorizada es la carga Q vs $t^{1/2}$ (figura 2.79). La carga total puede descomponerse según:

$$Q_T = Q_d + Q_{dl} + Q_{ads} \quad (2.118)$$

Q_d : carga de difusión.

Q_{dl} : carga de la doble capa.

Q_{ads} : carga de adsorción.

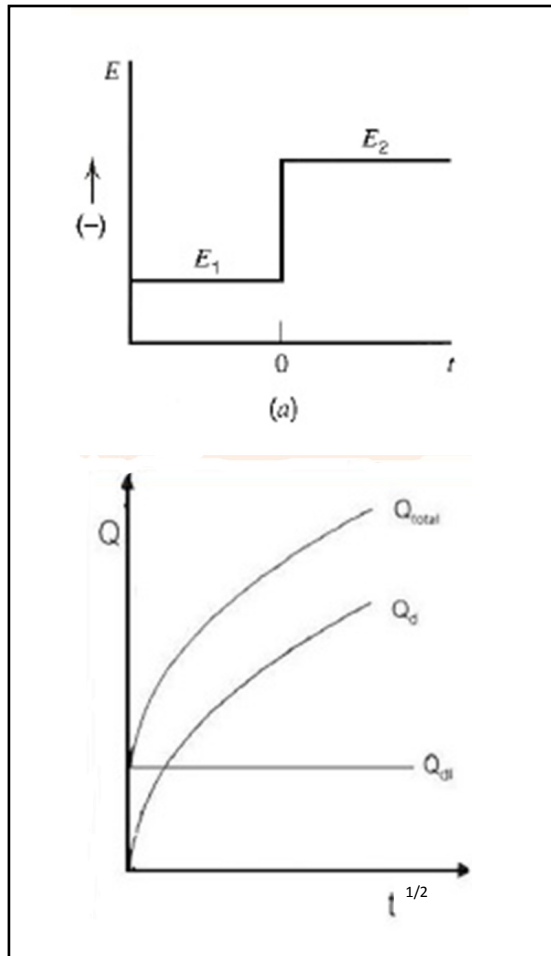


Figura 2.79. Esquema de cronoculombimetría.

2.5.6. CRONOPOTENCIOMETRÍA

La señal de excitación es una corriente que pasa entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y es medida la variación del potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia en función del tiempo.

El montaje experimental consta de un galvanostato ($i=cte$) y un registrador de la curva resultante o cronopotenciograma (figura 2.80).

Para un sistema reversible, al aplicar un pulso de corriente constante se produce la reducción de la

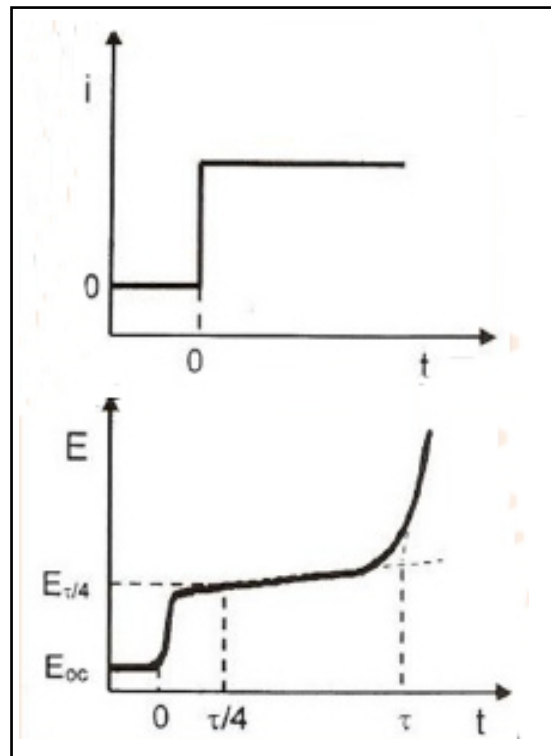
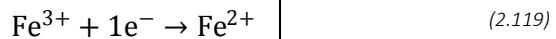


Figura 2.80. Esquema de cronopotenciometría.

forma oxidada en la superficie del electrodo, con puede ser Fe^{3+} :



Se define el tiempo de transición (ζ) como el tiempo necesario para que la concentración en la superficie metálica sea cero. Por tanto, la forma del cronopotenciograma es función de la concentración de la forma oxidada y la reducida. Para un sistema reversible el potencial se relaciona con estas concentraciones mediante la ec. de Nernst:

$$E = E'_0 + 0.059 \log \frac{C_{ox}(x=0)}{C_{red}(x=0)} \quad (2.120)$$

La Ec. que relaciona el potencial con el tiempo es:

$$E = E_{\zeta/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\zeta^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (2.121)$$

$$E_{\zeta/4} = E'_0 - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{ox}}{D_{red}} \quad (2.122)$$

Si se resuelve la ec. diferencial en derivadas parciales, se obtiene la relación entre la intensidad de corriente y el tiempo de transición. Se conoce como ec. de Sand:

$$I = \frac{nFAD_{ox}^{1/2} \pi^{1/2} C_o^*}{2\zeta^{1/2}}$$

(2.123)

Si en lugar de una reducción se considerase una oxidación, el potencial cambiaría a mas anódico y la corriente sería de oxidación.

La mayor ventaja de esta técnica es la determinación de especies en altas concentraciones.

2.5.7. VOLTAMETRÍA

La voltametría se compone de técnicas electroquímicas basadas en el estudio de los cambios de corriente en un electrodo polarizable en función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, siendo la difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración) el proceso fundamental en el transporte de tales especies [39].

VOLTAMETRÍA CÍCLICA (VC)

En esta técnica, la variación de potencial en un electrodo estacionario inmerso en disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular (figura 2.81). El potencial varía linealmente desde E₀ hasta E_p alcanzado este valor se invierte el sentido de barrido para retornar a E₀.

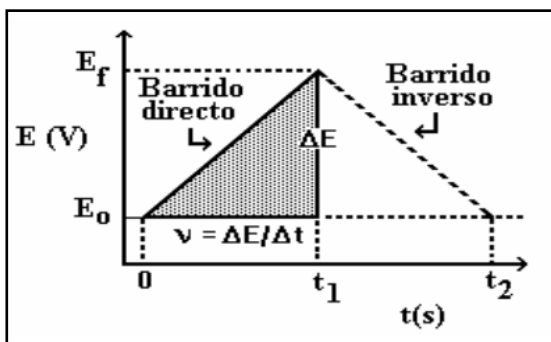
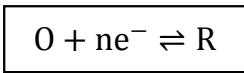


Figura 2.81. Señal de excitación en VC.

Es factible la repetición de este ciclo de excitación según lo requiera el ensayo. Los potenciales de inversión de barrido son los potenciales de cambio, en cuyo intervalo tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, se escogerá el rango de potenciales y la dirección del barrido inicial, negativa o positiva.

Reacciones Reversibles

La voltametría cíclica permite el estudio de las reacciones reversibles descritas según:



(2.124)

suponiendo que solo O está presente en solución, siendo su concentración función del potencial.

La figura 2.82 muestra la respuesta típica del sistema reversible considerado, en la cual el ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso el valor de potencial inicial. Los valores importantes para el análisis del proceso redox, son los valores de corriente de pico anódico (ipa) y corriente de pico catódico (ipc), a los que corresponde un potencial del pico catódico (Epc) y un potencial del pico anódico (Epa), respectivamente. La separación entre estos potenciales de pico, deben cumplir:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \frac{RT}{nF}$$

(2.125)

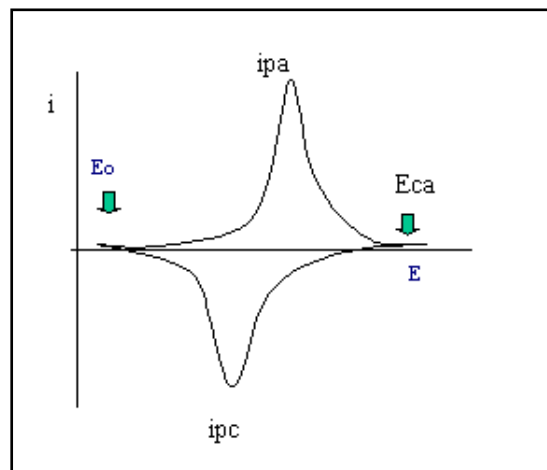


Figura 2.82. Respuesta corriente-potencial aplicando voltametría cíclica a un sistema reversible.

Por lo que a 25°C la separación de picos será aproximadamente de 60 mV por electrón intercambiado. A mayor separación de picos se tendrá un proceso cada vez mas irreversible.

El potencial formal de reducción para la reacción reversible es:

$$E^0 = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2}$$

(2.126)

Es importante conocer también la relación entre la corriente de pico, la concentración de la especie que reacciona y la velocidad de barrido:

[39] Ortiz, R., Hernández R. y Martínez, Y. Técnicas electroanalíticas II. Voltamperometría. (2006). Universidad de los Andes (Venezuela). Departamento de Química.

$$i_p = -(2.69 \times 10^5)n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (2.127)$$

- A: área del electrodo (cm²).
- D: coeficiente de difusión (cm²/s).
- C: concentración (mol/cm³).
- v: velocidad de barrido (V/s).

Reacciones Irreversibles

Para los sistemas reversibles discutidos, la velocidad de la transferencia de electrones es superior a la velocidad del transporte de masa, produciéndose el equilibrio de Nernst en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener este equilibrio en el electrodo en el voltagrama cíclico se observa una separación de los picos anódicos y catódicos.

La ecuación matemática que explica la forma del voltagrama cíclico en los sistemas irreversibles a 25 °C es:

$$i_p = -(2.99 \times 10^5)n(\alpha_c n_\alpha)^{1/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad (2.128)$$

- n α : número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción.
- α_c : coeficiente de transferencia.

VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL (V.B.L.)

En la voltimetría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial variable linealmente con el tiempo según:

$$E = E_i + vt \quad (2.129)$$

- E_i = potencial inicial.
- v = velocidad de barrido del potencial.

La función potencial aplicada al electrodo de trabajo toma forma de una recta con cierta pendiente. La intensidad de corriente resultante medida se representa vs el potencial aplicado (*figura 2.83*).

RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (L.R.P.)

El método consiste en la aplicación de un leve sobrepotencial, respecto al potencial de equilibrio, incapaz de alterar el sistema, pero suficiente para conocer el comportamiento del electrodo en el medio estudiado frente a reacciones reducción-oxidación. Así es posible monitorizar el desarrollo del proceso corrosivo en el tiempo [40].

La ecuación de Stern y Geary relaciona la densidad de corriente de corrosión (velocidad de corrosión) con la resistencia a la polarización, pues, según la ley de Ohm, la diferencia de potencial entre dos puntos depende del flujo de corriente y la resistencia [41]:

$$i_{corr} = B/R_p \quad (2.130)$$

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)] \quad (2.131)$$

B es una constante que establece la relación entre las pendientes de Tafel, por lo que se deduce que para aplicar esta técnica el sistema debe presentar un comportamiento tafeliano. En ocasiones se aproxima el valor B a 26 mV, suponiendo el mismo valor de pendiente anódica y catódica. Esta premisa debe aplicarse con reserva.

La técnica de resistencia a la polarización, como aproximación de bajo campo a la ecuación de

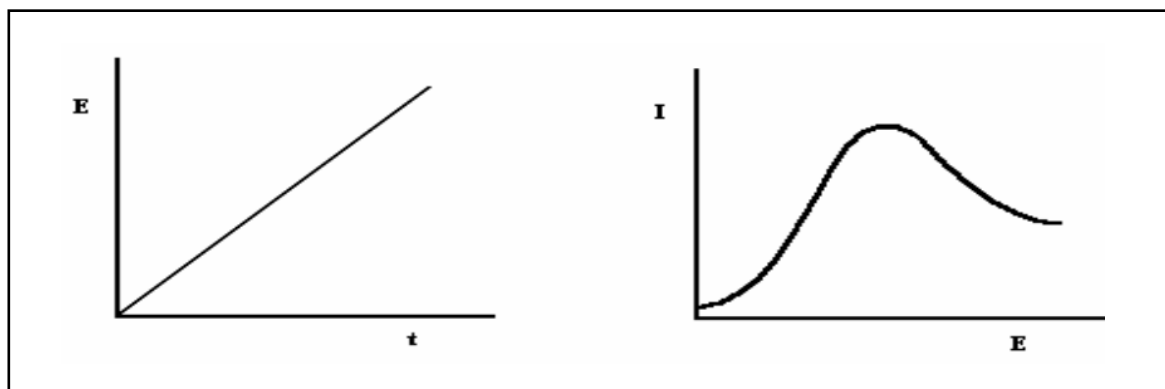


Figura 2.83. Función de onda aplicada y respuesta a la perturbación en voltametría de barrido lineal.

[40] Coalt, M. Estudio de velocidad de corrosión de acero al carbón en soluciones acuosas de alcanolaminas y sales térmicamente estables. Capítulo 3: Métodos de Prueba y Evaluación de Corrosión. UDLAP Bibliotecas. Colección de Tesis Digitales.

[41] Rodríguez, F.J. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión: Resistencia a la Polarización. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM.

Butler-Volmer, debe aplicarse únicamente cuando exista control por transferencia de carga y no por difusión. Pese a que la curva E vs I no posee un comportamiento lineal (ec. Butler-Volmer), sí se presupone éste en las inmediaciones del potencial de corrosión (E_{corr}).

Aplicación Experimental

La norma ASTM G 59-91 “Práctica estándar para realizar medidas de la resistencia a la polarización potenciodinámica” marca las directrices para realizar un estudio experimental con esta técnica:

- Φ Usar un puente salino que sitúe el electrodo de referencia a 2-3 mm de la superficie del electrodo de trabajo.
- Φ Registrar el E_{corr} pasados 5 minutos.
- Φ Aplicar un potencial de -30mV al E_{corr} .
- Φ Pasado 1 minuto realizar un barrido anódico a 10 mV/min, registrando potencial y corriente (E vs I).
- Φ Finalizar el barrido a +30mV del E_{corr} .
- Φ Graficar la curva de polarización.
- Φ Determinar gráficamente la resistencia a la polarización (R_p) como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E=0$).

Aunque la norma indica una velocidad de barrido de 0.16 mV/s, autores como Macdonald o Rocchini defienden cierta invariabilidad de R_p para valores inferiores a 200 o 100 mV/s.

2.5.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA (EIS)

De forma análoga a la voltametría cíclica, el sistema se compone de tres electrodos: trabajo, contraelectrodo y referencia. En la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se aplica una señal de corriente alterna (CA) al electrodo de trabajo y se monitoriza la respuesta de potencial correspondiente. El equipo registrador obtiene espectros de impedancia (valores de impedancia para cada frecuencia), los cuales se analizan mediante la asociación a circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. [42] [43]

La impedancia (Z) describe la resistencia eléctrica (R) en circuitos de corriente alterna (CA). La ley de Ohm equivalente es,

[42] Mendoza, J., Durán, R. y Genescá J. *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión*.

[43] Pérez, T. *Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Programa de corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche.*

$$Z = \frac{E}{I} \tag{2.132}$$

siendo la impedancia función de la frecuencia (Hz) de la señal aplicada.

FUNDAMENTO TEÓRICO

La corriente y el voltaje, considerados como vectores giratorios o “fasores”, pueden ser representados en un diagrama de Argand. El voltaje sinusoidal (figura 2.84) atiende a la expresión:

$$E = \Delta E \text{ sen } \omega t \tag{2.133}$$

E: potencial instantáneo.

ΔE : amplitud máxima.

ω : velocidad angular, relacionada con la frecuencia (f) por:

$$\omega = 2\pi f \tag{2.134}$$

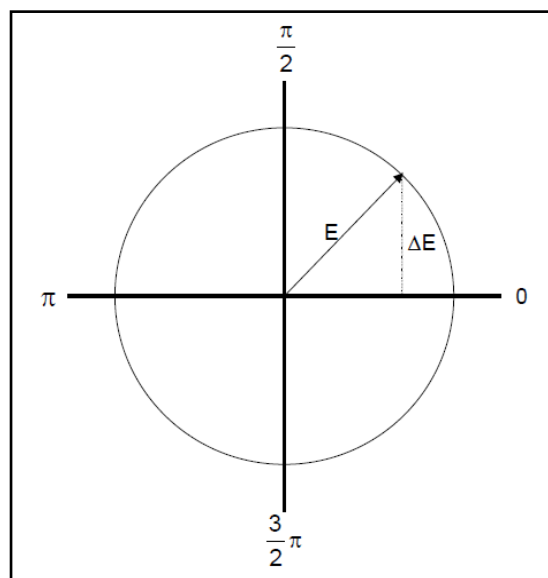


Figura 2.84. Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno.

La corriente (I) es también sinusoidal (figura 2.85):

$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \phi) \tag{2.135}$$

ϕ : ángulo de la fase.

Cuando un capacitor se considera en el circuito eléctrico aparece el concepto de “capacitancia” (C), definido a partir de la relación entre el potencial (E), aplicado entre las placas del capacitor y la carga (q) en las mismas:

$$C = \frac{q}{E} \tag{2.136}$$

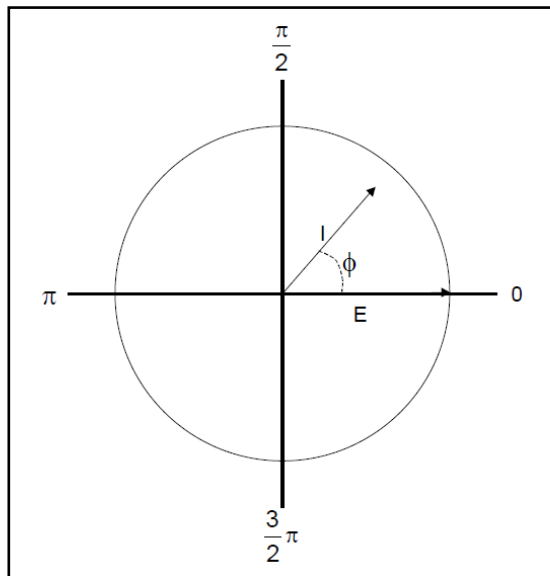


Figura 2.85. Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase φ .

Asociando este parámetro con las ecuaciones (2.133) y (2.135) se obtiene:

$$I = \omega C \Delta E \cos \omega t \quad (2.137)$$

Si el término $1/\omega C$ es reemplazado por X_c (reactancia capacitiva) se tiene,

$$I = \frac{\Delta E}{X_c} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.138)$$

dónde X_c se puede asimilar a R según la ley de Ohm, para un ángulo de fase diferente a cero e igual a $\pi/2$.

La caída de potencial total potencial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en notación de fasores es:

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_c) \quad (2.139)$$

$$j = \sqrt{-1}.$$

Igualando esta ecuación a (2.132) se obtiene:

$$Z = (R - jX_c) \quad (2.140)$$

De este modo el ángulo de la fase se define como:

$$\tan \phi = \left(\frac{X_c}{R} \right) = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.141)$$

Esta notación permite representar la impedancia como un vector en el plano real-imaginario en un diagrama de Argand, indicando su magnitud

($|Z|$) y el ángulo φ especificando las magnitudes de los componentes real (Z') e imaginario (Z'') (figura 2.86). Se pueden escribir las siguientes equivalencias:

$$Z' = Z \cos \phi \quad (2.142)$$

$$Z'' = Z \sin \phi \quad (2.143)$$

$$Z = Z' + Z''_j \quad (2.144)$$

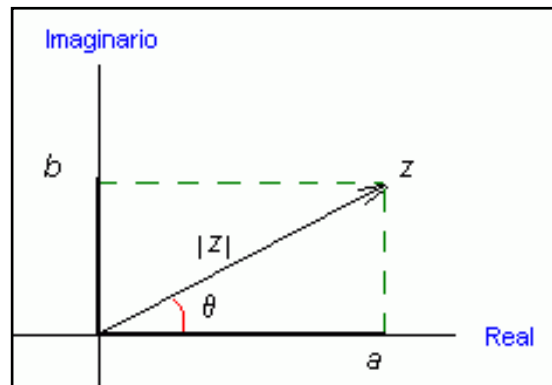


Figura 2.86. Descomposición vectorial de la impedancia. Diagrama de Argand.

Al estar implícita ω en las ecuaciones, la respuesta del circuito irá en función de la frecuencia de la señal. Esta relación se representa en los diagramas de Nyquist, dónde la respuesta a cada frecuencia aparece como un componente real e imaginario. Para el caso de sistemas electroquímicos se ha encontrado un circuito que parece representar a sistemas cuya corrosión está controlada por activación (figura 2.87).

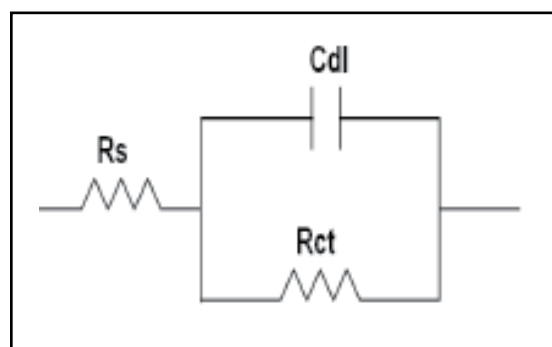


Figura 2.87. Circuito de Randles para un sistema controlado por activación.

En este caso la resistencia R_s corresponde a la resistencia que presenta una disolución de iones. La resistencia R_{ct} y C_{dl} representan a la interfase bajo corrosión, donde el primer término es la resistencia de transferencia de carga y el otro término, el capacitivo, corresponde a la doble capa formada en la interfase. El término R_{ct}

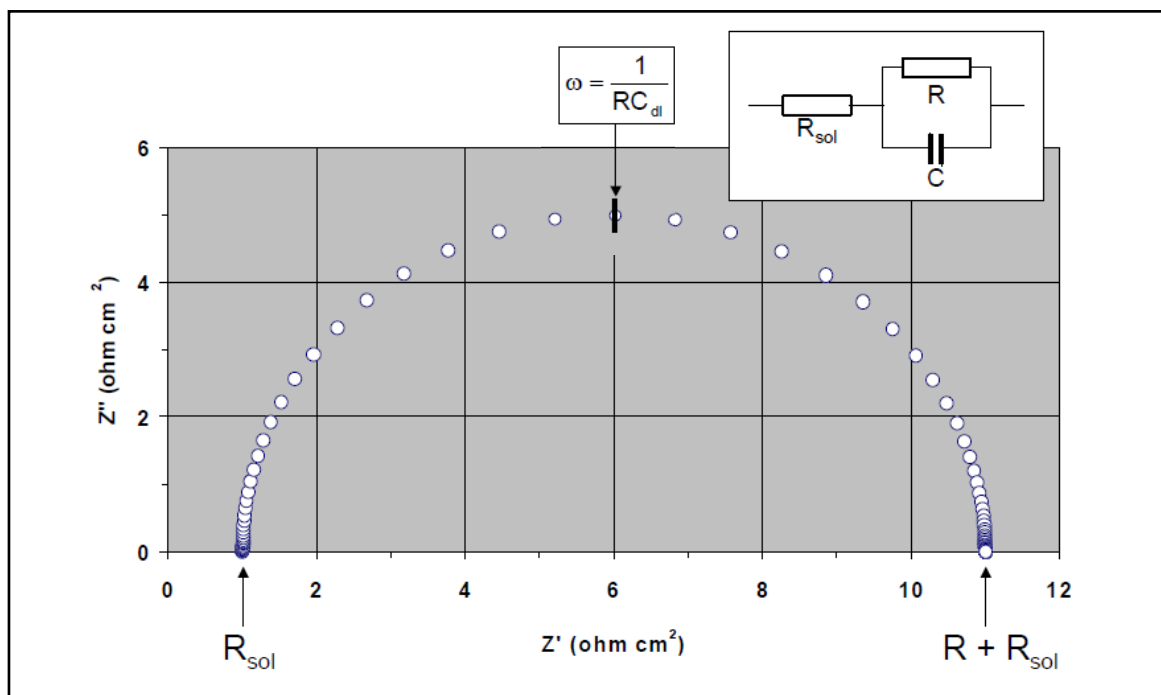


Figura 2.88. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por activación.

está directamente relacionado con la velocidad de corrosión y es indicativo de la velocidad de transferencia de carga. Es un término que tiene su análogo con la R_p de la técnica de resistencia de polarización.

Lo anterior tiene validez solo si se considera R_{ct} y C_{dl} como elementos lineales. La respuesta del circuito de Randles en el diagrama de Nyquist puede observarse en la figura 2.88. A altas frecuencias, el capacitor está en cortocircuito, ya que conduce libremente, obteniéndose solo la contribución de

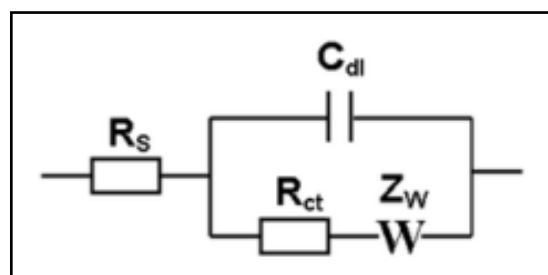


Figura 2.89. Circuito equivalente para un sistema controlado por difusión.

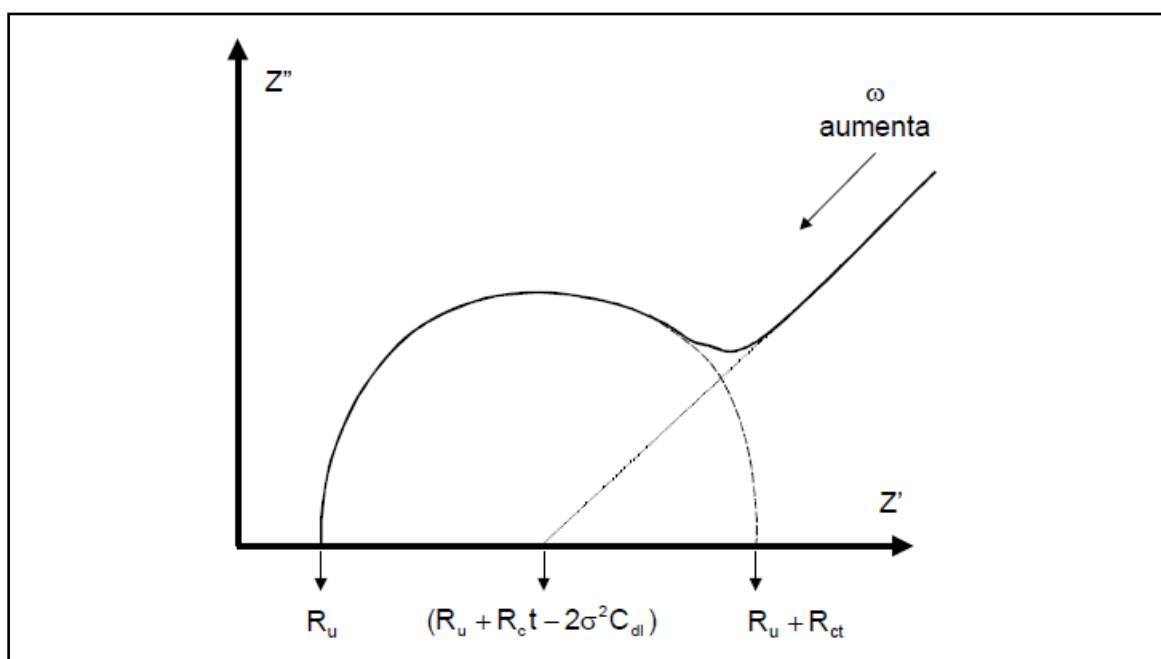


Figura 2.90. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión.

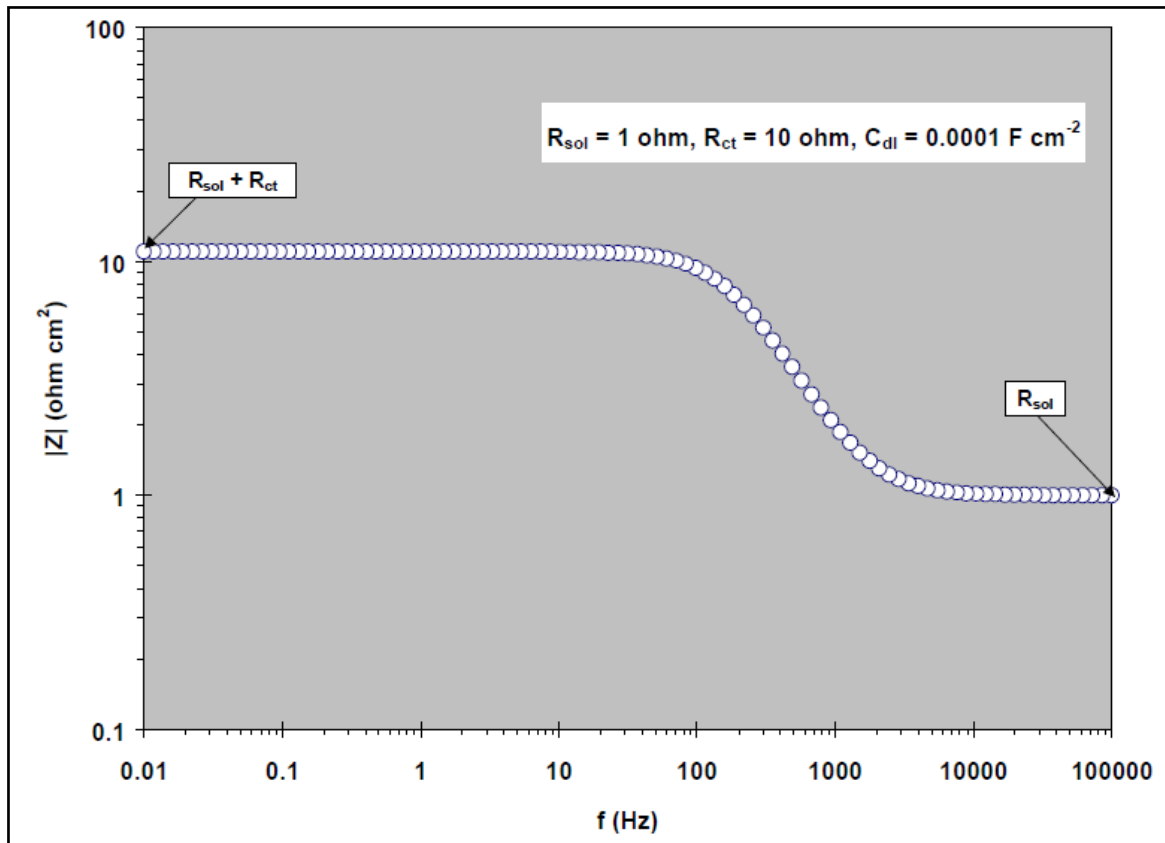


Figura 2.91. Gráfico de Bode de $\log |Z|$ vs $\log f$, correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

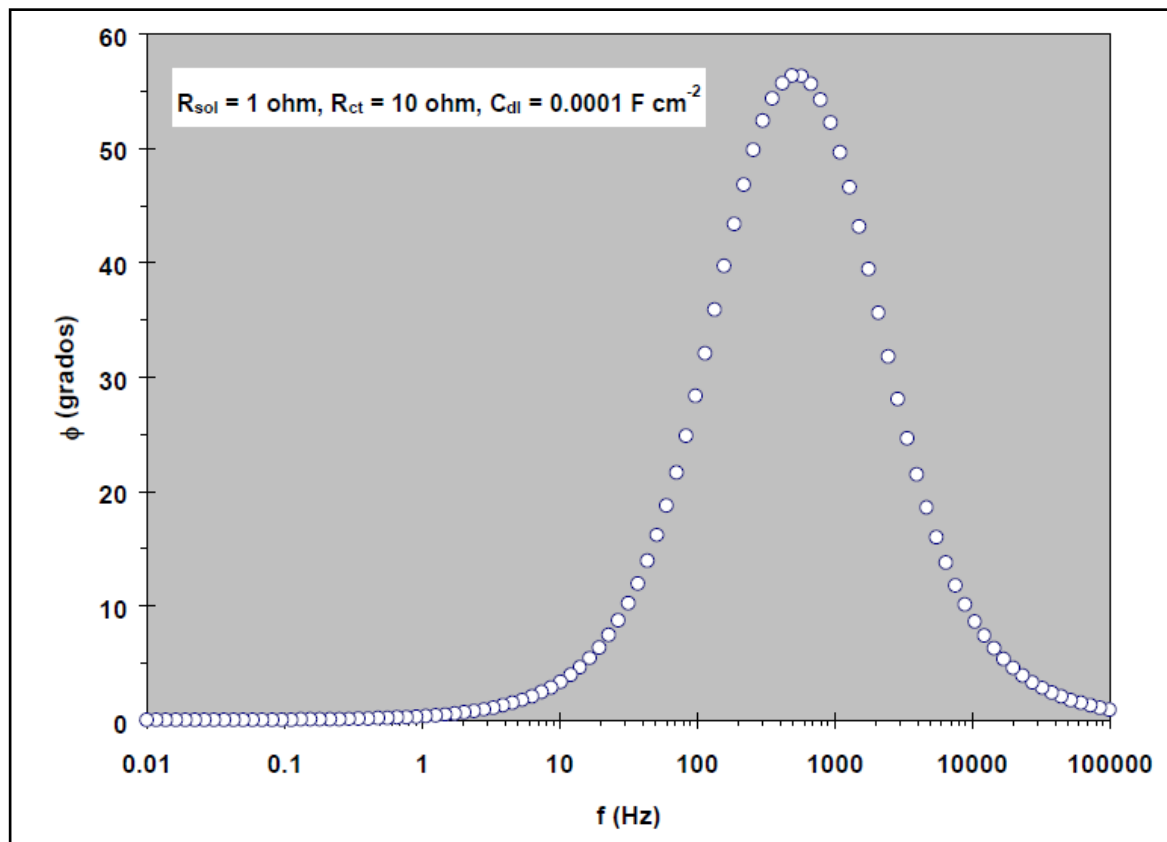


Figura 2.92. Gráfico de Bode de ángulo de fase (φ) vs $\log f$, correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .

la R_s de la solución, es decir, la resistividad del electrolito. A frecuencias bajas el capacitor actúa como si estuviera abierto y se obtiene R_s y R_{ic} . La capacidad de la doble capa eléctrica (C) puede ser calculada para el valor de frecuencia en el punto más alto del semicírculo.

Todo lo hasta ahora descrito es aplicable para sistemas controlados por activación. Para sistemas controlados por difusión se ha propuesto un elemento llamado Warburg (W), cuya impedancia describe la resistencia que ofrece el sistema por difusión de especies a la interfase. Este término se manifiesta a bajas frecuencias.

El circuito equivalente que incluye W se muestra en la *figura 2.89* y el diagrama de Nyquist de este elemento se representa como una línea recta a 45° , como indica la *figura 2.90*.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (*figura 2.91*).

b) Ángulo de fase (φ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (*figura 2.92*).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, pues las frecuencias se identifican claramente.

El principal inconveniente de esta técnica reside en el tiempo necesario para el análisis e interpretación de los datos obtenidos, ya que es necesario asimilar los datos y gráficas a un circuito equivalente representativo de las condiciones reales del sistema [44].

3. CORROSIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN

3.1. INTRODUCCIÓN

La durabilidad de las estructuras de hormigón armado depende directamente del ambiente al que están expuestas, pues la interacción entre ambos elementos se define como corrosión.

Rara vez el colapso de una estructura de este tipo ha sido originada por sobrecarga e falta de capacidad portante, sin embargo son numerosos los fallos prematuros debido a la corrosión de la armadura de la estructura, amparada ésta a las costosas reparaciones pertinentes. Si bien, es cierto que una adecuada ejecución y posterior mantenimiento del elemento portante confiere condiciones de protección superiores a la vida útil del edificio.

Sin embargo, la deficiente praxis constructiva sumada al agresivo ambiente marino de zonas costeras dan lugar a estructuras factibles de reparación con solo 10 o 20 años en servicio. Pues el periodo transcurrido hasta una segunda intervención suele ser aún más corto, lo cual es síntoma de técnicos sin formación que intervienen el elemento sin averiguar y eliminar la causa verdadera del problema, la corrosión [45].

Parece necesaria una comprensión y asimilación de los parámetros y factores influyentes en la corrosión de armaduras en el hormigón armado.

3.2. REPERCUSIÓN ECONÓMICA DE LA CORROSIÓN

El coste de las medidas preventivas, de mantenimiento y de sustitución de elementos o partes corroídas puede cifrarse entorno al 3% del PIB mundial. Si a este coste directo se le añaden otros de carácter indirecto como las pérdidas de producción, sobredimensionado, pérdidas de producto, responsabilidades en caso de accidente, etc., la referencia ascendería al 6% [46].

De los escasos estudios desarrollados, sin duda, los realizados en EEUU son los más fiables. Entre ellos el trabajo de Kiliareski de 1980, donde se asignaba un 10% del Producto Interior Bruto (GNP) al costo de reparación de los puentes afectados por corrosión en la red viaria de país, los cuales solo llevaban en servicio 5 años de los 30 o 40 previstos [45].

[44] Monzón, P. Determinación de la Velocidad de Corrosión en Armaduras Mediante Técnicas Cuantitativas de Análisis Electroquímico. TFM. UPV. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación. Máster de Edificación. Esp. Tecnología (2012).

[45] Garcés, P.; Climent, L. y Zornoza, E. Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón Armado. Ed. Club Universitario. Alicante 2008. ISBN: 978-84-8454-685-6.

[46] NACE Internacional. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. 2002.

Estudios económicos mundiales más recientes sitúan el coste directo global de la corrosión entorno al 4-5% del PIB de un país industrializado, llegando incluso a estimarse un ahorro del 20-25% haciendo uso de la tecnología existente de control de corrosión [47].

Para España, como ya se citó en el capítulo introductorio de este trabajo, la Asociación Técnica Española de Galvanización (ATEG) cifra el costo actual asociado a la corrosión del acero por encima de los 25.000 millones de euros anuales, es decir, cerca del 2.2% del PIB.

En cuanto al sector de la construcción, ya en 1971 el renombrado Informe Hoar lo responsabilizaba del 18.3% del coste total por corrosión, lo que supone un 0.6% del PIB. Este valor solo es superado por los sectores de transporte y marina debido al fuerte impacto de la intemperie y el agua de mar [48]. La *tabla 2.3* resume los datos del citado informe.

Tabla 2.3. Resumen de los datos del Informe Hoar (1971).

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

Por otro lado, el Grupo Español del Hormigón (GEHO) en 1992 a través de una encuesta sobre lesiones, atribuyó un 15% del total de daños en estructuras a los causados por corrosión de armaduras. Aunque lo usual es recurrir a la costosa reparación del elemento, en un 6% de los casos la única solución fue la demolición. Al igual que en otros estudios, se refleja la prematura edad media de 10 años de servicio de los edificios registrados [49].

[47] Bhaskaran, R. (2005). *ASM Hand Book. Vol. 13B, 619, ASM International Metals Park, Ohio.*

[48] Informe Hoar. *Report of the Committee on Corrosion and Protection. Gran Bretaña (1971).*

[49] Grupo Español del Hormigón (GEHO). *Encuesta sobre patología de estructuras de hormigón. Boletín nº 10 (1992).*

Por último, indicar que la mitad de cada tonelada de acero que se fabrica se destina a sustituir acero corroído. Durante el 2010, la producción total mundial de acero fue de 1,413.6 millones de toneladas. Esto implica una considerable huella de carbono, ya que se generan 380 Kg. de dióxido de carbono (CO2) por cada tonelada de acero producido .

3.3. ASPECTOS NORMATIVOS

Desde un punto de vista normativo, la durabilidad de una estructura de hormigón armado queda garantizada a través de límites impuestos a la porosidad del hormigón, al contenido de cloruros, al espesor de recubrimiento mínimo y al tamaño de fisuras.

3.3.1. IMPERMEABILIDAD DEL HORMIGÓN

El conseguir una reducida porosidad en el

hormigón es una de las prácticas más eficientes para prevenir la corrosión. Para ello se debe controlar la relación A/C, el contenido de cemento, el tamaño máximo de árido y su granulometría y las adiciones minerales.

El ACI Building Code 318 impone una relación A/C máxima de 0.4 para ambiente marino. La EHE además de este parámetro limita también el contenido mínimo de cemento en función de la clase de exposición (*tabla 2.4*) [50].

[50] *Instrucción de Hormigón Estructural. EHE-08 / Comisión Permanente del Hormigón. 2ª edición - Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2009. ISBN: 978-84-498-0830-2.*

Tabla 2.4. Máxima relación agua/cemento y mínimo contenido de cemento según tabla 37.3.2.a de la EHE.

Parámetro de dosificación	Tipo de hormigón	Clase de exposición												
		I	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IIIc	IV	Qa	Qb	Qc	H	F	E
Máxima relación a/c	Masa	0.65	-	-	-	-	-	-	0.50	0.50	0.45	0.55	0.50	0.50
	Armado	0.65	0.60	0.55	0.50	0.50	0.45	0.50	0.50	0.50	0.45	0.55	0.50	0.50
	Pretensado	0.60	0.60	0.55	0.45	0.45	0.45	0.45	0.50	0.45	0.45	0.55	0.50	0.50
Mínimo contenido de cemento (kg/m ³)	Masa	200	-	-	-	-	-	-	275	300	325	275	300	275
	Armado	250	275	300	300	325	350	325	325	350	350	300	325	300
	Pretensado	275	300	300	300	325	350	325	325	350	350	300	325	300

El ensayo que atestigua estas especificaciones es el método de determinación de la profundidad de penetración de agua bajo presión, según la UNE EN 12390-8.

El emplear ciertas adiciones como cenizas volantes, escorias o humo de sílice, si se han cumplido las prescripciones anteriores, dotan al hormigón de un alto grado de impermeabilidad. En especial, los cementos con escorias o cenizas volantes disminuyen notablemente la capacidad de difusión de cloruros. Por otro lado el humo de sílice mejora la resistencia de corrosión de armaduras en disolución saturada de NaCl o Ca(OH)₂, ya que disminuye la absorción de agua e incrementa la resistividad eléctrica del hormigón. Además, de forma global, esta impermeabilidad mejora la resistencia a la carbonatación [51].

3.3.2. RECUBRIMIENTO DE LAS ARMADURAS

La EHE, en su artículo 37.2.4., también prescribe este parámetro en relación a la agresividad del ambiente y la calidad del hormigón (tabla 2.5).

Como complemento a la tabla anterior, la EHE indica un recubrimiento mínimo de 70 mm para elementos hormigonados contra el terreno sin hormigón de limpieza previo. Además se sumarán a los valores normales de recubrimiento 5 mm para un nivel de control de la ejecución intenso y 10 mm para el resto de casos. En todo caso se precisa disponer separadores que aseguren el recubrimiento.

3.3.3. CONTENIDO DE CLORUROS

El contenido máximo de ión cloro expresado en porcentaje respecto al peso del cemento queda limitado a los valores expresados en el artículo 31 de la EHE (tabla 2.6) de similar exigencia a la

[51] Alaejos, M. y Bermúdez, M. *Corrosión de las armaduras en el hormigón situado en ambiente marino. Estado del Arte. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales - Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2008. ISBN: 978-84-7790-472-4.*

norma europea EN 206-1.

Para los distintos componentes del hormigón los códigos indican también limitaciones al contenido de cloruros:

Φ Cemento: ≤ 0.1% (UNE 80.217:1991)

Φ Agua: ≤ 3g/L (hormigón armado o con armaduras contra fisuración)
≤ 1g/L (hormigón pretensado)

Φ Áridos: ≤ 0.05% (hormigón armado o con armaduras contra fisuración)
≤ 0.03% (hormigón pretensado)

Φ Cenizas: ≤ 0.10% (UNE 80.217:1991)

Φ H. Sílice ≤ 0.10% (UNE 80.217:1991)

En general la prescripción varía notablemente según el código nacional tomado en cuenta. El ACI 318-95 exige un 0.06% máximo de cloruros solubles en agua para hormigón pretensado y un 0.15% para hormigón armado. Si éste último está protegido a la humedad el valor asciende al 1%; para el resto de casos considera un 0.30%. El código británico CP 110 establece el límite de cloruros solubles en ácido en un 0.35% para un 95% de los resultados superiores a 0.50%. El código noruego NS 3420-L sitúa el mismo valor en un 0.6% para hormigón armado y en un 0.002% para pretensado. Por su parte los laboratorios de la Federal Highway Administration (FHWA) restringe al 0.20% la cantidad de cloruros solubles en ácido para hormigón endurecido.

Todas las normas hacen referencia al contenido total de cloruros, pues aunque solo son peligrosos los iones disueltos en la fase acuosa del poro, los cloroaluminatos combinados en la fase de amasado pueden volver a la disolución por efecto de la carbonatación [51].

3.3.4. ABERTURA MÁXIMA DE FISURA

En función de la clase de exposición la EHE, en su artículo 5.1.1.2., indica los valores máximos de

Tabla 2.5. Compendio de recubrimiento mínimo según la clase de exposición.

Hormigón	Cemento	Vida útil de proyecto (años)	Clase de exposición													
			I	IIa	IIb	IIIa	IIIb	IIIc	IV	Qa	Qb	Qc	H	F	E	
	Cualquiera $25 \leq f_{ck} < 40$	50	15									(1)	(1)			40
		100	25									(1)	(1)			80
	Cualquiera $f_{ck} \geq 40$	50										(1)	(1)			20
		100										(1)	(1)			35
	CEM I $25 \leq f_{ck} < 40$	50		15	20											
		100		25	30											
	CEM I $f_{ck} \geq 40$	50		10	15											
		100		20	25											
	CEM II A-D $25 \leq f_{ck} < 40$	50														25
		100														50
	CEM II A-D $f_{ck} \geq 40$	50														15
		100														35
	CEM III $25 \leq f_{ck} < 40$	50												25	40	
		100												50	75	
	CEM III $f_{ck} \geq 40$	50												15	20	
		100												25	40	
	CEM III, CEM IV, CEM II/B-S, B-P, B-V, A-D u hormigón con adición de microsilice >6% o de cenizas >20%	50									40					
		100									55					
	Resto de cementos o el caso de empleo de adiciones al hormigón $25 \leq f_{ck} < 40$	50		20	25						*			20	20	
		100		30	35						*			35	40	
Resto de cementos o el caso de empleo de adiciones al hormigón $f_{ck} \geq 40$	50		15	20						*			10	10		
	100		25	30						*			20	20		
Armado	CEM III/A, CEM III/B, CEM IV, CEM II/B-S, B-P, B-V, A-D u hormigón con adición de microsilice >6% o de cenizas >20%	50				25	30	35	35							
		100				30	35	40	40							
	Resto de cementos utilizables	50				45	40	*	*							
		100				65	*	*	*							
Pretensado	CEM II/A-D o bien con adición de microsilice superior al 6%	50				30	35	40	40							
		100				35	40	45	45							
	Resto de cementos utilizables	50				65	45	*	*							
		100				*	*	*	*							

(*) Estas situaciones obligarían a unos recubrimientos excesivos.

(1) El Autor del proyecto deberá fijar estos valores de recubrimiento mínimo y otras medidas adicionales.

Tabla 2.6. Contenido de ión cloro en porcentaje del peso de cemento según art. 31 de la EHE.

Hormigón	Ión cloro total (%)
Armado	≤ 0.4
Pretensado	≤ 0.2

abertura de fisura (tabla 2.7), variando éstos según sea el hormigón armado o pretensado.

En ausencia de cloruros valores de apertura de fisura inferiores a 0.4 mm no agravan el efecto de la corrosión.

Tabla 2.7. Aberturas máximas de fisura (art. 5.1.1.2. de la EHE).

Clase de exposición	Abertura máxima de fisura (mm)	
	Hormigón armado (combinación cuasipermanente de acciones)	Hormigón pretensado (combinación frecuente de acciones)
I	0.4	0.2
IIa, IIb, H	0.3	0.2
IIIa, IIIb, IV, F, Qa	0.2	Descompresión
IIIc, Qb, Qc	0.1	

3.3.5. ENSAYOS NORMALIZADOS DE CORROSIÓN

A la hora de determinar la corrosión existen ciertos ensayos normalizados por diferentes organismos oficiales. De esta forma se establece un marco para contrastar resultados, aunque se observan inconvenientes en relación a:

Φ Dificultad de correlación de resultados del ensayo con los de la realidad.

Φ Dificultad de transposición de escalas temporales.

Φ Dificultad de comparar resultados obtenidos con diferentes normas.

Para conocer los métodos de evaluación de la corrosión es necesario definir como se realiza el ataque en los ensayos y cómo se categorizan los resultados [52]. Se describen los ensayos normalizados de relevancia para este trabajo.

TIPO DE ATAQUE

El tipo de ambiente al que se expone el metal determinará el tipo de ataque. Por tanto se recrearán en laboratorio unas condiciones de ensayo ajustadas a la realidad. Los tipos de ataque principales son:

Φ Vaporación salina intermitente alternada con ciclos de humedad: El ensayo se realiza en cámara climática capaz de programar humedad y temperatura. El ensayo UNE-EN ISO 16701 utiliza este método.

Φ Inmersión alternada en soluciones ácidas y secado con ciclos de temperaturas alternadas: El ensayo se desarrolla de forma manual utilizando estufas que regulen los ciclos de temperatura alternada. El ensayo UNE-EN 990 utiliza este método.

TIPO DE ATMÓSFERA

La norma ISO 9223 proporciona una clasificación del ambiente en cinco categorías en función de la velocidad de corrosión y del metal analizado (tabla 2.8).

Aunque esta clasificación cualitativa es útil para evaluar técnica y económicamente el daño producido en una estructura metálica en un ambiente concreto y poder determinar de forma racional las medidas protectoras, en los ensayos a realizar se fijarán los distintos ambientes sin atender estrictamente a esta categorización. La agresividad resultante en el metal estudiado (mm/año) podrá ser comparada con los valores de la ISO 9223.

Tabla 2.8. Velocidades de corrosión del primer año de exposición para diferentes metales y categorías de ambiente (ISO 9223).

Categoría del ambiente	Velocidad de corrosión r_{corr} ($\mu\text{m}/\text{año}$)			
	Acero al carbono	Zinc	Cobre	Aluminio
C1	$r_{\text{corr}} \leq 1.3$	$r_{\text{corr}} \leq 0.1$	$r_{\text{corr}} \leq 0.1$	negligible
C2	$1.3 < r_{\text{corr}} \leq 25$	$0.1 < r_{\text{corr}} \leq 0.7$	$0.1 < r_{\text{corr}} \leq 0.6$	$r_{\text{corr}} \leq 0.07$
C3	$25 < r_{\text{corr}} \leq 50$	$0.7 < r_{\text{corr}} \leq 2.1$	$0.6 < r_{\text{corr}} \leq 1.3$	$0.07 < r_{\text{corr}} \leq 0.2$
C4	$50 < r_{\text{corr}} \leq 80$	$2.1 < r_{\text{corr}} \leq 4.2$	$1.3 < r_{\text{corr}} \leq 2.8$	$0.2 < r_{\text{corr}} \leq 0.7$
C5	$80 < r_{\text{corr}} \leq 200$	$4.2 < r_{\text{corr}} \leq 8.4$	$2.8 < r_{\text{corr}} \leq 5.6$	$0.7 < r_{\text{corr}} \leq 1.4$

[52] Querol, M. Estudio Comparativo de la Normativa Existente para la Evaluación del Grado y Velocidad de Corrosión de Aceros para la Construcción. UPC. Junio de 2011.

Tabla 2.9. Normas ASTM de corrosión.

Código	Título	Año	Material al que se aplica	Observaciones
ASTM B117-09	“Standard Practice for Operating Salt Spray Fog Apparatus”	2009	varios	Ensayo para evaluar la corrosión utilizando una cámaraclimática.
ASTM C876 - 09	“Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete”	2009	acero	Adecuado para evaluar en servicio y para su uso en el desarrollo de futuras investigaciones.
ASTM C1202	“Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration”	2009	varios	Método para determinar la resistencia a la penetración de iones cloruro en el hormigón.
ASTM G16-95	“Standard Guide for Applying Statistics to Analysis of Corrosion Data”	2004	varios	Guía que enseña cómo aplicar análisis estadístico de los datos de corrosión.
ASTM G31-72	“Standard Practice for Laboratory immersion corrosion testing of metals.”	2004	varios	Especifica un ensayo para determinar la corrosión de metales en laboratorio mediante la inmersión de los metales en diferentes soluciones.
ASTM G44-99	“Standard Practice for Exposure of Metals and alloys by alternate immersion in Neutral 3,5% sodium Chloride Solution.”	2005	varios	Método de control de corrosión que consiste en sumergir los metales en una solución del 3,5 % de cloruro sódico alternando unos ciclos.
ASTM G46-94	“Standard Guide for examination and evaluation of pitting corrosion.”	2005	varios	Incluye métodos para evaluar y examinar la corrosión por picadura.
ASTM G101-04	“Standard Guide for estimating the atmospheric Corrosion Resistance of Low alloy Steels “	2010	acero	Incluye una guía para estimar la corrosión atmosférica de aceros de baja aleación.
ASTM G103-97	“Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion Cracking Resistance of Low Copper 7XXX Series Al-Zn-Mg-Cu Alloys in Boiling 6% Sodium Chloride Solution”	2011	aleaciones de acero	Ensayo para evaluar la corrosión en aleaciones mediante la inmersión en solución salina.

CUADRO RESUMEN NORMATIVA

Algunos de los principales ensayos de corrosión pueden ser clasificados según su organismo de procedencia [52] (ASTM, NACE, ISO o UNE). ASTM es el organismo de normalización en Estados Unidos (tabla 2.9), NACE es una sociedad internacional especializada en el control de corrosión y reconocida mundialmente (tabla 2.10), ISO es la organización internacional de normalización encargada de promover el desarrollo

de normas internacionales de fabricación (tabla 2.11) y UNE (Una Norma Española) es el organismo del estado Español encargado de fijar las normas (tabla 2.12).

UNE 112083/2010. MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN LIBRE EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

Esta norma establece un método para determinar el potencial libre de corrosión (E_{corr}) de

Tabla 2.10. Normas NACE de corrosión.

Código	Título	Año	Material al que se aplica	Observaciones
TM0169	“Laboratory Corrosion Testing of Metals”	1995	varios	Describe los factores que influyen en los ensayos de corrosión en el laboratorio. Incluye preparación de muestras, condiciones de ensayo, métodos de limpieza y evaluación del grado de corrosión.
TM0497	“Standard Test Method Measurement Techniques Related to Criteria for Cathodic Protection on Underground or Submerged Metallic Piping Systems”	2002	acero	Incluye procedimientos de evaluar la corrosión en acero situado bajo tierra.
RP0775	“Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations”	2005	varios	Destaca procedimientos de análisis y control de la corrosión. También incluye como calcular grados de corrosión y como almacenar los datos.
TM0177	“Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H ₂ S Environments”	2005	acero	Cubre la examinación de la corrosión del acero sometido a esfuerzos en ambiente acuoso ácido, con contenido de H ₂ S.

Tabla 2.11. Normas ISO de corrosión.

Código	Título	Año	Material al que se aplica	Observaciones
ISO 9223	“Corrosion of metals and alloys - corrosivity of atmospheres - Classification”	1992	varios	Define 5 categorías de corrosividad dependiendo de la atmósfera a la que está sometido el metal.
ISO 9224	“Guiding values for the corrosivity categories”	1992	varios	Guía para distinguir los efectos de la corrosión en las categorías de la norma ISO 9223.
ISO 11463	“Evaluation of pitting corrosion”	1995	varios	Guía que enseña cómo tratar la corrosión por picadura.
ISO 17864	“Determination of the critical pitting temperature under potentiostatic control”	2005	acero inoxidable	Ensayo rápido de medida de la temperatura crítica donde se produce corrosión por picadura.
ISO 16151	“Accelerated cyclic tests with exposure to acidified salt spray, “dry” and “wet” conditions”	2005	varios	Método de evaluación de la corrosión en ambientes exteriores expuestos a ambientes de lluvia ácida.
ISO 8407	“Removal of corrosion products from corrosion test specimens”	2009	varios	Especifica un procedimiento para extraer las partes corroídas sin grandes movimientos del metal base.

Tabla 2.12. Normas UNE de corrosión.

Código	Título	Año	Material al que se aplica	Observaciones
UNE-EN 990	“Métodos de ensayo para la verificación de la protección contra la corrosión de las armaduras del hormigón curado en autoclave y el hormigón con áridos ligeros de estructura abierta.”	1995	varios	Ensayo para la verificación de la protección contra la corrosión de las armaduras del hormigón.
UNE-EN ISO 9227	“Determination of the critical pitting temperature under potentiostatic control”	2005	acero inoxidable	Ensayo rápido de medida de la temperatura crítica donde se produce corrosión por picadura
UNE-EN 1670	“Normativas de Patologías en edificación”	2007	varios	Herrajes para la edificación. Resistencia a la corrosión. Requisitos y métodos de ensayo.
UNE-EN ISO 9227	“Ensayos de corrosión en atmósferas artificiales. Ensayos de niebla salina”	2007	varios	Ensayo de corrosión en atmosfera modificada (cámaraclimática)
UNE-EN ISO 16701	“Corrosión de metales y aleaciones. Corrosión en atmósfera artificial”	2009	varios	Ensayo de corrosión acelerada con exposición en condiciones controladas de humedad cíclica y vaporización intermitente de solución salina
UNE 112083	“Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado”	2010	acero	Ensayo para determinar el potencial libre de corrosión, Ecorr, de cualquier tipo de armadura embebida en el hormigón endurecido, ya sea puesto en servicio o en probetas de laboratorio.
UNE 112010	“Corrosión en armaduras. Determinación de cloruros en hormigones endurecidos y puestos en servicio”	2011	hormigón endurecido	Ensayo para determinar el contenido de cloruros totales en hormigones endurecidos y puestos en servicio.
UNE 112011	“Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio”	2011	hormigón endurecido	Ensayo para determinar la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio.
UNE 112072	“Determinación de la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio mediante medida de la resistencia a la polarización”	2011	acero	Ensayo para determinar la velocidad de corrosión de armaduras en laboratorio a partir de la medida de la resistencia a la polarización (RP).

cualquier tipo de armadura embebida en hormigón endurecido, puesto en servicio o en probetas de laboratorio [22] [53].

Los usos factibles de la medición del potencial de corrosión libre o en circuito abierto son:

Φ Identificar zonas activas y pasivas en la armadura.

Φ Conocer el comportamiento de zonas intervenidas.

Φ Delimitación y selección de zonas para la

toma de testigos para identificación de agentes agresivos, carbonatación, etc.

Φ Conocimiento del material sobre el que diseñar e implementar un sistema de protección catódica.

Procedimiento

1. Conectar la armadura al polo (+) y el electrodo de referencia al polo (-), limpiando previamente el óxido o restos de hormigón. Fluctuaciones de 20-30 mV indican un contacto defectuoso.

2. Previa localización de la armadura (detector

[53] UNE / AENOR. Norma española. UNE 112083/2010. Génova: UNE, 2010.

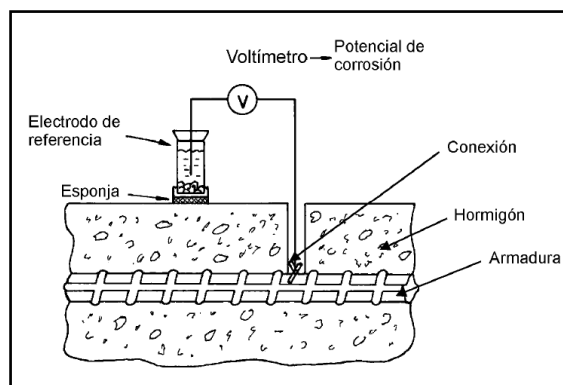


Figura 2.93. Esquema de medición de potencial de corrosión (E_{corr}) sobre la superficie de hormigón.

magnético), realizar medidas discretas de forma perpendicular a la armadura o mapas de potencial sobre una cuadrícula regular. (0.5-2 metros de espaciado). Así se localizarán los puntos de interés.

3. Humedecer la superficie del hormigón para asegurar el contacto electrolítico y mantener saturada con la misma agua la esponja colocada entre el electrodo de referencia y el hormigón.

4. Establecer contacto eléctrico con la armadura y desplazar el electrodo de referencia por los puntos seleccionados en el apartado 2 (figura 2.93). Se considera el potencial estable para variaciones inferiores a 2 mV en 30 segundos.

Interpretación de resultados

La medida del potencial de corrosión únicamente aporta información cualitativa del riesgo de corrosión de las armaduras. Para un aporte cuantitativo habría que determinar la velocidad de corrosión.

Tabla 2.13. Valores límite de referencia de potencial para discernir entre armaduras activas o pasivas en función del electrodo de referencia.

Electrodo	Valores límite de E_{corr} para riesgo de corrosión		
	< 10 %	$\cong 50\%$	> 90%
Cu/CuSO ₄ saturado	> - 275 mV	- 275mV < E_{corr} < - 425mV	< - 425 mV
Calomelanos (ESC)	> - 200 mV	- 200mV < E_{corr} < - 350mV	< - 350mV

Por tanto deben compararse los valores obtenidos con los de armaduras sin corroer para detectar las zonas deterioradas. Los valores de la tabla 2.13 sirven de referencia para discernir entre armaduras activas o pasivas sin otro recubrimiento que no sea el propio hormigón no carbonatado.

Limitaciones del método

⊕ Armaduras recubiertas (epoxi, galvanizado, etc.) o en presencia de inhibidores.

⊕ Existencia de corrientes vagabundas.

⊕ Estructuras con sistema de protección catódica.

Factores influyentes

⊕ Espesor del recubrimiento y grado de absorción de agua.

⊕ Si la resistividad del hormigón es elevada (secos y/o carbonatados) la polarización es menor y por tanto la detección de áreas de corrosión.

⊕ Las zonas más húmedas dan lugar a medidas de potencial más negativos sin que éstas sean necesariamente activas.

UNE 112010/2011. CORROSIÓN EN ARMADURAS. DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN HORMIGONES ENDURECIDOS Y PUESTOS EN SERVICIO

Esta norma prescribe el ensayo para determinar los cloruros totales en hormigones endurecidos y puestos en servicio, incluidas las probetas de laboratorio. El ensayo no tiene en cuenta la procedencia de los iones, solamente determina si existen cloruros en las proximidades de las armaduras y determinar el perfil de penetración. Se utiliza el método volumétrico Volhard para determinar el contenido en tanto por ciento en peso [22] [54].

Procedimiento

1. Extracción, secado y triturado de la muestra de hormigón.
2. Ataque de la muestra con ácido nítrico diluido en ebullición.

3. Precipitación de cloruros añadiendo cantidad patrón de nitrato de plata.

4. Lavado con ácido nítrico y eliminación del precipitado.

5. Valoración de nitrato de plata excedente con sulfocianuro de amonio.

6. Repetir el paso 5 sin muestra de hormigón.

[54] UNE / AENOR. Norma española. UNE 112010/2011. Génova: UNE, 2011.

7. Cálculo de contenido de cloruros en relación al tanto por cien en peso de la muestra de hormigón mediante la fórmula:

$$\text{Cl}^- (\% \text{ en peso}) = \frac{0.1773 \times (V_2 - V_1)}{m_1} \quad (2.145)$$

m_1 : masa de la muestra de ensayo de hormigón (g).

V_1 : volumen de la disolución de sulfocianuro para valorar la disolución de ensayo (ml).

V_2 : volumen de la disolución de sulfocianuro para valorar en blanco (ml).

8. Obtención del perfil de penetración de cloruros caso de realizar el ensayo sobre muestras de distintas profundidades (figura 2.94).

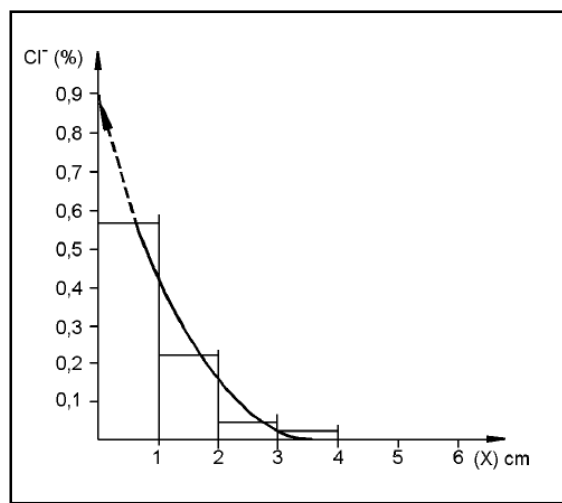


Figura 2.94. Perfil de cloruros típico a partir de testigos extraídos del hormigón a varias profundidades.

UNE 112011/2011. CORROSIÓN EN ARMADURAS. DETERMINACIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN EN HORMIGONES ENDURECIDOS Y PUESTOS EN SERVICIO.

Esta norma describe un método de ensayo para determinar la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio, o en probetas que emulen tales condiciones. Esta prueba únicamente muestra el grado de avance en cierto momento en la vida de la pieza, pues si no se ponen medios la carbonatación continúa. Si la carbonatación ha llegado hasta las armaduras éstas estarán en condiciones de corroerse [22] [55].

Procedimiento

1. Extracción de la muestra o testigo y fracturación del mismo. Apertura de la cata hasta la armadura caso de realizarse el ensayo in situ.

[55] UNE / AENOR. Norma española. UNE 112011/2011. Génova: UNE, 2011.

2. Aplicar el indicador de pH por nebulizado o goteo sobre la fractura reciente, limpia y hacia arriba.

3. Medida de la profundidad del frente carbonatado tras 15-30 minutos de espera con una precisión de 0.5 mm teniendo en cuenta:

- Si la carbonatación es homogénea.
- Si el frente de carbonatación es irregular.
- Si el color no es rojo indica que el pH está entre 8 y 9,5.
- Se deben considerar zonas carbonatadas las áreas de transición que hayan perdido su color pasadas 24h.
- Se recomienda no tomar medidas en elementos que conformen esquinas.

UNE 112072/2011. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN ARMADURAS EN LABORATORIO MEDIANTE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.

La resistencia a la polarización es un dato que se obtiene de forma instantánea y proporciona datos cuantitativos acerca de la intensidad de corrosión por unidad de superficie de metal.

Como técnica no destructiva es factible su aplicación de forma repetida para hallar así la velocidad de corrosión en función del tiempo a partir de la ley de Ohm .

El ensayo es aplicable a todo tipo de probetas de mortero y hormigón con armaduras embebidas, también permite la aplicación en celdas de corrosión [22] [56].

Procedimiento

1. Preparación de la celda de corrosión compuesta por dos electrodos de trabajo (ET) en forma de armaduras de acero que deberán ser decapadas mecánica y químicamente. Se limitará el área de ataque lateral mediante material aislante. Al montar la celda el conjunto deberá quedar hermético.

2. Preparación de la disolución que simula los poros del hormigón utilizando agua desionizada siempre saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

3. Si se usan probetas de hormigón, tener bien definida la geometría según sea cúbica o cilíndrica, así como el tamaño máximo del árido. Se deberán disponer esponjas húmedas entre la superficie de hormigón y el electrodo de referencia y contraelectrodo externo.

[56] UNE / AENOR. Norma española. UNE 112072/2011. Génova: UNE, 2011.

4. Conexión del pontenciostato.
5. Medir E_{corr} .
6. Aplicar una polarización de $\pm 10-30$ mV a la armadura entorno al potencial de corrosión (E_{corr}) determinando la respuesta de la intensidad para una velocidad de barrido de 10mV/min.
7. Compensación de la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y la referencia siendo la resistencia total ($R_{P,medida}$) la suma de la resistencia de polarización ($R_{P,real}$) y la resistencia óhmica (R_{Ω}):
8. Cálculo de R_p según:

$$R_{P,medida} = R_{P,real} + R_{\Omega} \quad (2.146)$$

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I \times AA} \quad (2.147)$$

ΔE : rango de polarización de electrodo de trabajo ($\pm 10-30$ mV) respecto a E_{corr} .

ΔI : incremento de corriente (μA).

R_p : resistencia a la polarización ($k\Omega$).

AA : área de ataque (cm^2).

P_{at} : masa atómica del metal en g/mol.

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión en $\mu A/cm^2$.

n : número de electrones intercambiados, equivalentes/mol.

ρ : densidad del metal (g/cm^3).

Interpretación de resultados

La velocidad proporciona información cualitativa del proceso de corrosión de armaduras. Por tanto es importante realizar un seguimiento de este parámetro a lo largo del tiempo. El estudio de la temperatura y humedad de los poros de la probeta, los agentes contaminantes (cloruros y carbonatación) o aditivos, adiciones e inhibidores son las aplicaciones usuales de esta técnica.

Valores límite de referencia

Una vez aplicada la técnica se debe determinar si la armadura se encuentra en estado pasivo o activo. Se considera un acero pasivo para $i_{corr} < 0.1 \mu A/cm^2$ equivalente a $v_{corr} < 1.16 \mu m/año$. Los criterios de valoración ofrecidos por la norma quedan reflejados en la *tabla 2.14*.

Tabla 2.14. Valores límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión para identificar el nivel de ataque de la armadura.

Intensidad de corrosión, i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Velocidad de corrosión, v_{corr} ($\mu m/año$)	Nivel de corrosión
< 0,1	< 1,16	DESPRECIABLE
0,1 a 0,5	1,6 a 5,8	BAJO
0,5 a 1	5,8 a 11,6	MODERADO
> 1	> 11,6	ALTO

9. Cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) según:

B : valor constante de 26 mV.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2.148)$$

10. Cálculo de la velocidad de corrosión como:
 m : pérdida de masa en ($mg/dm^2 \cdot d$) (mdd).

$$v_{corr} \left(\frac{\mu m}{año} \right) = 36.5 \times \frac{m(mdd)}{\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)} \quad (2.149)$$

$$m = 0.08955 \times \frac{P_{at} \times i_{corr}}{n} \quad (2.150)$$

3.4. INTERACCIÓN ACERO-HORMIGÓN

El hormigón armado se caracteriza por sus altas prestaciones mecánicas y por la contribución de durabilidad sobre el propio armado interior [45].

3.4.1. PASIVACIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN

Durante la hidratación de los silicatos del cemento se forma hidróxido cálcico, dando lugar a una disolución de elevada alcalinidad (pH 12-14) en los poros del hormigón. También quedan incorporados los álcalis como sulfatos en el clínker. De este modo, en la interfaz acero-hormigón se forma una delgada capa pasivante, autorregenerable (nm) (*figura 2.95*), compuesta por óxidos de hierro más o menos hidratados con cantidad variable de Fe^{2+} y Fe^{3+} [45].

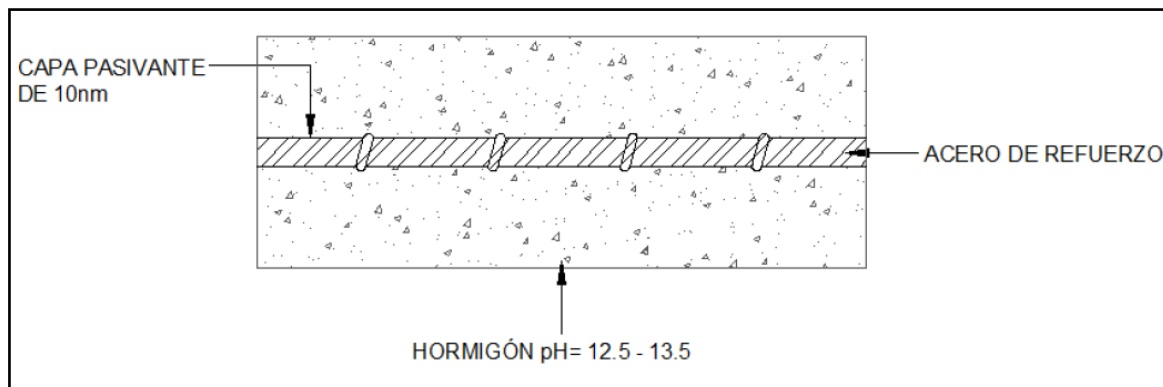


Figura 2.95. Armaduras pasivadas, acero estable indefinidamente.

Sin embargo, esta película protectora puede ser destruida caso de darse la carbonatación del hormigón (disminución de la alcalinidad) o por presencia de iones despasivantes [57]. El grado de progresión de estos agentes depende de la calidad del recubrimiento, ya que éste es la única barrera física entre el metal y la atmósfera, por lo que su espesor y permeabilidad serán determinantes [45].

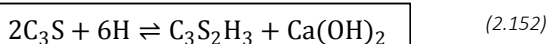
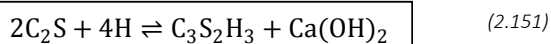
3.4.2. EL CEMENTO Y LAS REACCIONES DE HIDRATACIÓN

El hormigón está compuesto por áridos y el producto de la reacción del cemento y el agua de amasado. Los cementos comunes se basan en el Portland. La estructura y composición (tabla 2.15) de la pasta de cemento resultante determina la durabilidad y comportamiento a largo plazo del hormigón [45].

Tabla 2.15. Principales componentes del cemento Portland y porcentajes típicos en masa.

Componente	Formulación	Abreviatura	Porcentaje
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	45-60%
Silicato bicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	5-30%
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	6-15%
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	6-8%
Yeso	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CS	3-5%

Los aluminatos se encargan del fraguado de la pasta de cemento asistidos por el yeso, la hidratación de los silicatos aporta la resistencia. Es en las reacciones de hidratación de los silicatos bicálcicos (ec. 2.151) y tricálcicos (ec. 2.152) donde se forma la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que, junto al hidróxido sódico (NaOH) y al hidróxido de potasio (KOH), es la responsable de la alta alcalinidad del hormigón [22].



[57] Cobo, A. Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón Armado. (2001).

3.4.3. POROSIDAD, RELACIÓN A/C Y CURADO

Las reacciones de hidratación de la pasta de cemento siempre da lugar a la formación de una red de poros conectados entre sí. Del tamaño y conectividad de éstos depende su capacidad de transporte de especies agresivas [45].

Las dimensiones de los poros capilares, huecos sin relleno de pasta endurecida, serán mayores para relaciones a/c elevadas. Además un adecuado curado garantiza una hidratación completa de toda la fracción de cemento. Por otro lado, una conveniente compactación del hormigón fresco evita la aparición de poros de gran tamaño por aire atrapado durante el amasado.

Considerando hormigón en lugar de cemento se debe tener en cuenta la presencia de árido, pues

en la interfase entre éste y la matriz cementante la pasta de cemento tiende a ser más porosa.

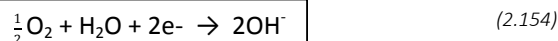
3.5. NATURALEZA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN

La destrucción de la capa pasivante y el deterioro del propio metal se debe a la aparición de una pila electroquímica en presencia de oxígeno y agua [45]. Atendiendo al fundamento electroquímico ya estudiado en el apartado 2.3 de este capítulo, en el ánodo se oxida el metal (ec. 2.153), cuyos electrones liberados al medio neutro o alcalino son consumidos en el cátodo por reducción de

oxígeno (ec. 2.154) [22].

Ánodo y cátodo, situados sobre la superficie metálica, quedan conectados eléctricamente, ya que el metal es altamente conductor. El papel del electrolito es garantizar el transporte de iones por difusión y cerrar el circuito eléctrico [45].

Los iones Fe^{2+} reaccionan con los iones OH^- formando hidróxido de hierro (II) (ec. 2.155) (figura 2.96). En presencia de oxígeno la reacción continúa hasta producir $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y Fe_2O_3 , para finalmente, tras una distendida oxidación, formar $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Fe_3O_4 (geotita lepidocrocita y magnetita). La herrumbre es una mezcla de estos tres óxidos [45]. La cantidad de metal disuelto en este proceso es proporcional a la corriente de corrosión conforme a la ley de Faraday [22].



simultánea y significativa de oxígeno y humedad, pues la cinética del ataque depende de estos factores.

Además, existen otros factores que pueden desencadenar los procesos redox, como son los pares galvánicos o los cementos menos básicos con adiciones activas (escorias y puzolanas) que parten de una menor basicidad [57]. Las figuras 2.97 y 2.98 esquematizan los factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión, así como sus efectos en las armaduras [58].

3.6.1. CARBONATACIÓN DEL HORMIGÓN

El pH inicial de la disolución de poro del hormigón es de 12-14 (apartado 3.4.1. del capítulo II), encontrándose el armado interior protegido de la corrosión en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix del hierro (figura 2.99) [57].

Del apartado 3.4.3 del presente capítulo se deduce que el hormigón es un material poroso el cual permite el acceso del CO_2 a su red capilar donde existe agua y aire (figura 2.100). Aquí el dióxido

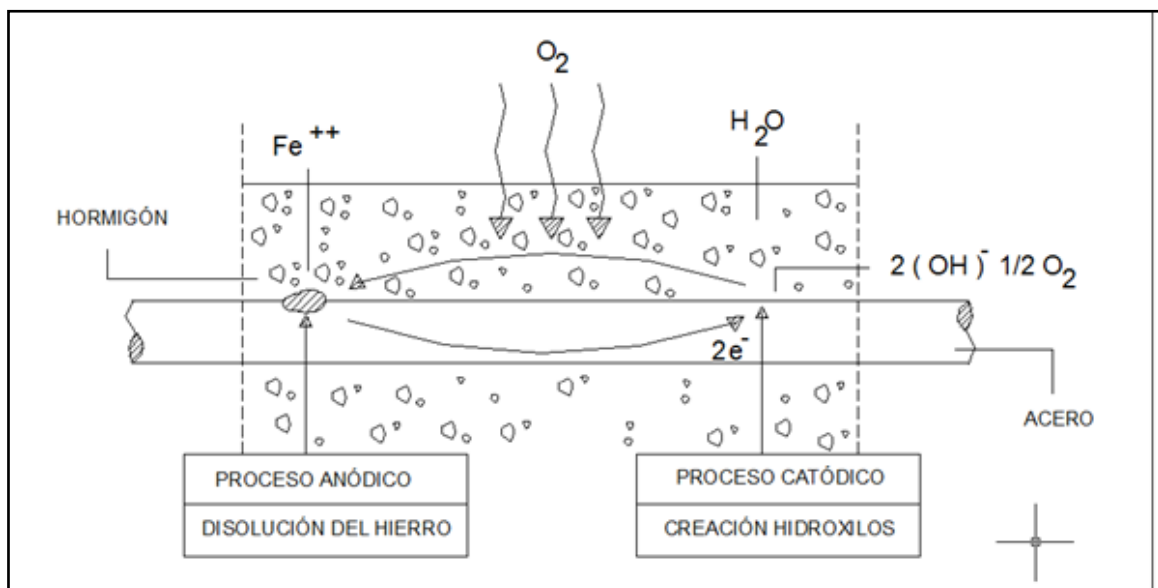


Figura 2.96. Esquema de la formación de una pila de corrosión en el hormigón armado.

3.6. FACTORES DE LA CORROSIÓN EN EL HORMIGÓN

La destrucción de la capa pasivante del acero se debe a la presencia de iones despasivantes, cloruros y sulfatos, que alcanzan las armaduras procedentes del amasado o que penetran desde el ambiente exterior, o al descenso de la alcalinidad de la disolución de poro por reacción con sustancias ácidas del medio, es decir, la carbonatación del hormigón [57].

En todo caso será necesaria la presencia

de carbono reacciona con los componentes de la disolución de poro ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, $\text{K}(\text{OH})$) (ec. 2.156-2.157-2.158) resultando un descenso del pH de la misma hasta valores inferiores a 9 [22]. De este modo el hormigón presenta unas zonas con $\text{pH}=9$ y otras con $\text{pH}=12$ (figura 2.101) donde la armadura pasa del estado pasivo a la zona de

[58] Rivera, H. Análisis y Determinación de Velocidad de Corrosión en Armaduras de Hormigón Estructural sometidas a Sustancias Agresivas e Inhibidoras, mediante Voltametría Cíclica y Espectroscopía de Impedancia. TFM. UPV. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación. Máster de Edificación. Esp. Tecnología (2012).

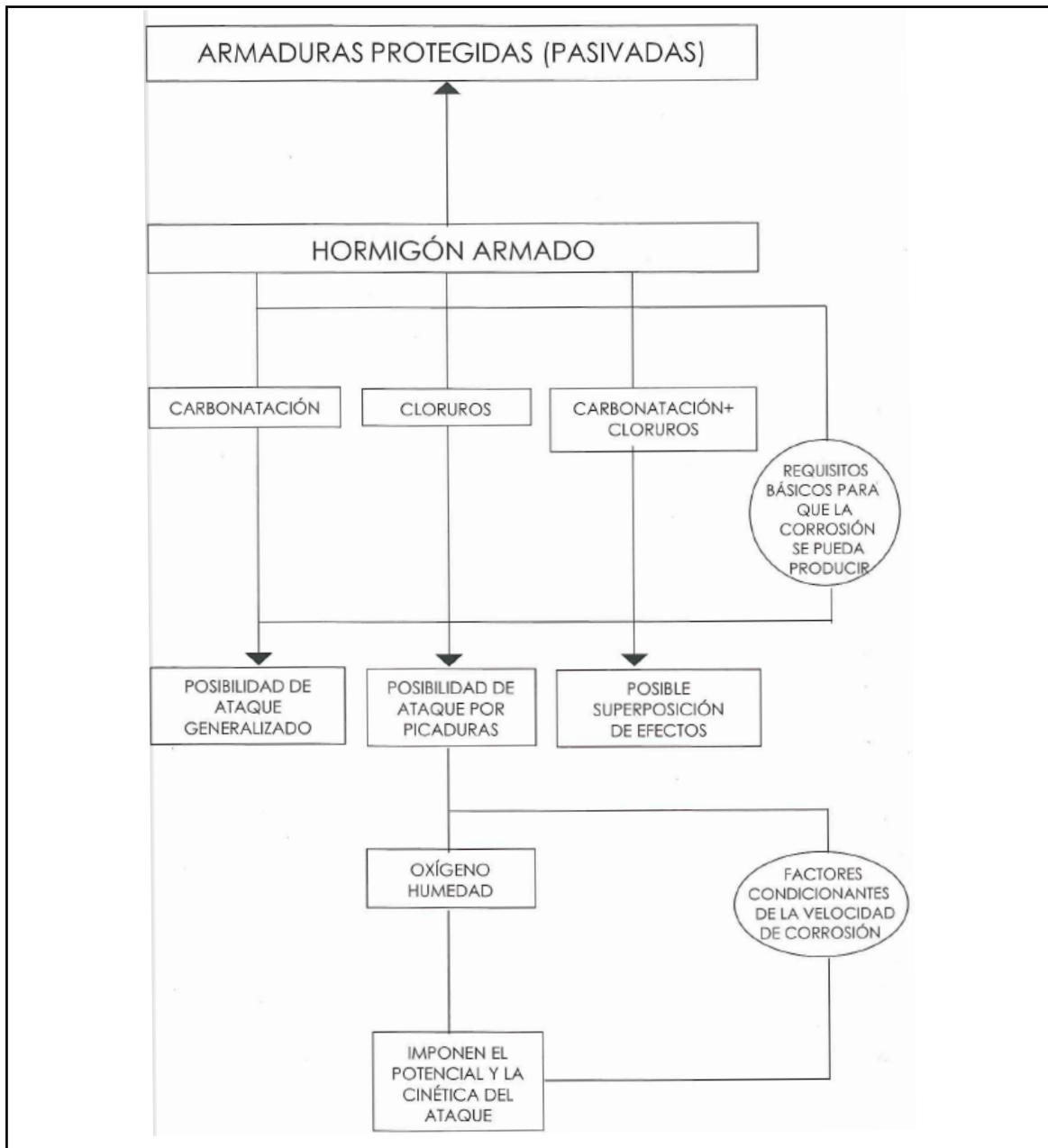


Figura 2.97. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión de las armaduras en estructuras de hormigón armado.

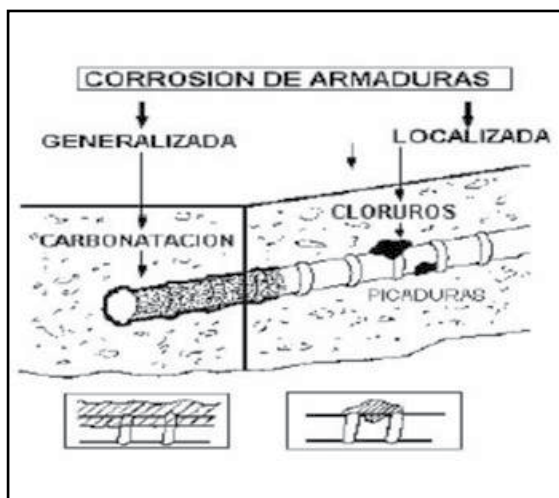
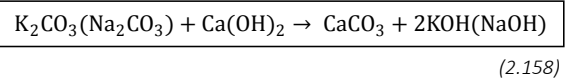
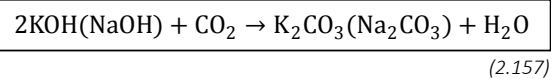


Figura 2.98. Tipos de corrosión de armaduras y factores que la provocan.



corrosión del diagrama de Pourbaix del hierro (figura 2.99). Aún así, según el CEB, por debajo de pH11 ya supone la rotura de la capa pasivante [57].

El proceso de difusión del CO₂ atiende a la ecuación 2.159 (figura 2.102). Los resultados se ajustan bien para ambientes con baja humedad, mientras que para humedades altas la predicción es conservadora [57]. De este modo se establece

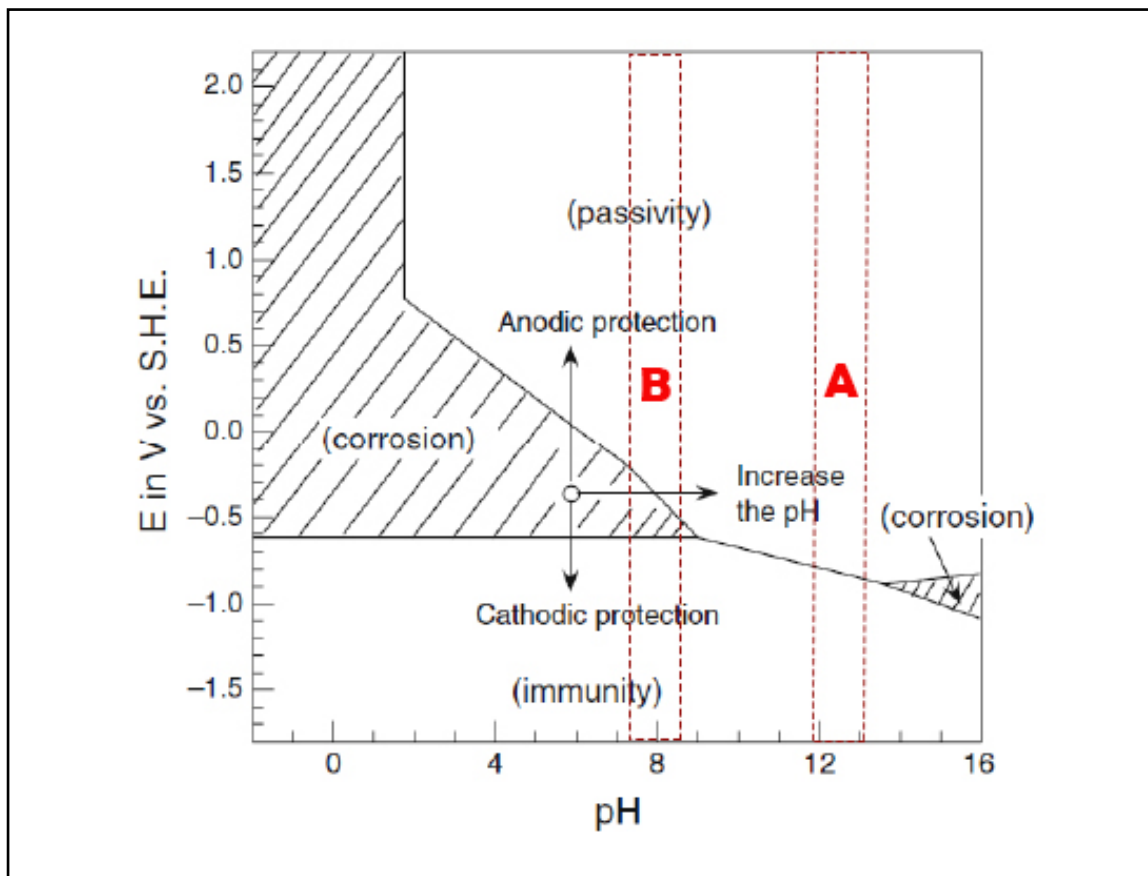


Figura 2.99. Diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro a 25°C, indicando la transición de A-B para un descenso de pH.

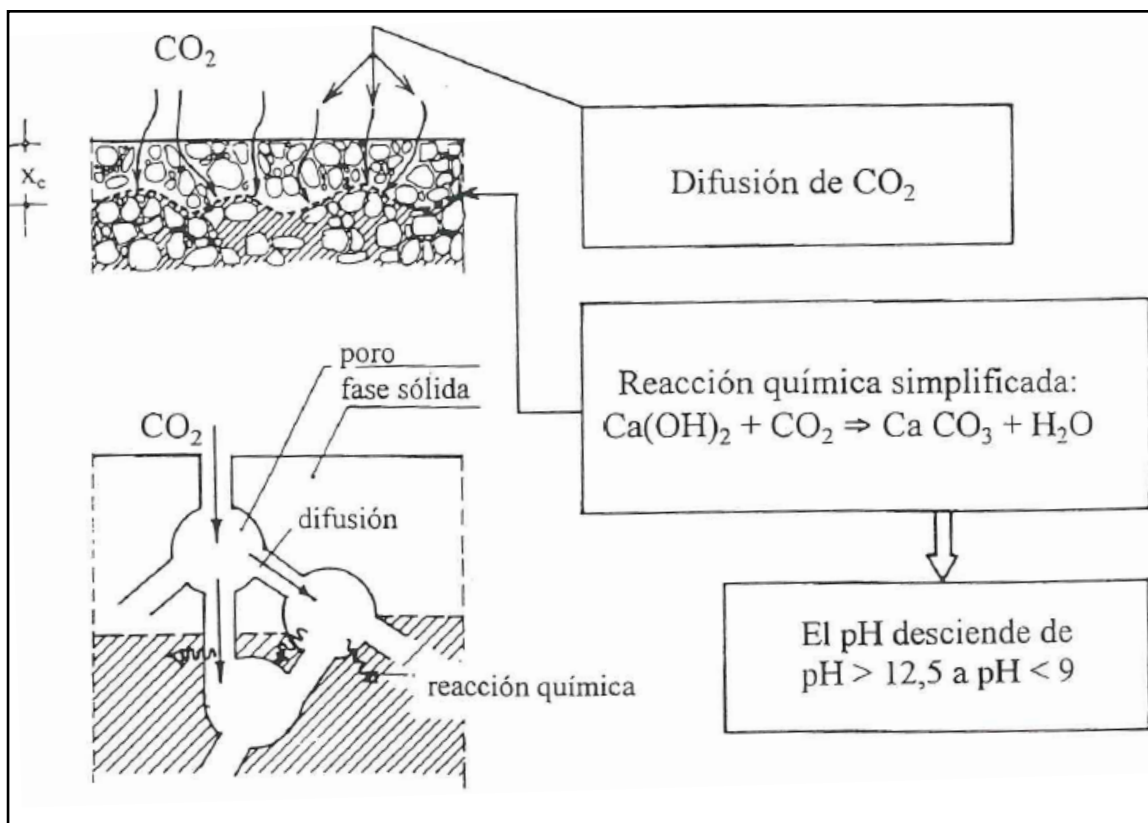


Figura 2.100. Proceso de carbonatación del hormigón.

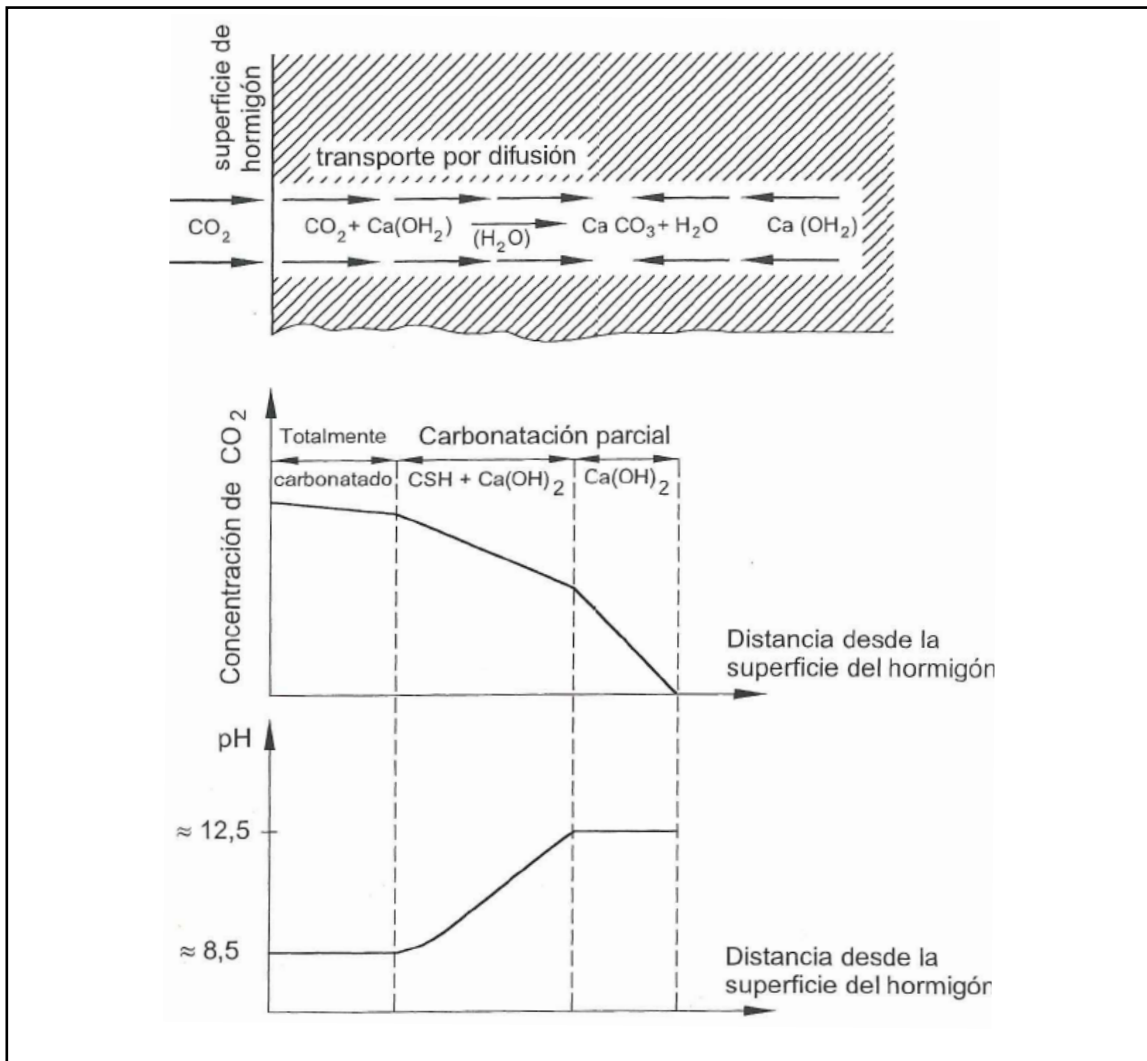


Figura 2.101. Modelo simplificado para la carbonatación del hormigón.

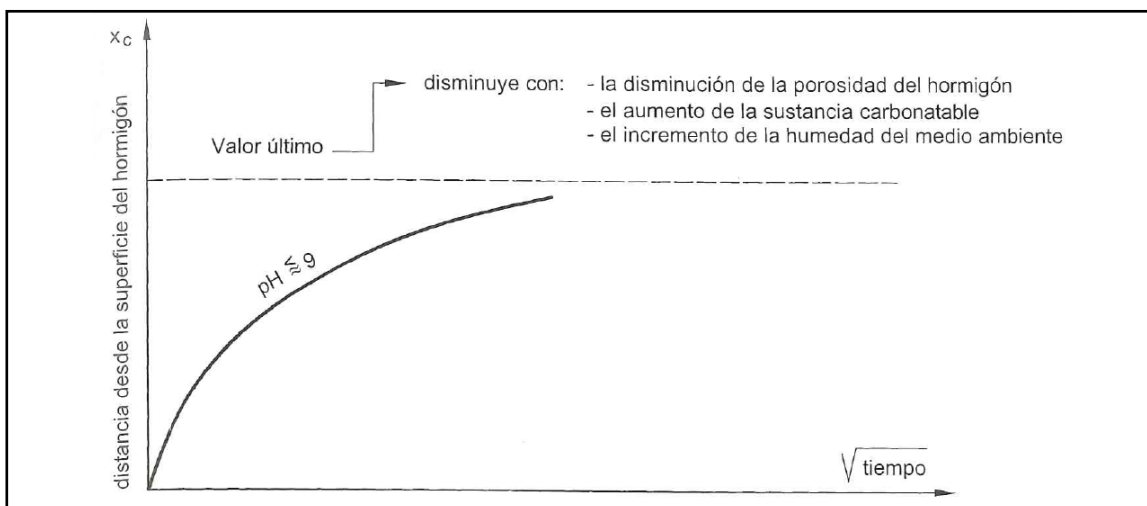


Figura 2.102. Avance del frente de carbonatación en función del tiempo.

una profundidad límite del frente carbonatado (figura 2.102).

$$x_c \rightarrow K_c + \sqrt{t}$$

(2.159)

x_c : profundidad de la capa carbonatada (mm)

K_c : constante de carbonatación (mm/año)

t : tiempo (años)

El proceso de carbonatación depende principalmente de la concentración de CO_2 (figura

2.101), la permeabilidad del hormigón, cantidad de sustancia carbonatable y humedad relativa del ambiente. En general una baja dosificación en cemento y una alta relación a/c favorecen el fenómeno de carbonatación, aunque se debe tener en cuenta que éste se produce con concentraciones de CO₂ muy bajas. Además, una cantidad elevada de sustancia carbonatable disminuye la profundidad última de carbonatación [57].

Para humedades relativas entre el 50% y 60% favorecen el proceso, mientras que humedades superiores al 80% lo dificultan, siendo prácticamente imposible en hormigones saturados [45]. Hay que añadir que si en el ambiente hay otros agentes que aumenten la porosidad favorecerán la carbonatación, como el SO₂ al formar complejos expansivos (ettringita), o los ciclos de hielo y deshielo [22].

3.6.2. IONES CLORURO

La acción de ciertos iones despasivantes, cloruros, supone el comienzo y evolución de corrosión de tipo localizada o de picadura por destrucción local de la capa protectora de óxido. De aditivos del hormigón, de sales de deshielo o de ambientes costeros proceden los cloruros que penetran hasta la armadura por difusión a través del hormigón [57].

Los cloruros combinados están ligados mediante enlaces físicos o químicos, mientras que otra porción de cloruros permanece libre en la solución de poro. Esta última fracción es realmente crítica en la corrosión de armaduras. Cuanto mayor sea el contenido en aluminato tricálcico más iones cloro son fijados por el hormigón. De este modo la despasivación del acero por acción de cloruros depende de [57]:

Φ Coeficiente de difusión del hormigón (función del tamaño y distribución de los poros).

Φ Capacidad del hormigón para combinar o fijar cloruros.

Consecuencias directas de la presencia de estos iones son la disminución de la resistividad de la disolución de poro y el aumento de la higroscopicidad del hormigón [45]. Sin embargo el efecto más dañino se produce cuando alcanzan la armadura, pues se forma la pila de corrosión (figura 2.103) de cátodo amplio de producción de OH⁻ (ec. 2.160) y ánodo reducido de oxidación del metal (ec. 2.161) [22]. La elevada relación superficie catódica (película pasivante)/anódica (picadura) da lugar a velocidades de corrosión vertiginosas.

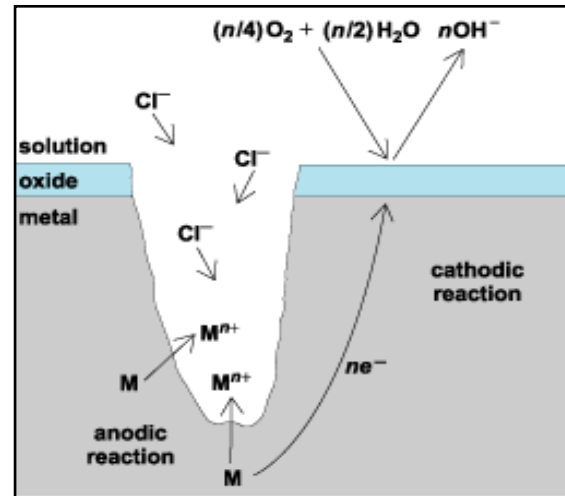
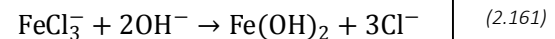
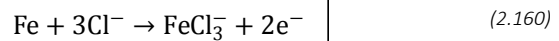


Figura 2.103. Mecanismo de la corrosión electroquímica en presencia de cloruros.

En las áreas catódicas la formación de OH⁻ conlleva un aumento de pH al mismo tiempo que la corriente de carga negativa tiende a eliminar cloruros. Mientras, en el ánodo, foco de migración y reciclado de Cl⁻, se produce una acidificación por hidrólisis de los productos de corrosión (FeCl₂) [45].

Variaciones de humedad y diferencias de concentración de cloruros dan lugar a nuevos ánodos, cuya agrupación final da un aspecto similar a zonas de corrosión generalizada.

En definitiva, los cloruros no son capaces por sí mismos de iniciar la corrosión, sino que deben concurrir junto al oxígeno y las heterogeneidades de la capa protectora [45].

PENETRACIÓN DE CLORUROS

La difusión en fase estacionaria se rige por la primera ley de Fick, ya que se trata de un proceso de transferencia de masa unidireccional por gradiente de concentración de a especie que difunde. Sin embargo en estructuras reales de hormigón esta situación no se alcanza, por tanto el flujo es función del tiempo como refleja la segunda ley de Fick (ec. 2.162) [45].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.162)$$

Integrando la ecuación anterior y suponiendo la concentración del ión que difunde constante (C₀), el coeficiente de difusión D invariable y la cantidad inicial de cloruros nula, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{C(x, t)}{C_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.163)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (2.164)$$

La ecuación 2.163 se utiliza para describir numéricamente los perfiles de concentración de cloruros en el hormigón. Para estructuras

3.6.3. IONES SULFATO

Las sales de sulfato contienen el anión despasivante SO_4^{2-} , cuya presencia en cantidades suficientes es factor desencadenante de la corrosión. Al igual que los cloruros rompen localmente la capa de pasivación desencadenando la corrosión por picaduras [58].

El ataque al metal siempre comenzará en aristas y esquinas agudas, derivando en fisuraciones que

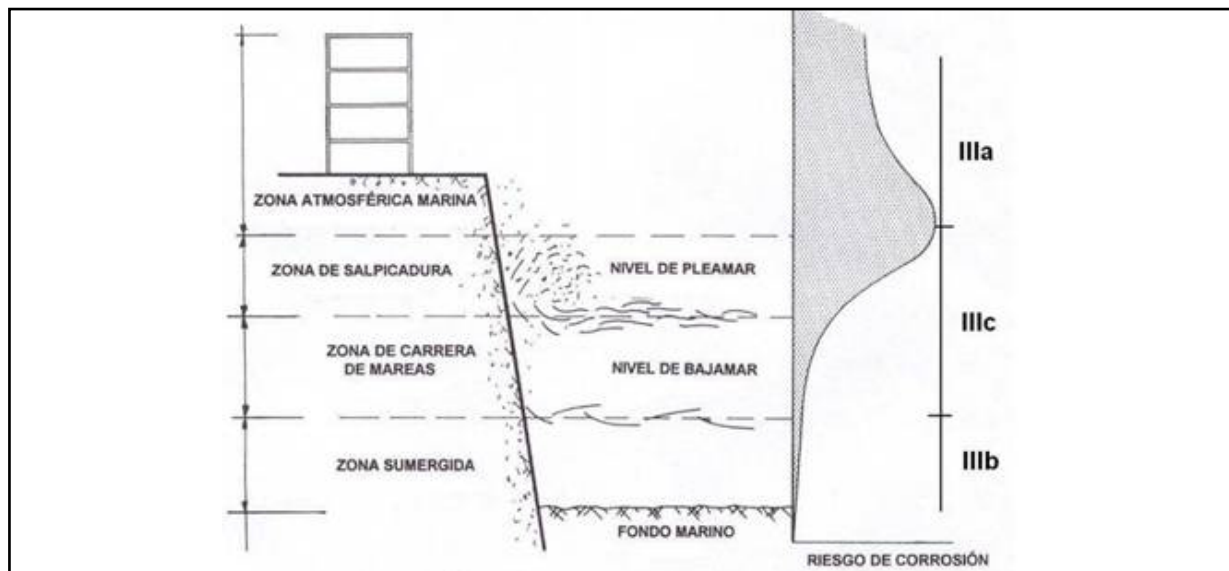


Figura 2.104. Distintas zonas de una estructura marina, en relación con la penetración de cloruros y el riesgo de corrosión de armaduras.

expuestas en ambientes marinos el contenido de cloruros en la superficie (C_s) dependerá de la posición relativa respecto al nivel medio del agua, altura de las olas, etc. (figura 2.104). En cuanto al coeficiente de difusión aparente (D_a), éste depende de la porosidad, relación a/c , compacidad, curado, etc., del hormigón. A menor D_a mayor resistencia a la penetración de cloruros [45].

UMBRAL DE DESPASIVACIÓN

La destrucción de la capa pasiva solo se da si se alcanza una concentración crítica (Umbral de despasivación) de iones cloruros en relación con la concentración de iones hidroxilo disueltos en la solución de poro. Esta relación se estima en 0,6 Cl^-/OH^- . Este umbral, en pHs mayores a 12, es el único parámetro que rige la velocidad de corrosión. Cuando $\text{Cl}^- < \text{OH}^-$ se forma un hidróxido ferroso estable [22].

La concentración crítica de cloruros está directamente ligada al potencial del acero, relacionado a su vez con la disponibilidad de oxígeno. La porosidad o huecos macroscópicos de aire ocluido serán responsables de la concentración de este gas [22].

serán una puerta abierta a los gases oxidantes.

La procedencia de los sulfatos se atribuye a suelos orgánicos, suelos que contengan turbas, suelos arcillosos o a sus aguas freáticas que pueden producir sales sulfatadas. Los sulfatos de origen natural en forma de sales más agresivas son el sulfato de amonio (NH_4SO_4), el sulfato de calcio (CaSO_4 , o yeso), el sulfato de magnesio (MgSO_4), el sulfato de sodio (Na_2SO_4) [58].

Otra fuente natural de sulfatos, es el agua de mar, ya que contiene sales disueltas como cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl_2), sulfato de magnesio (MgSO_4), sulfato de calcio (CaSO_4), cloruro de potasio (KCl), y sulfato de potasio (K_2SO_4).

El ataque por sulfatos al hormigón se debe a:

Φ La reacción química del hidróxido de calcio (cal libre), que forma sulfato de calcio (yeso).

Φ La combinación del yeso con el aluminato de calcio hidratado para formar sulfoaluminato de calcio (etringita).

Tales reacciones producen un aumento

del volumen sólido (18%), y en particular la formación de etringita da lugar a expansiones, rupturas y ablandamiento del hormigón. Además de este nefasto efecto, los sulfatos producen una reducción en la resistencia mecánica debido a la pérdida de adherencia entre la pasta y las partículas del agregado [58].

Factores influyentes en la acción expansiva de los sulfatos son:

Φ Las condiciones de exposición del hormigón.

Φ La presencia de humedad.

Φ La permeabilidad del hormigón, que influye en la velocidad de transporte de los iones sulfato.

Φ La descomposición del hormigón, principalmente el tipo y cantidad de cemento (Contenido de aluminato de calcio C_3A).

Se deduce la necesidad de suelos húmedos ricos en sulfatos o ciclos de humectación-secado con aguas portadoras de este ión para que se produzca la disgregación del hormigón. Una evaporación superficial da lugar a una concentración de sulfatos peligrosa en el espesor del recubrimiento del armado.

UMBRAL CRÍTICO

El Umbral crítico de las soluciones con contenido de sulfatos, para producir condiciones severas en procesos de corrosión en el hormigón armado, esta establecido por la Normas ACI201.2R y NTP-E.O60 (tabla 2.16) [58].

Tabla 2.16. Requisitos para proteger el hormigón contra los daños provocados por ataques por sulfatos provenientes de fuentes externas.

Severidad de la potencial exposición	Sulfato soluble en agua (SO_4) ⁺	Sulfato (SO_4) ⁺ en agua, ppm	w/c en masa, máx	Materiales cementicios requeridos
Exposición Clase 0	0.00 a 0.10	0 a 150	Ningún requisito especial para resistencia a sulfatos	Ningún requisito especial para resistencia a sulfatos
Exposición Clase 1	>0.10 y <0.20	>150 y <1500	0.50	C150 Tipo II o equivalente
Exposición Clase 2	0.20 a <0.20	1500 a <10000	0.45	C150 Tipo V o equivalente
Exposición Clase 3	≥0.20	≥10000	0.40	C150 Tipo V más puzolana o escoria

3.6.4. FACTORES ACELERANTES

Tras la despasivación del acero la velocidad de corrosión depende de los siguientes factores [45]:

Φ Humedad interna del hormigón.

Φ Composición de la disolución de poro.

Φ Resistividad del hormigón.

Φ Disponibilidad de oxígeno.

Φ Temperatura del hormigón.

Tabla 2.17. Valores de resistividad del hormigón asociado al proceso de corrosión.

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

El hormigón absorbe humedad ambiental fácilmente pero se seca lentamente. De la estabilidad de la humedad relativa exterior depende que el hormigón alcance un equilibrio o no. La cantidad de agua en los poros determina la resistividad del medio (tabla 2.17) [44] y el tiempo de difusión del oxígeno. En poros saturados el oxígeno tiende a disolverse, lo que retrasa el tiempo de llegada a la armadura [45].

La temperatura actúa sobre la velocidad de corrosión de dos formas. Por una lado, al aumentar la temperatura se favorece la movilidad de iones, mientras que un descenso de la misma puede provocar condensaciones intersticiales o condiciones de poro con alta HR [45].

Otros factores, como la formación de pares galvánicos, la coexistencia de distintos cementos

en la misma estructura, el uso de cementos de alcalinidad inferior al tipo Portland o adiciones activas, las juntas de hormigonado y otras heterogeneidades, junto a los iones despasivantes, dan lugar a pHs ácidos que conllevan a la despasivación local del metal. De este modo desencadenan el proceso de corrosión además de acelerarlo al multiplicar los focos de corrosión [57].

3.6.5. PREDICCIÓN DE LA VIDA ÚTIL DE EHA

El tiempo de vida útil de una estructura de hormigón armado puede establecerse, en términos de cinética, a través de la evolución del deterioro de las armaduras inducido por corrosión. Para ello el modelo cualitativo de Tuutti establece dos fases, la de iniciación o de reunión de condiciones para la despasivación del metal, y la de propagación [45].

El metal embebido en hormigón a pH 13 queda recubierto por una película de óxido protectora. Cuando la carbonatación y los iones despasivantes alcanzan la armadura se acidificará el medio y se romperá localmente tal capa inhibidora. El tiempo para alcanzar tal situación corresponde a la fase de iniciación (figura 2.105), y es función del recubrimiento del armado, de la velocidad de

tensiones radiales de tracción superiores a la resistencia del material. En casos en los que se dan las condiciones favorables el proceso no se detiene, resultando el desprendimiento del recubrimiento de hormigón (figura 2.106) [57] [22].

Si la disponibilidad de oxígeno es baja la velocidad de corrosión también lo es, siendo el volumen de los productos de corrosión del doble al del armado. Estos derivados del proceso difunden a la red porosa del hormigón sin causar la fisuración del mismo. En estos casos lo usual es el fallo de la estructura sea sin previo aviso, pues el acero no trabaja conjuntamente al concreto que lo rodea, no existe adherencia.

Por tanto, no es fácil predecir el tiempo de agrietado del hormigón y su evolución, ya que el

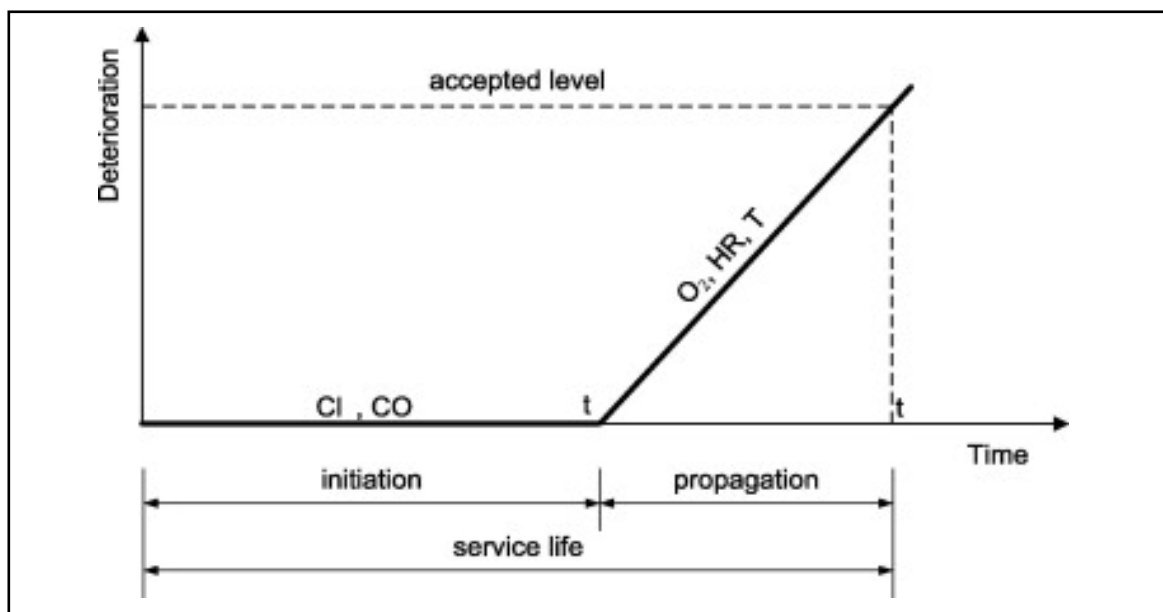


Figura 2.105. Modelo de vida útil de Tuutti.

penetración de los agentes agresivos (calidad del hormigón), así como de la concentración de éstos.

De la velocidad de corrosión o de propagación de la herrumbre, influenciada por la temperatura, humedad y oxígeno, resulta el tiempo en que la estructura alcanza un estado límite aceptable. Esta imposición depende de la pérdida de sección del armado y corresponde al final de la fase de propagación (figura 2.105) [45].

3.6.6. EFECTOS DE LA CORROSIÓN

SOBRE EL HORMIGÓN

La formación de productos de corrosión conlleva un aumento de volumen de 6 veces las propias armaduras. En esta situación el hormigón que acoge el acero se fisura, pues es sometido a

proceso y los productos formados son complejos en sí mismos. Tal dificultad se refleja en:



Figura 2.106. Desprendimiento del recubrimiento del armado de una viga de un puente.

Φ El pH de la disolución, la disponibilidad de O_2 y el contenido de agua determinan la naturaleza de los productos y el tiempo de agrietamiento.

Φ Al ser un proceso dinámico, pues no existe relación lineal con el tiempo, no es posible establecer la tendencia en función del recubrimiento.

Φ Algunos productos de la oxidación pueden migrar a través de los poros.

SOBRE EL ACERO

Una corrosión generalizada e uniforme es responsable de la pérdida de la capacidad mecánica del armado proporcional a la reducción de su sección. Sin embargo, de las pilas de concentración resultan las picaduras en el acero, puntos de concentración de tensiones donde el material queda fragilizado [57] [22].

Tal pérdida de resistencia no tiene repercusión considerable sobre el límite elástico y resistencia a tracción del acero para pérdidas de sección inferiores al 20%. Sin embargo valores inferiores a éstos pueden conducir a una reducción de la ductilidad del armado del 20%.

SOBRE EL SISTEMA DE HORMIGÓN ARMADO

La corrosión afecta principalmente al comportamiento adherente del conjunto de hormigón armado debido a [57] [22]:

Φ La aparición de productos de corrosión en la interfase acero-hormigón, perdiendo el acero la adherencia con el hormigón. Sin embargo para niveles de corrosión pequeños ésta puede aumentar.

Φ La pérdida de sección, que aunque no implica una pérdida de capacidad mecánica significativa, sí afecta a la altura de corruga y por tanto a la adherencia. Según el Comité Euro-International du Beton CEB, armaduras que han perdido un 3% de su sección transversal tienen asociadas una pérdida en la altura de corruga del 20%.

Φ El agrietamiento del hormigón.

Φ Corrosión de la armadura transversal o cercos.

3.7. MÉTODOS DE PROTECCIÓN

Según la EHE las armaduras deben permanecer exentas de corrosión a lo largo de la vida útil de la estructura [45]. Para alcanzar tal propósito deben considerarse los factores descritos en el apartado 3.6 de este capítulo además de prever un diseño adecuado del elemento.

Por un lado están los métodos de protección que actúan sobre el acero:

Φ Recubrimiento metálicos.

Φ Recubrimientos plásticos, resinas y pinturas sobre la armadura.

Φ Protección catódica.

Φ Protección anódica.

Φ Utilización de aceros inoxidables.

De otra parte citar los métodos que actúan sobre el hormigón:

Φ Resinas, ceras, pinturas y membranas de protección sobre el hormigón.

Φ Aditivos inhibidores de la corrosión.

3.7.1. RECUBRIMIENTOS METÁLICOS: GALVANIZADO

Las barras de acero se sumergen en un baño de zinc fundido a 450° , resultando un recubrimiento metálico de sucesivas capas alternas de aleaciones hierro-zinc. La película externa de zinc proporciona una protección catódica al acero, además de formarse sobre ella una capa protectora de óxidos insolubles, compactos y adherentes [45].

Pese a su arraigado uso en EE.UU., en ciertos países europeos no está permitido el uso de este método en hormigón armado y pretensado. Las causas principales se atribuyen a la inestabilidad y posibles heterogeneidades del galvanizado por las condiciones de pH del hormigón y presencia de cloruros, añadido a valores bajos de adherencia en edades tempranas del hormigón. Sin embargo, en concretos carbonatados este tipo de protección muestra un buen comportamiento y caso de darse las condiciones de corrosión el zinc actuará como ánodo de sacrificio, dilatando el deterioro del acero base.

3.7.2. RECUBRIMIENTOS PLÁSTICOS, RESINAS Y PINTURAS SOBRE LA ARMADURA

Los recubrimientos orgánicos tratan de aislar y proteger el acero de los agentes agresivos que difunden en el recubrimiento del hormigón. Su eficacia está ligada a la capacidad para cubrir el armado de forma uniforme, ser resistente, adherente y flexible para no despegarse y transmitir esfuerzos adecuadamente [45].

Las resinas epoxi son las únicas que encajan en el perfil descrito, ya que son aptas para proteger contra la corrosión en hormigones contaminados de cloruros, aumentando tal capacidad a medida que se incrementa el espesor de la capa plástica. Sin embargo, dicho grosor queda limitado a 0.1-0.3 mm, ya que la adherencia de la barra recubierta

con el hormigón debe quedar garantizada.

En general, la efectividad de este método depende de la integridad del recubrimiento, pues surgen dudas en cuanto a su durabilidad en ambientes muy agresivos. Caso de darse tal deterioro, si se encontrase unido el armado protegido a otro sin recubrimiento, éste último actuaría como gran ánodo sobre el cátodo concentrado en la heterogeneidad.

ÁNODOS GALVÁNICOS

Este tipo de protección catódica se realiza mediante manganeso, aluminio o zinc, siendo éste último el más utilizado. El metal se disuelve o sacrifica en el ánodo porque tiene un nivel de Fermi superior al hierro [44], es decir, proporciona la densidad de corriente (electrones) necesaria según lo definido en el punto anterior. De este modo el metal queda protegido actuando como cátodo (figura 2.108).

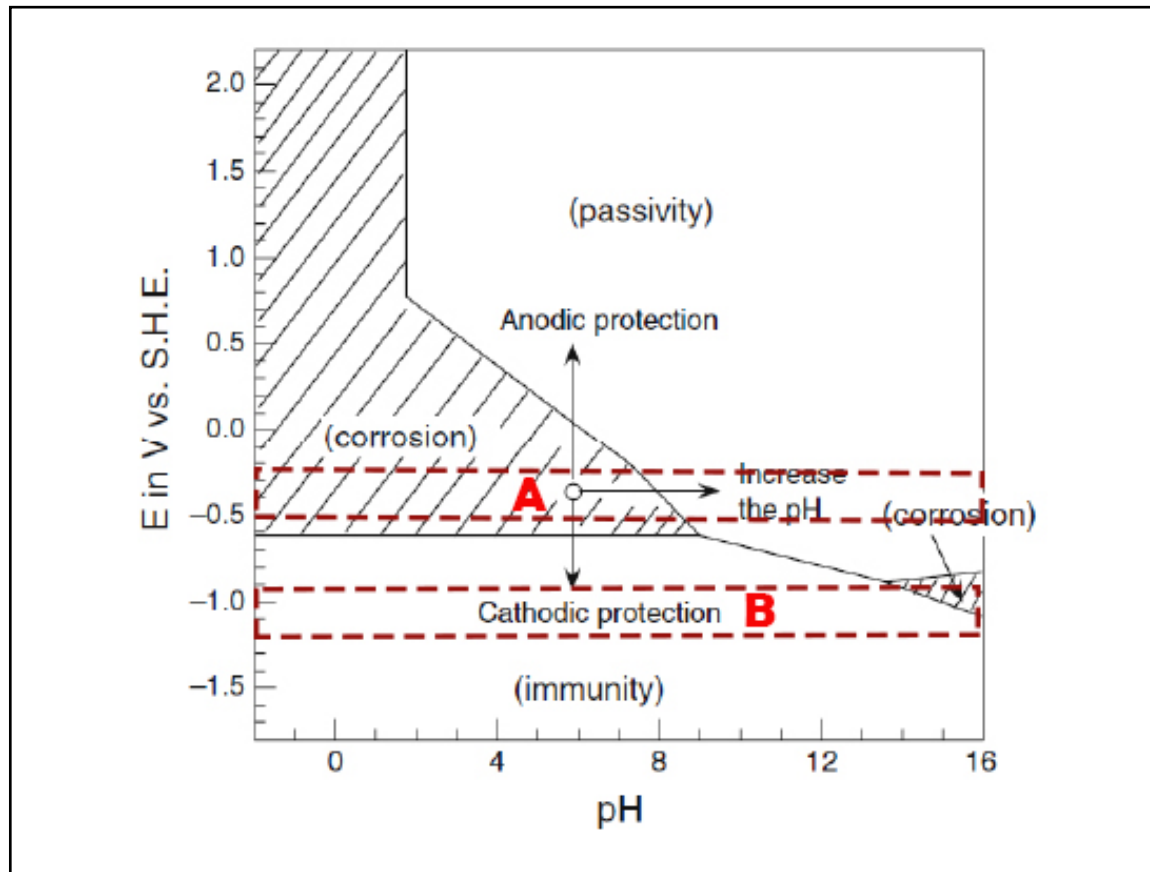


Figura 2.107. Diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro a 25°C, indicando la transición de A-B para la protección catódica.

3.7.3. PROTECCIÓN CATÓDICA

Mediante ánodos de sacrificio o el método de corriente impresa se aplica cierta densidad de corriente para situar al acero en la zona de inmunidad del diagrama de Pourbaix. De este modo se produce la polarización de la armadura necesaria para situar su potencial en dicha área libre de corrosión (figura 2.107) [45].

Desde un punto de vista cinético, la representación del balance oxidación-reducción en el proceso de corrosión da lugar al diagrama de Evans-Tafel. Situando el potencial vs. el logaritmo de densidad de corriente se obtiene que para anular la reacción anódica, es necesario polarizar el metal hasta valores inferiores a E_a aplicando una densidad de corriente I_{pc} (figura 2.109.c) [22].

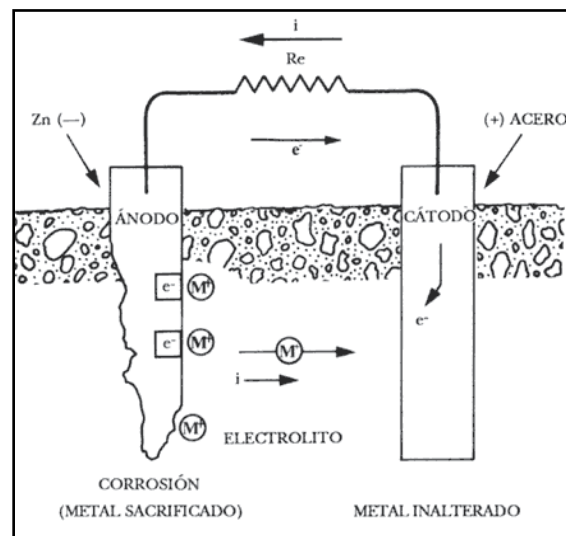


Figura 2.108. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio.

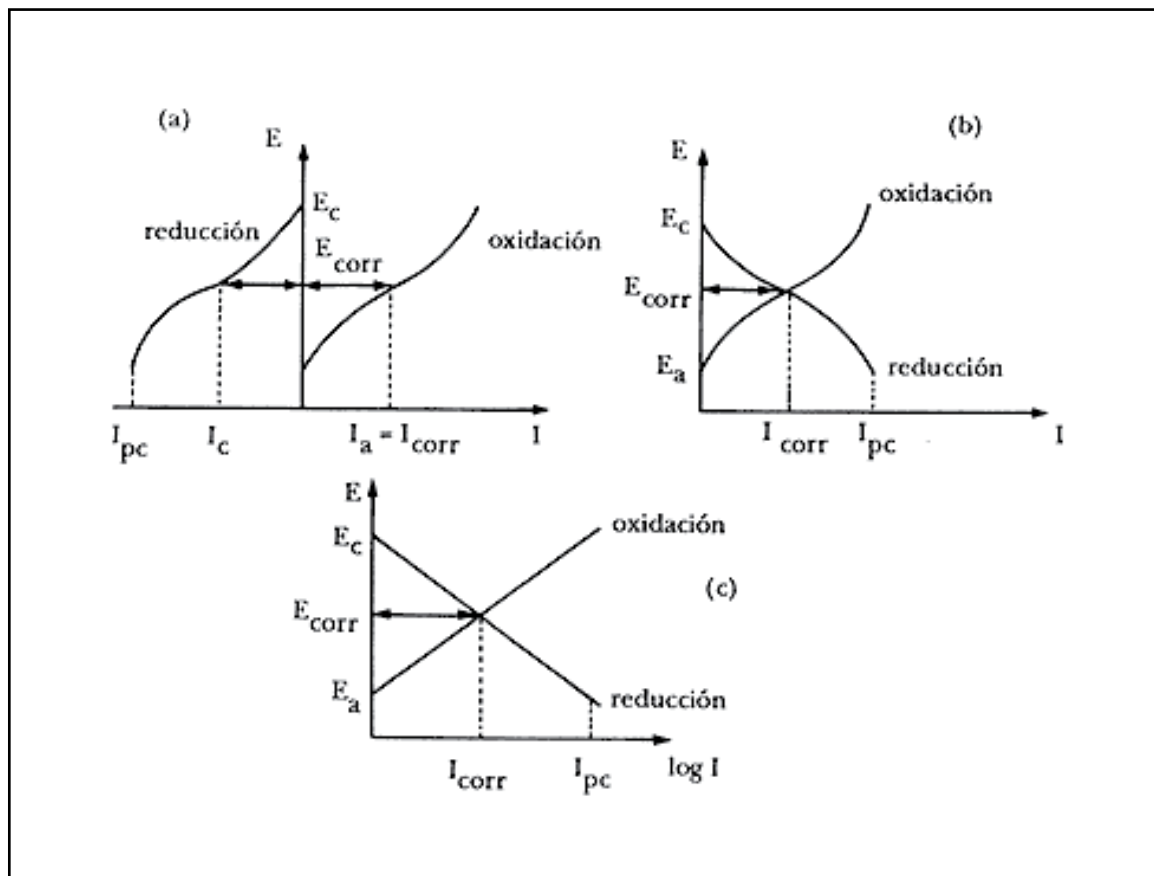


Figura 2.109. Diagrama de Evans de un sistema de corrosión (a) (b) (c).

El material anódico debe reunir las siguientes características [22]:

Φ Un potencial de disolución lo suficientemente negativo como para polarizar la estructura de acero a -0.80 V, pero sin ser excesivamente negativo ya que eso conllevaría un gasto innecesario de corriente. El potencial práctico se estima entre -0.95 V y -1.7 V.

Φ Presentar la mínima tendencia a la polarización, sin desarrollar películas pasivantes protectoras y tener un elevado sobrepotencial para la formación de hidrógeno.

Φ Aportar un elevado rendimiento eléctrico ($A \cdot h/kg$) lo que constituye su capacidad de drenaje de corriente.

Φ La disolución anódica deberá ser uniforme.

Φ Debe ser de fácil adquisición y factible de fundir en diferentes formas y tamaños.

Φ Su coste será razonable, de modo que en conjunción con las características electroquímicas correctas, pueda lograrse una protección a un coste bajo por amperio-año.

MÉTODO DE CORRIENTE IMPRESA

De implantación posterior a los ánodos de sacrificio, este método suministra la densidad de

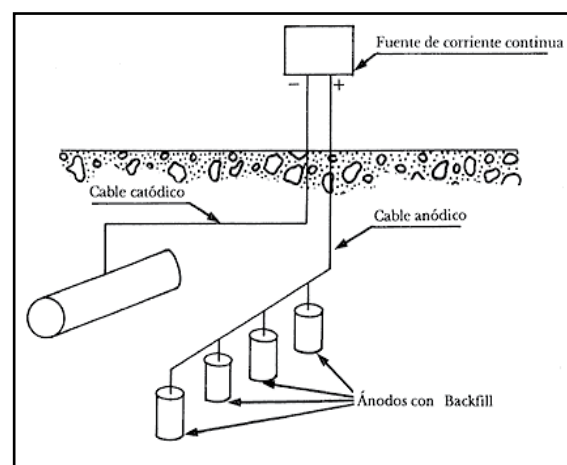


Figura 2.110. Mecanismo de protección catódica con corriente impresa.

corriente necesaria a través de una fuente externa de corriente continua (pura o rectificada) a bajo voltaje. El polo positivo se conecta a un ánodo auxiliar (chatarra de hierro, grafito, aleación de ferrosilicio), distante de la estructura a proteger, la cual se une al terminal negativo (figura 2.110). El propio medio agresivo actúa como electrolito que cierra el conjunto [22] [44].

El electrodo auxiliar, que actúa como ánodo dispersor, se disuelve en menor o mayor grado en función de la naturaleza del propio material y su

intercambio de corriente con el medio agresivo [22].

Las ventajas de este método se resumen en [59]:

Φ Uso de menor número de ánodos y de mayor duración.

Φ Facilidad para alcanzar el potencial e intensidad de corriente de protección en medios poco conductores.

Φ Capacidad ajuste del potencial de protección frente a condiciones cambiantes del medio, sobretodo para sistemas automáticos.

3.7.4. PROTECCIÓN ANÓDICA

Esta técnica, de uso minoritario respecto a la protección catódica, se aplica a la protección de aceros en medios ácidos. Pues en determinadas condiciones el metal expuesto se pasiva, formando sobre su superficie película protectora. Si se aplica una corriente anódica es posible forzar la aparición de la nombradas capas pasivantes de óxidos, lo que dará lugar a un descenso de la velocidad de corrosión a medida que se aumente el potencial.

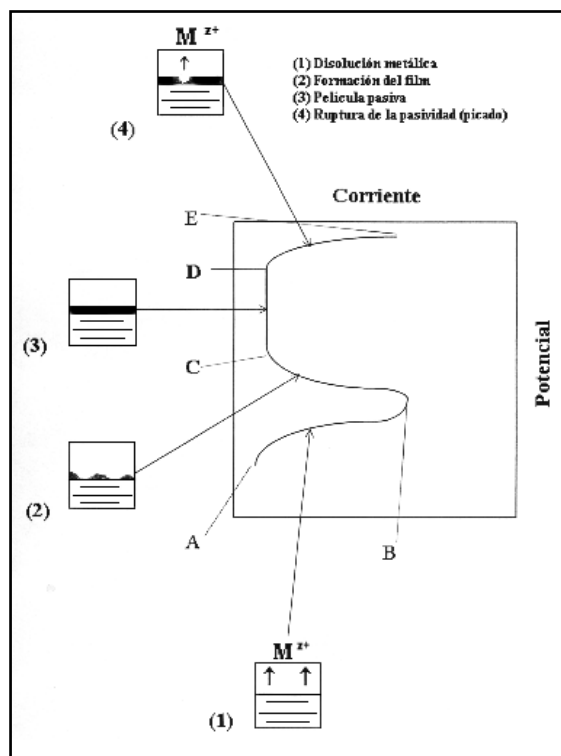


Figura 2.111. Distinción de áreas en una curva de polarización.

Esta situación es equivalente al incremento de concentración del agente oxidante [22].

Las curvas de polarización del metal (potencial vs log intensidad) determinan, para unas condiciones

[59] González, J.A. Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1989.

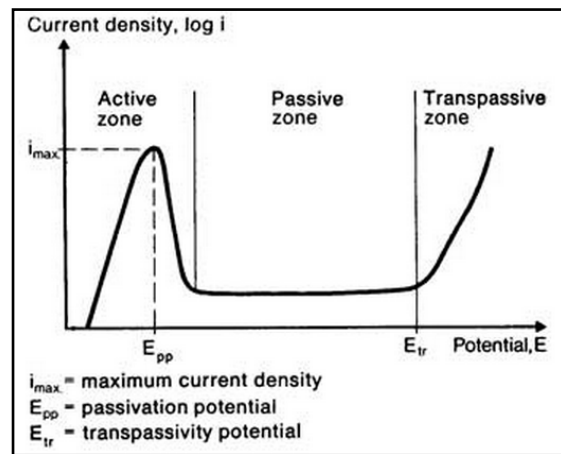


Figura 2.112. Asignación de las distintas áreas en una curva de polarización.

del medio preestablecidas de temperatura, pH del electrolito, presencia de iones específicos, etc., la conveniencia de proteger de forma catódica o anódica. Esta última es factible caso de distinguirse regiones de pasivación (figura 2.111) [60].

La protección del metal estará garantizada si se desplaza su potencial a valores positivos sin sobrepasar el potencial de transición entre las zonas pasiva y transpasiva o de descarga de oxígeno (figura 2.112), por lo que normalmente se usa un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente.

La protección catódica es un método idóneo para agresividades débiles o moderadas, dentro de las cuales están incluidos los medios naturales, a los que están expuestos un elevado porcentaje de las estructuras. En medios más agresivos, asociados a instalaciones industriales, las corrientes aumentan al hacerlo la agresividad, por lo que la protección anódica constituye la única técnica de protección capaz de aportar soluciones eficaces [59].

3.7.5. ACEROS INOXIDABLES

La variedad de aceros inoxidable es amplia, ya que sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y costes también lo son. En comparación con los aceros al carbono convencionales ofrecen mayor resistencia a la corrosión, pero valores inferiores de resistencia. Sin embargo, para ataques por picadura la resistencia de los aceros inoxidable es en todo caso menor [45].

El uso de este tipo de armado está asociado a ambientes ricos en cloruros, ya que para estructuras sometidas a carbonatación esta medida es excesiva. Existe pues la posibilidad de aplicar este material únicamente a aquellas partes de la estructura de

[60] González, J.A. Efectos de la Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado y Medida de la misma. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1994.

mayor riesgo de corrosión, considerando el riesgo de aparición de leves pares galvánicos entre el acero inoxidable y el convencional.

3.7.6. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DEL HORMIGÓN

La aplicación de tratamientos superficiales permite crear una barrera a la penetración de agentes agresivos, como la carbonatación, iones cloruro, agua u oxígeno a la red de poros del hormigón, ralentizando el proceso de corrosión. Son críticos factores como la limpieza previa del soporte y la calidad de la mano de obra.

Los revestimientos más utilizados son las resinas acrílicas, silanos o siloxanos. También, en técnicas compuestas, se aplica un agente hidrófugo junto a pinturas acrílicas para conformar una lámina superficial estanca a los agentes agresivos [44]. En general, deben apreciarse las siguientes propiedades:

Φ Elevada profundidad de penetración capilar que asegure la colmatación de los poros.

Φ Reducida absorción de agua.

Φ Permeabilidad al vapor de agua existente en el interior del hormigón.

Φ Impedir la penetración de agentes agresivos y no reaccionar químicamente con éstos.

Los compuestos más utilizados son:

Φ Pinturas y sellantes en forma de película sobre la superficie del hormigón.

Φ Hidrófugos e impregnantes, productos aplicados superficialmente formando una película delgada adherida a la superficie del hormigón sin cerrar los poros. Reducen la absorción de agua y de sales solubles, son permeables a la salida de vapor de agua.

Φ Obturadores que penetran en los poros del hormigón para rellenarlos al reaccionar con sus componentes.

Φ Revestimientos gruesos que garantizan una protección mecánica añadida a la de tipo químico. Suele aplicarse de forma manual o por gunitado cuando existen desprendimiento del recubrimiento del armado.

3.7.7. INHIBIDORES DE CORROSIÓN

Entre los métodos más económicos, sencillos y eficaces se encuentra el de añadir sustancias en pequeñas concentraciones al medio con tal de disminuir la velocidad de corrosión [22] [45].

Estas sustancias actuarán a través de alguno de estos mecanismos:

Φ Adsorción de una película delgada sobre la superficie del metal. Si ésta es monomolecular el inhibidor es de interfase, mientras que si se desarrolla una capa polimolecular o un compuesto se trata de un inhibidor de membrana. También existen inhibidores de capa difusa que conforman una capa protectora de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitado en la doble capa de difusión.

Φ Formación de una capa pasivante, a veces de naturaleza desconocida y tan delgada que parece inapreciable. Serán inhibidores pasivantes de tipo anódico.

Φ Formación, por convección, de una capa de productos de corrosión apreciable a simple vista.

Φ Modificación de las características corrosivas del medio, por formación de precipitados que lo separan del metal, o bien eliminando o desactivando el constituyente corrosivo del mismo.

Las sustancias susceptibles de actuar como inhibidores son numerosas, sin embargo, en la práctica su aplicación se reduce a un grupo menor. Aún así resulta conveniente su clasificación (*tabla 2.18*) [22].

INHIBIDORES ANÓDICOS

Los inhibidores que actúan sobre la reacción anódica son los denominados pasivantes. Algunos de ellos son oxidantes, como los cromatos, nitrito y molibdatos, mientras que otros requieren la presencia de oxígeno disuelto en el medio, como los fosfatos, benzoatos, silicatos y boratos [60].

Si no se añaden cantidades suficientes de inhibidor pasivante puede producir la activación del metal y la consecuente corrosión por picaduras. En cambio, una concentración adecuada es capaz de inducir a la auto-regeneración de los defectos de la capa pasivante [45].

INHIBIDORES CATÓDICOS

Esta tipología limita la reacción catódica. Por un lado están aquellas sustancias que impiden o reducen la descarga de hidrógeno en medio ácido. Los hay también que bloquean las zonas catódicas por depósito de productos insolubles. Otro grupo lo forman aquellas sustancias que reaccionan con el oxígeno disuelto, como es el caso de los sulfitos [60].

INHIBIDORES DE ADSORCIÓN

Son compuestos orgánicos polares, capaces de adsorberse molecularmente sobre la superficie

Tabla 2.18. Diferentes clasificaciones de los inhibidores de corrosión.

Clasificación	Tipo de inhibidor
Por su composición	- Aniones inorgánicos: CrO_4^{2-} , NO_2^- , $(\text{PO}_3)_x^-$ - Cationes inorgánicos: Sb^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} - Moléculas inorgánicas: Na_2SO_3 , FeSO_4 - Moléculas orgánicas: aminas, alcoholes acetilénicos, mercaptanos, benzotriazol, etc.
Por su mecanismo	- Inhibidores de interfase - Inhibidores de membrana - Inhibidores de capa difusa - Inhibidores pasivantes - Neutralizadores - Captadores de oxígeno
Por su aplicación	- Inhibidores de decapado - Inhibidores de fase vapor - Inhibidores en soluciones alcalinas - Inhibidores para soluciones alcalinas - Inhibidores para soluciones de cloruros - Inhibidores para agua de calderas - Inhibidores para agua potable - Inhibidores para anticongelantes - Inhibidores para pinturas - Inhibidores para productos petrolíferos - Inhibidores para hormigón armado
Por el proceso parcial que interfieren	- Inhibidores anódicos - Inhibidores catódicos - Inhibidores mixtos

del metal. Esta adsorción tiene lugar en las zonas catódicas, por lo que aumentan la sobretensión de descarga de hidrógeno. Pueden generar espumas, emulsiones o lodos por desprendimiento de suciedad u óxidos, por lo que es recomendable la adición de agentes antiespumantes, antiemulgentes y dispersantes [60].

LIMITACIONES DE LOS INHIBIDORES

Las limitaciones técnico-económicas observadas son [22]:

Φ Volumen de medio a tratar determina su rentabilidad, pues en atmósfera abierta, o en instalaciones por las que el fluido pasa sólo una vez, son excesivamente caros.

Φ Compatibilidad con el proceso técnico, pues pueden originar jabones, detergentes, espumas, emulsiones o lodos por desprendimiento de suciedades o óxidos. Por tanto es deseable complementar el inhibidor con agentes antiespumantes, antiemulgentes, dispersantes o germicidas.

Φ Compatibilidad con otros materiales, ya que

una sustancia puede inhibir el ataque de un metal y acelerar el de otro. Además, por reacción con el sistema, se pueden generar productos dañinos, como ocurre en la reducción de los nitratos para formar amoníaco. Será necesario un amplio conocimiento de todos los componentes metálicos del sistema y de las características del inhibidor.

Φ Evitar la bio-fertilización que producen algunos aditivos impidiendo así la fijación del inhibidor sobre la superficie metálica, dando lugar a fenómenos de aireación diferencial e, incluso, obturando tubos y conducciones.

Además existen limitaciones de tipo sanitario y ecológico, como son la ausencia de toxicidad o el tratamiento de aguas residuales generadas.

EFICACIA DE LOS INHIBIDORES

La efectividad del inhibidor se calcula en porcentaje de inhibición según la ecuación [58]:

$$P. I. = \frac{i_{\text{corr}}^0 + i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \tag{2.165}$$

Donde i_{corr} e i_{corr}^0 denotan el valor de la densidad de corriente de corrosión del sistema con y sin inhibidor, respectivamente.

No solo las propiedades del inhibidor determinan su validez, sino que influyen factores propios del metal (estado superficial, pureza, permeabilidad al hidrogeno...) y los relativos al medio (pH, concentración de O_2 disuelto, concentración salina...).

3.8. SENSORES EN LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN EHA

3.8.1. INTRODUCCIÓN

Como herramienta previa de evaluación de EHA se establece la inspección visual, con la que detectar y valorar los deterioros externos manifestados. El ACI realiza la siguiente clasificación de los daños de las estructuras [45]:

- Φ Insegura (estructura)
- Φ Potencialmente peligrosa (estructura)
- Φ Severos (daños)
- Φ Moderados (daños)
- Φ Menores (daños)
- Φ En buena condición (estructura)

En función de esta categorización, y con la conformidad de los propietarios, los procesos a

emprender serían los siguientes [45]:

Φ Refuerzo: Proceso de aumentar la capacidad resistente de la estructura o parte de ella.

Φ Restauración: Proceso de restablecimiento de materiales, forma y apariencia de la estructura conforme a un canon establecido previamente.

Φ Reparación: Reemplazar o corregir materiales, componentes o elementos de la estructura deteriorados, dañados o de características deficientes.

Φ Rehabilitación: Proceso de reparar o modificar la estructura hasta una condición útil.

Φ Preservación: Proceso de mantener la estructura en la condición presente, previniendo deterioros futuros.

Φ Demolición: Caso de daños irreparables que impidan a la estructura cumplir correctamente su función.

Este método, basado en criterios subjetivos y la experiencia del inspector, posee límites de carácter cuantitativo, sumados a la incapacidad de detección de la corrosión antes de su manifestación externa, situación en la cual solo se podrán aplicar acciones correctivas. Llegados a este punto, los métodos electroquímicos cobran relevancia, ya que permiten determinar la cinética del proceso, así el aplicar medidas preventivas. La *tabla 2.19* reúne y valora los métodos de control de EHA disponibles [45], estudiados ya algunos de ellos en el apartado 2.4.2 de este capítulo.

La técnica más usada en medidas de campo es la determinación del potencial de corrosión (E_{corr}) y la composición de mapas de potencial, basada en la potenciometría. Sin embargo este método es probabilista, por lo que no aporta valores acerca de la velocidad de deterioro del armado de la estructura. Aplicando técnicas como la polarización lineal (R_p), y otras similares fundamentadas en la amperometría o voltamperometría, es posible cuantificar la cinética de corrosión en EHA [45]. Pese a todo, determinar la intensidad de corrosión in situ es tarea ardua, por lo que debe aplicarse la conductometría que complementa las medidas potenciométricas. De este modo se obtiene el parámetro de forma indirecta a través de la ley de Ohm.

Con el objeto de aplicar los métodos electroquímicos analíticos citados, ya sea de forma puntual o por monitoreo, son implementados los sensores de corrosión embebidos en el propio hormigón de la estructura.

3.8.2. CONCEPTO Y DEFINICIÓN DE SENSOR

Un sensor es la pieza clave dentro de una cadena de medida de cualquier sistema de control, pues transforma la magnitud a determinar en otra más fácilmente comprensible, cuyas variaciones siguen fielmente las de la primera [61].

El sensor no solo es capaz de reaccionar ante una variable física, sino también ante las de tipo químico, eléctrico, magnético, térmico,

Tabla 2.19. Características de los métodos de mayor utilización en el control de la corrosión de las estructuras de hormigón armado.

	Observación Visual Cualitativa	Observación Visual Cuantitativa	Ensayo Gravi-métrico	Mapas de Potencial	Polarización Lineal (R_p)	Pulsos Galvanostáticos	Anillo de Guarda	Ruido Electroquímico	Impedancia Electroquímica (EIE)
Rapidez de las medidas individuales	-	,	,	-	-	-	-	4	4
Rapidez de la respuesta al cambio	,	,	,	-	-	-	-	-	-
Cuantitativo	,	-	-	,	-	-	-	4	4
No destructivo	-	,	,	-	-	-	-	-	-
No perturbador	-	,	,	-	4	4	,	-	4
Parámetro medido	Apariencia	Apariencia i_{corr}	Morfología i_{corr}	Probabilidad de corrosión	i_{corr}	i_{corr}	i_{corr} C_{dc}	i_{corr}	Mecanismos i_{corr}
- El método posee la característica en grado óptimo.									
4 El método posee la característica en grado inferior al óptimo.									
, El método no posee, o en grado muy insuficiente, la característica.									

[61] CSIC/CDTI. *Introducción a los Sensores*. Ed. El Museo Universal. Madrid, 1987. ISBN: 84-00-06624-3.

etc., generando una respuesta en forma de señal eléctrica (adquisición de datos). Estos impulsos son captados por un procesador de datos para ser representados y registrados por el sistema de distribución (figura 2.113) [62].

La capacidad de automatización y programación, de seguimiento temporal y el elevado número de puntos distribuidos de medida hacen de los sensores la herramienta idónea de medición y seguimiento de todo tipo de procesos, incluso el de la corrosión en EHA. A pesar de todo, una aplicación correcta y precisa de la técnica, así

como la interpretación de resultados dependen en gran medida de la inteligencia del observador [61].

3.8.3. CLASIFICACIÓN DE SENSORES

Son múltiples las clasificaciones posibles de los sensores (figura 2.114) (figura 2.115) (figura 2.116). Resulta interesante las dos clases de sensores existentes en función del tipo de información que son capaces de transformar [63]:

Φ Físicos: Detectan cambios en parámetros físicos (temperatura, presión, flujo de masa, etc.)

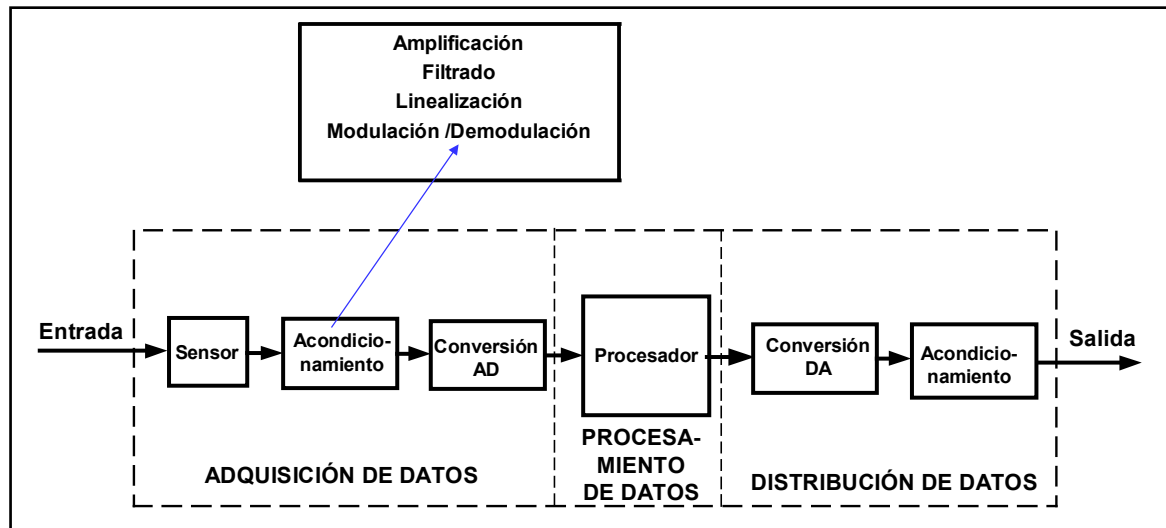


Figura 2.113. Esquema genérico de un sistema electrónico de medida.

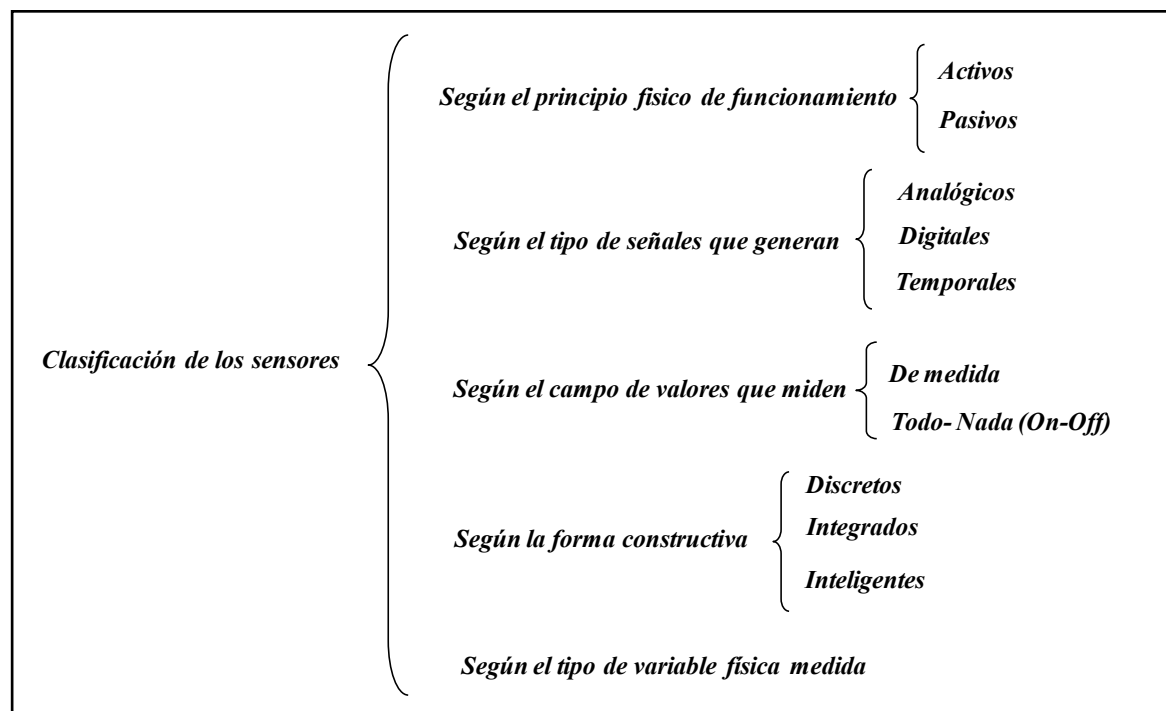


Figura 2.114. Clasificación genérica de sensores.

[62] González, O. Introducción a los sistemas de medida. Departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas. Universidad de La Laguna. Tenerife.

[63] Cano, M. Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras. Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada. Universidad de Córdoba, 2008.

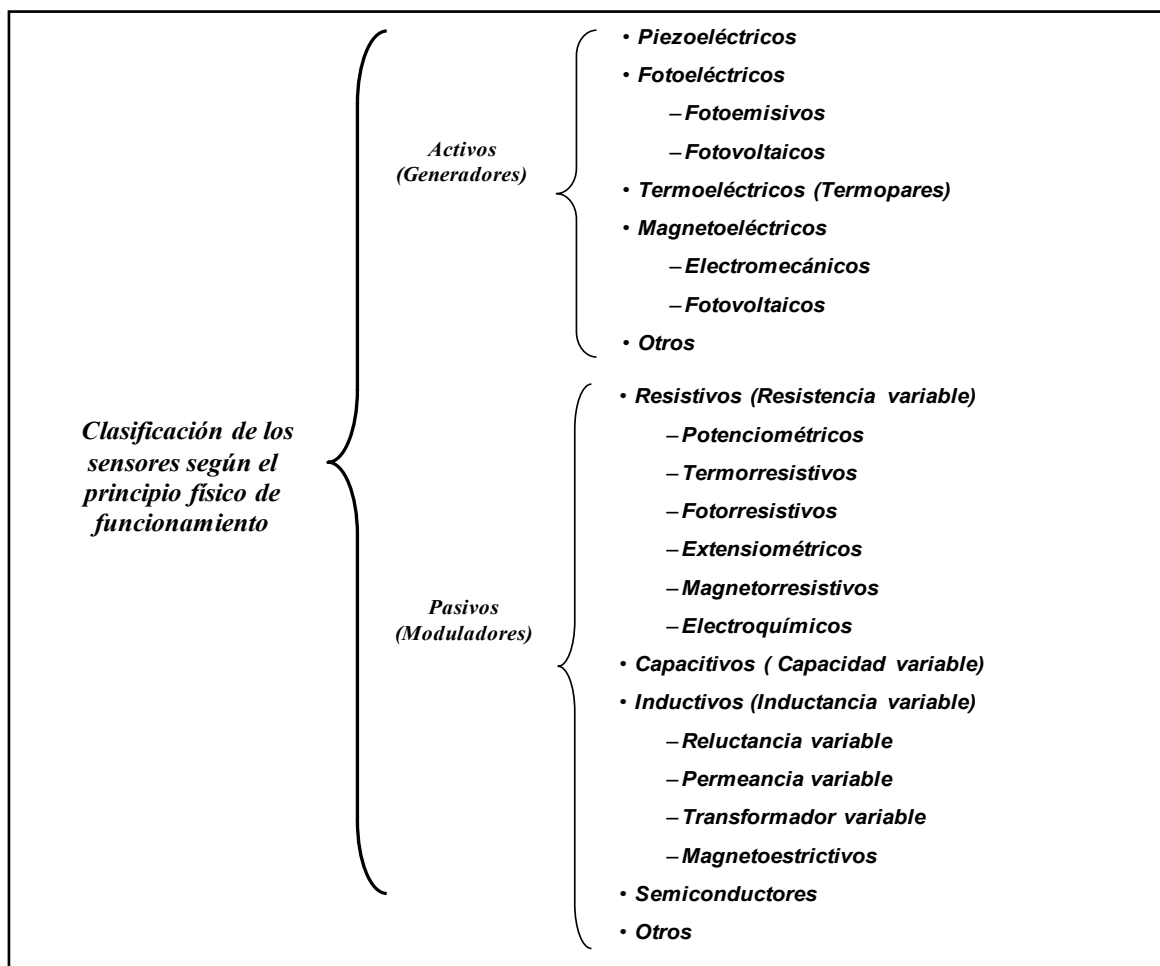


Figura 2.115. Clasificación de sensores según el principio físico de funcionamiento.

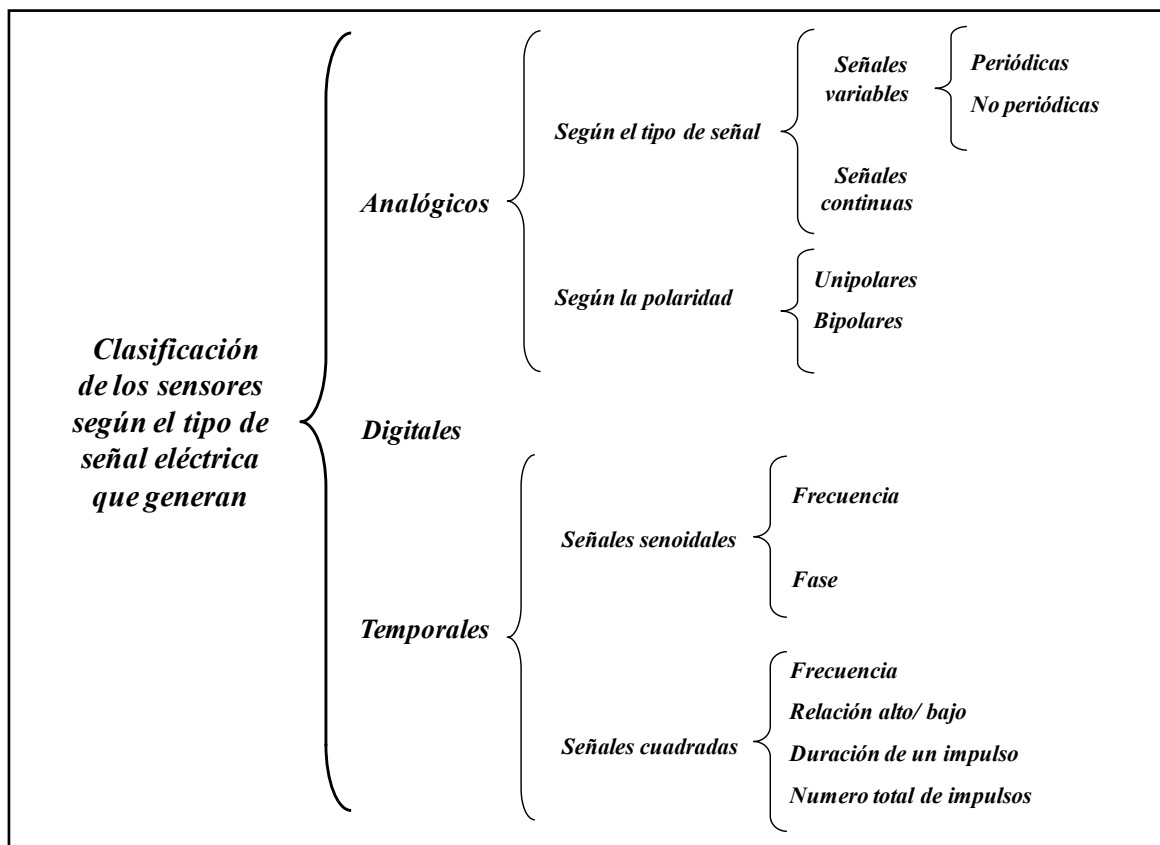


Figura 2.116. Clasificación de sensores según el tipo de señal eléctrica que generan.

Φ Químicos: Detectan cambios de pH, concentración, composición, etc.

Desde que se describieron los primeros sensores químicos a principios del siglo XX, estos dispositivos han dado lugar a una gran producción científica. Los componentes principales son: un sistema de reconocimiento o receptor y un transductor, encargado éste de convertir la señal química en una señal eléctrica (transductor de entrada) o viceversa (transductor de salida o actuador) [64] [65] (figura 2.117). La figura 2.118 muestra una clasificación genérica de esta tipología de sensores [66].

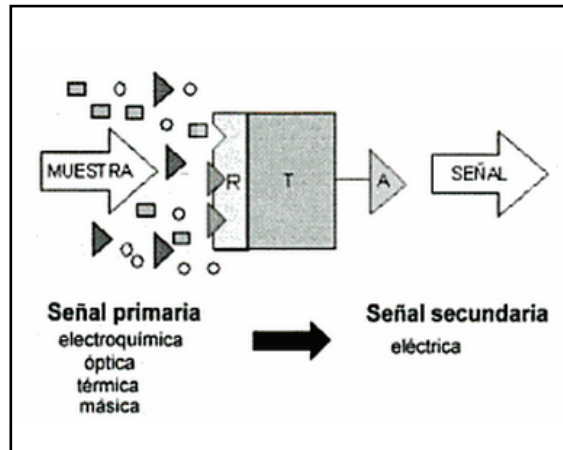


Figura 2.117. Diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor químico.

SENSORES ELECTROQUÍMICOS

Los sensores electroquímicos, derivados de los de tipo químico, son dispositivos simples, fácilmente miniaturizables, asociados a dispositivos de medida sencillos, tales como potenciostatos o potenciómetros [67].

El sensor electroquímico actúa como un conductor eléctrico incorporado en el seno del medio a estudiar, donde se produce la transferencia de cargas entre las sustancias de la disolución y el propio sensor. Éste será el encargado de captar la variación de energía libre en la interfase, que es transmitida a la cadena de medida en forma de señal eléctrica de corriente o tensión [61].

Atendiendo al principio de operación, se obtienen tres grandes grupos de sensores (tabla 2.20) [61]:

Φ Sensores potenciométricos: basados en la medida de potencial eléctrico entre los electrodos de medida y el de referencia.

Φ Sensores amperométricos: aplican un potencial externo entre los electrodos de medida y la referencia, siendo la concentración de la especie problema función de la intensidad de corriente resultante.

Φ Sensores conductímetros: imponen una tensión o corriente alterna fija entre dos electrodos

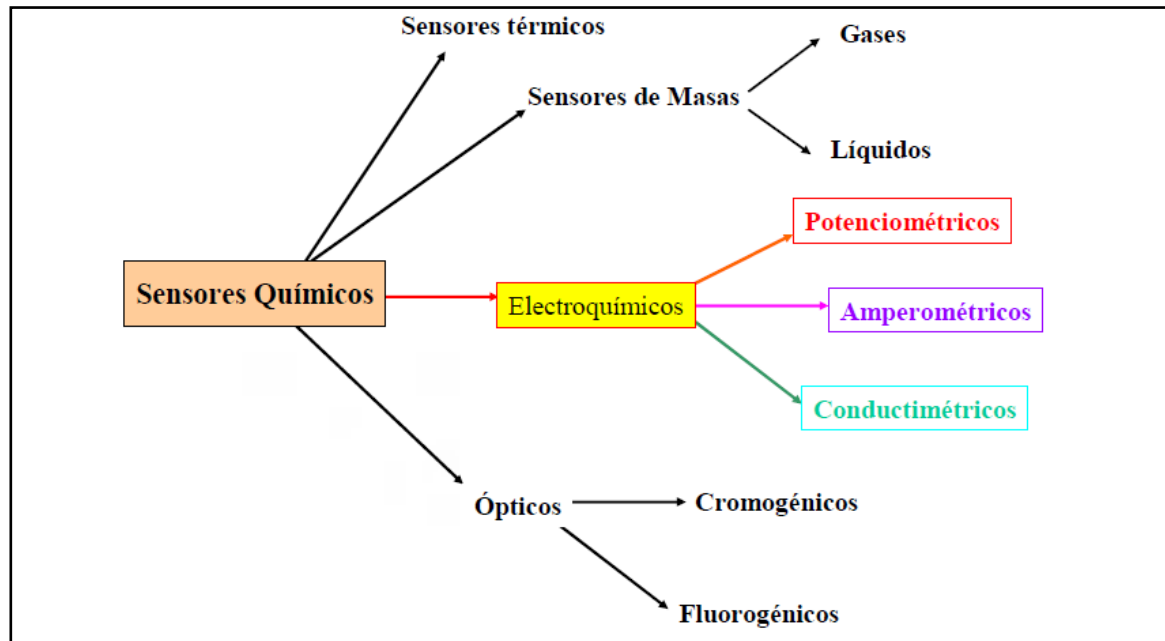


Figura 2.118. Clasificación de sensores químicos.

[64] Ramírez, D. Fundamentos de Electrónica Material docente de la asignatura (teoría). Universitat de València.

[65] M.T. Cortés, T.F. Otero, M.A. Méndez, M. F. Suárez, M. Díaz, E. Vera. (2006). Desarrollo de Sensores Electroquímicos. Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 4, 2006.

[66] Soto, J. 2013. Electroquímica. Temas 1 y 2. Grupo de Diseño y Desarrollo de Sensores. Instituto de Química Molecular Aplicada.

inertes para hallar la resistividad o conductividad del medio ligada al contenido de especies disueltas.

[67] Alegret, S.; Del Valle, M.; Merkoci, A. Sensores Electroquímicos. Universitat Autònoma de Barcelona. 2004. ISBN: 84-490-2361-0.

Tabla 2.20. Principales sensores electroquímicos (para líquidos).

Métodos electroquímicos aplicados	Tipos de sensor	Naturaleza del elemento sensible	Especie de medida
Potenciométrico	Electrodo Redox Electrodo de pH Electrodos específicos	Pt, grafito, carbono vitrificado Vidrios especiales Metal/óxido: Sb/Sb ₂ O ₃ /Sb ₂ O ₅ H ⁺ Membrana catiónica Si ₃ N ₄ Vidrios especiales Membrana de intercambiador líquido o polímero cargado Monocristal LaF ₃ Membranas policristalinas Membranas de la fusión gaseosa +, electrodo pH	Todos los sistemas Redox: Fe ⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺ , I ₃ /I... Na ⁺ , K ⁺ Ca ⁺⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ , Ag ⁺ , Cu ⁺⁺ , Ca ⁺⁺ , Tl ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , S ⁻ , O ₂ NH ₃ , CO ₂ , SO ₂ , N _x O ₄ , H ₂ S
Polarográfico	Electrodos Redox Electrodo enzimático Electrodo Oxígeno (Clark)	Hg, Pt, C, Au. Membrana con enzimas inmovilizadas. Electrodo Redox (PT) Membrana de difusión gaseosa, electrodo Redox Pt o Au	Especies oxidables o reducibles en disolución Glucosa Urea O ₂
Conductimetría	Células de medida de conductividad o resistividad	Pt, Pt platinizado, inoxidable, grafito	Todas las especies ionizables en disolución

3.8.4. SENSORES POTENCIOMÉTRICOS

Los sensores potenciométricos extraen información acerca de la composición de una solución a través de la diferencia de potencial entre dos electrodos. La medida de los potenciales de equilibrio de electrodo determina la concentración de una sustancia o permite seguir su evolución a lo largo de una reacción química [61]. El instrumental necesario para las medidas potenciométricas comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potencial.

Los tres tipos principales de sensores potenciométricos son:

Φ Electrodos de medida para reacciones óxido-reducciones.

Φ Electrodos de pH.

Φ Electrodos específicos.

Destacar el primer tipo, en el que el potencial es función, según de la ecuación de Nernst, de la reacción oxidación-reducción [61] como puede ser el proceso de corrosión, tal y como se ha estudiado en el apartado 2.3 de este capítulo.

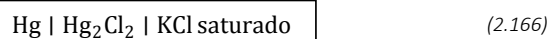
ELECTRODOS DE REFERENCIA

El electrodo de referencia tiene un potencial

conocido, constante e insensible a la composición de la solución por estudiar. Además, este electrodo debe ser fuerte y fácil de conectar, y debe mantenerse a un potencial constante aun cuando haya una corriente neta en la celda. Por convención el electrodo de referencia será siempre el de la izquierda en las mediciones potenciométricas. La tabla 2.21 muestra algunos de los electrodos de referencia más utilizados [66].

Electrodo de calomelanos

El electrodo de referencia de calomelanos (ECS) se compone de una cápsula de vidrio rellena por una solución saturada de KCl y cerrada por su parte superior con un tapón cerámico poroso que establece el contacto con la solución (figura 2.119). El elemento de referencia encapsulado es el mercurio-cloruro mercurioso:



El potencial del electrodo de calomelanos saturado a 25°C es +0.2444 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Electrodos de plata-cloruro de plata

El electrodo de referencia más ampliamente comercializado consiste en un electrodo de plata

Tabla 2.21. Electrodo de referencia más usados.

Tipo de electrodo	Reacción electroquímica	Potencial a 25°C V vs. ENH
Calomelanos Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$E = 0.276 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$ KCl sat. E = 0.244 V coeficiente temperatura: - 0.65 mV/°C
Mercurio/sulfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$E = 0.6151 - 0.295 \log [\text{SO}_4^{2-}]$ K ₂ SO ₄ sat. E = 0.710 V
Plata/cloruro de plata Ag/AgCl, Cl ⁻	$\text{AgCl} + 1e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$E = 0.2224 - 0.0591 \log [\text{Cl}^-]$ coeficiente temperatura: - 0.6mV/°C 0.1 M KCl E = 0.288 V 1 M KCl E = 0.222 V agua mar E = 0.250 V
Cobre/sulfato de cobre Cu/CuSO ₄ , Cu ²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}]$ CuSO ₄ sat. E = 0.318 V, coeficiente temperatura: - 0.9mV/°C
Zinc/agua de mar	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	$E \cong - 0.80 \text{ V}$

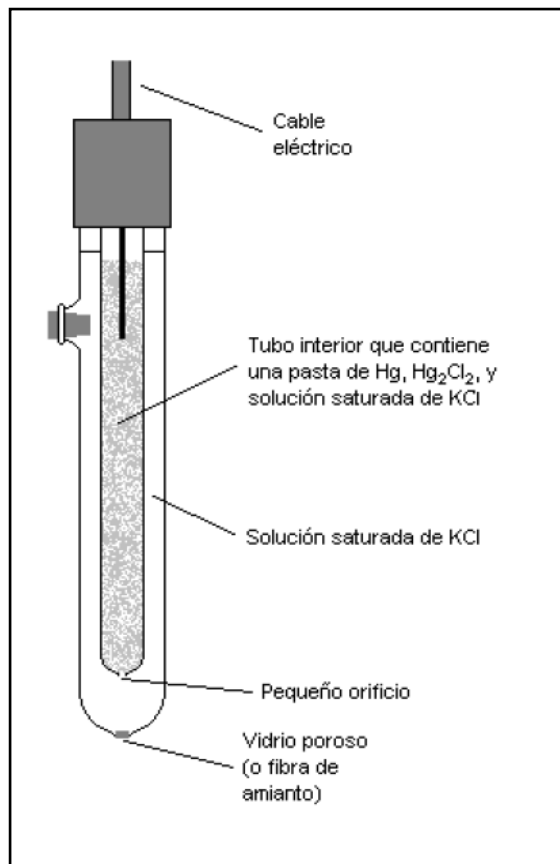
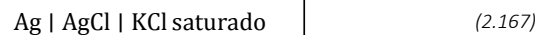


Figura 2.119. Electrodo de Calomelanos.

sumergido en una solución de cloruro de potasio saturada de cloruro de plata:



El potencial del electrodo de plata-cloruro de plata saturado a 25°C es +0,197 V respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

ELECTRODOS INDICADORES

Además del electrodo de referencia se utiliza un electrodo indicador cuya respuesta depende de la concentración de la disolución. Los electrodos indicadores para las medidas potenciométricas son de dos tipos fundamentales, metálicos y de membrana (específicos o selectivos de iones) [66].

Electrodos indicadores metálicos

En función de la química básica responsable del potencial pueden clasificarse en [68]:

Φ Electrodos de primera clase: Un metal está en equilibrio con una solución de sus iones respondiendo el potencial a la ecuación de Nernst, si no hay especies que interfieran. No son muy utilizados en el análisis potenciométrico por no ser muy selectivos, ya que responden a sus propios cationes y a otros que se reducen con facilidad.

[68] BRUNATTI, C.; DE NAPOLI, H. Métodos Potenciométricos. Facultad de Ciencias. UCV.

Además, muchos electrodos metálicos se disuelven en presencia de ácidos.

Φ Electrodos de segunda clase: Se trata de un metal en equilibrio con una sal poco soluble del mismo elemento, como son los electrodos de referencia de calomelanos y Ag/AgCl. También son ligeramente selectivos en su reacción a la concentración del anión.

Φ Electrodos de tercera clase: Un electrodo metálico responde a un catión diferente, como ejemplo, un electrodo de mercurio usado para determinar pCa de soluciones que contienen calcio.

Φ Indicadores redox metálicos: Los electrodos construidos con platino, oro, paladio u otros metales inertes sirven a menudo como indicadores para sistemas de oxidación-reducción. Si el material del electrodo es electroquímicamente inerte, no tendrá un potencial definido de tipo Clase I, sino que estará gobernado por el redox de la solución. Se tiene como ejemplo un alambre de platino en una solución que contenga iones tanto Fe^{+++} como Fe^{++} .

Electrodos indicadores de membrana

En el electrodo de membrana el potencial se desarrolla a través de una membrana que separa una solución interna de la solución que interesa. A menudo, los electrodos de membrana se denominan electrodos selectivos de iones debido a la gran capacidad de discriminación de ciertos cationes y aniones. Es conveniente clasificar estos electrodos en función de la composición de la

membrana que separa la solución del analito de la solución de referencia (*tabla 2.22*) [66].

Desde hace muchos años, el método más adecuado para la medida del pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de ion hidrógeno. Además, actualmente se han desarrollado electrodos de membrana selectivos de iones (ISE) que permiten la cuantificación potenciométrica directa de varios iones (*tabla 2.23*) [61], como por ejemplo, K^+ , Na^+ , Li^+ , F^- , y Ca^{2+} .

3.8.5. SENSORES AMPEROMÉTRICOS

La amperometría consiste en aplicar una diferencia de potencial determinada entre dos electrodos indicadores introducidos en una disolución agitada conteniendo la muestra, y medir la intensidad de corriente durante la valoración. Para controlar de forma muy precisa la tensión aplicada entre los electrodos de medida se usan los sensores amperométricos de 3 electrodos (*figura 2.120*) [69]:

Φ Contra Electrodo (CE): Es el encargado de inyectar la corriente que circulará a través del sensor. La variación de esta corriente aporta información sobre la interacción electroquímica. El proceso que ocurre sobre este electrodo no es relevante, por lo que se emplea un material inerte (metal noble o grafito) para evitar su disolución.

Φ Electrodo de Referencia: Este electrodo permite establecer y controlar una tensión

Tabla 2.22. Clasificación IUPAC de los electrodos selectivos de iones según el tipo de membrana que utilizan.

Electrodos selectivos de iones (ESIs)					
Primarios				Compuestos	
Cristalinos		No cristalinos		Sensibles a gases	De sustrato enzimático
Membrana homogénea	Membrana heterogénea	Matriz rígida	Portador móvil		

Tabla 2.23. Iones para los cuales existen electrodos de ion específico comercializado.

Amoníaco	(NH_3, NH_4^+)	Cúprico	Cu^{2+}	Potasio	K^+
Arsénico	As^{3-}	Cianuro	CN^-	Plata	Ag^+
Bromuro	Br^-	Fluoruro	F^-	Sodio	Na^+
Cadmio	Cd^{2+}	Ioduro	I^-	Sulfato	SO_4^{2-}
Calcio	Ca^{2+}	Plomo	Pb^{2+}	Sulfuro	S^{2-}
Carbonato	CO_3^{2-}	Mercurio	Hg^{2+}	Sulfuro dióxido	SO_2
Cloruro	Cl^-	Nitrato	NO_3^-	(Sulfito, SO_3^-)	SO_3^-
Cloro	Cl_2	Nitrato óxido	NO_2^-	Tiocinato	SCN^-
(hipoclorito)	Cl_2^-	Nitrito	NO_2^-	Zinc	Zn^{2+}
Cromo	Cr^{6+}	Perclorato	ClO_4^-		
		Fosfórico	P^{5-}		

[69] Colomer, J.; Miribel, P. Biosensor Amperométrico. Potenciostato. Universitat de Barcelona.

conocida para realizar el estudio.

Φ Electrodo de Trabajo o Indicador (WE): En este electrodo es donde sucede la reacción electroquímica a estudiar. Será de dimensiones pequeñas para intensificar su tendencia a la polarización. Las variaciones producidas provocan una variación en la corriente inyectada.

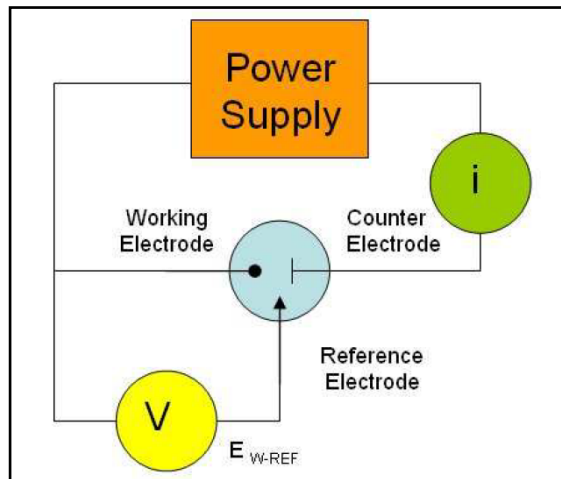


Figura 2.120. Representación de un sensor de 3 electrodos.

En voltametría, el voltaje del electrodo de trabajo se varía de manera sistemática mientras se mide la respuesta de la corriente. Se pueden aplicar al electrodo varias funciones distintas de voltaje-tiempo llamadas señales de excitación, entre las que se encuentran la voltametría de barrido lineal y la voltametría cíclica (VC y LRP) [69], ya estudiadas en el apartado 2.5.7. de este capítulo.

Aplicando la extrapolación de Tafel a las curvas de polarización obtenidas (logaritmo i vs potencial) (apartado 2.4., capítulo II) se puede predecir el potencial de corrosión (E_{corr}), la intensidad de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (mm/año), datos cuantitativos no aportados por los sensores potenciométricos.

3.8.6. SENSORES CONDUCTIMÉTRICOS

Estos dispositivos se componen de dos electrodos de algún metal noble, a los que se impone una tensión, lo cual permite determinar la resistencia o conductividad del medio estudiado [66]. Las medidas de resistividad en corriente continua son las más comunes para el funcionamiento de estos sensores, aunque para registrar medidas de impedancia se utiliza corriente alterna [61].

Las alteraciones en la conductividad de una solución a voltaje constante se atribuyen a las reacciones químicas que específicamente consumen o producen iones. Por tanto se puede establecer que la conductividad es proporcional a la concentración de iones [61].

3.8.7. SELECCIÓN, LIMITACIONES Y APLICACIÓN EN EHA

SELECCIÓN Y LIMITACIONES

La selección o diseño del sensor o sistema de monitoreo y control debe realizarse garantizando una vida útil suficiente, acorde a las condiciones internas del hormigón. Además debe proporcionar información fiable y reproducible en fases lo más tempranas posibles del proceso de corrosión. En definitiva, se debe elegir o diseñar el sensor conforme a valores máximos de exactitud, fidelidad y sensibilidad [62].

Un factor importante es el electrodo de referencia, pues estará embebido y deberá ser estable e invariante frente a cambios térmicos y químicos en el hormigón; ser tolerante a las diversas condiciones climáticas; tener la capacidad de dejar circular una pequeña corriente con un mínimo de polarización; ser estable a largos plazos y ser económico [30, capítulo I]. Los electrodos más utilizados son los de óxido de manganeso y de grafito, y en ciertas ocasiones, pseudo electrodos de referencia tales como los de óxido de titanio activado.

En cuanto a los sensores potenciométricos, indicar su limitación cualitativa, pues únicamente aportan información acerca del potencial de corrosión (E_{corr}), siendo útil su aplicación para generar mapas de potencial que delimiten las zonas de actuación (figura 2.121) [70]. Además es necesaria una inspección visual previa y la localización de la armadura. Esta técnica precisa una cata en la estructura por cada medida realizada, por lo que finalmente puede considerarse de tipo intrusivo (figura 2.122) [71].

Para obtener datos cuantitativos se debe medir la velocidad de corrosión. La práctica común es hacerlo de forma indirecta, para lo que es necesario el uso de la conductimetría con tal de hallar la resistividad del hormigón (figura 2.123) [71]. De este modo, conocido el potencial y la resistencia eléctrica puede despejarse la densidad de corriente de la ley de Ohm. De este dato se obtendrá la velocidad de corrosión.

Actualmente existen sistemas capaces de medir intensidades de corriente por voltamperometría in situ. Éste es el caso del Galvapulse [72] (figura 2.124) (figura 2.125), el cual mide la resistencia a

[70] Castañeda, J.; Almeraya, F.; Gaona, C., Vázquez, G.; Martínez, A. (2001). Inspección de la Corrosión en Puentes de Concreto Reforzado mediante un Monitoreo Autónomo a distancia. Revista Ingeniería de Construcción Volumen 16 Nº 2.

[71] Soto, J. 2013. Análisis de Procesos de Corrosión. Tema 10. Asignatura Máster de Edificación (Esp. Tecnología). Universidad Politécnica de Valencia.

[72] Germann Instruments. GalvaPulse. Pulso Galvanostático [http://www.germann.org].

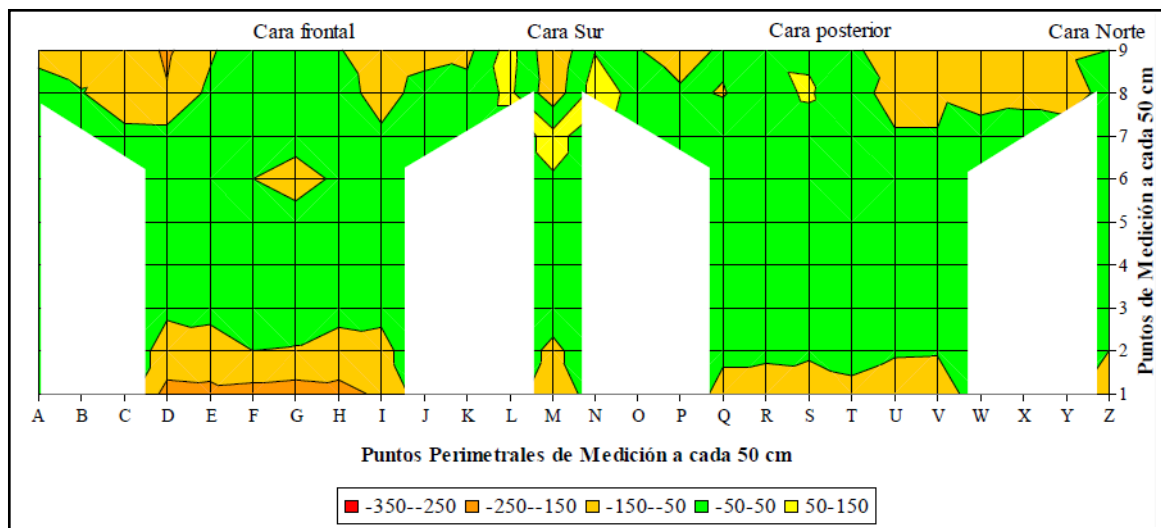


Figura 2.121. Mapeo de potenciales de corrosión en Puente "El Presidio Auxiliar".



Figura 2.122. Medida de potencial de corrosión in situ con sensor potenciométrico.

la polarización (RP), mediante la técnica del pulso galvanostático, para aportar valores de velocidad de corrosión, generando incluso mapeados con tal parámetro (figura 2.126).

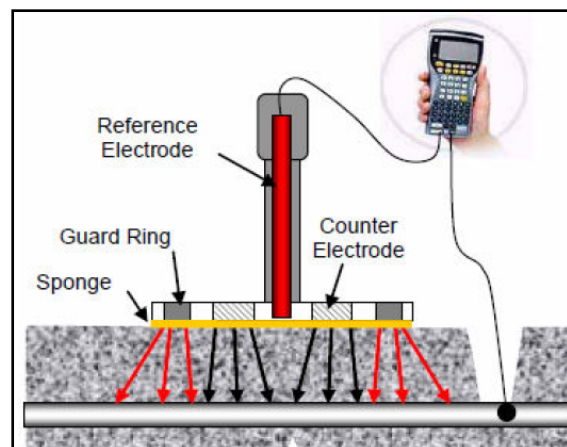


Figura 2.124. Esquema de componentes y funcionamiento de sensor GalvaPulse.



Figura 2.123. Medida de la resistividad del hormigón con conductímetro.

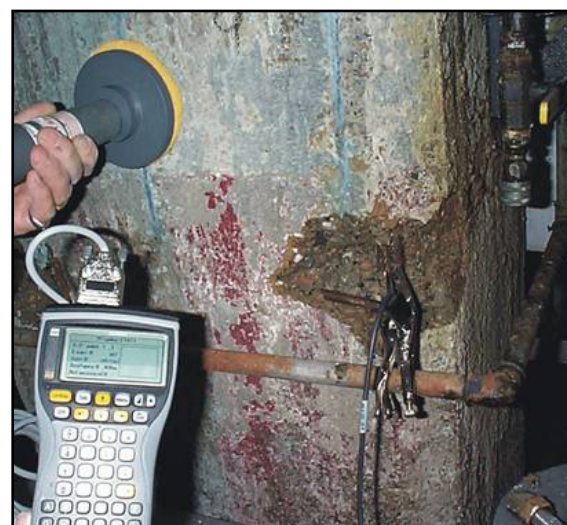


Figura 2.125. Medidas de corrosión con GalvaPulse.

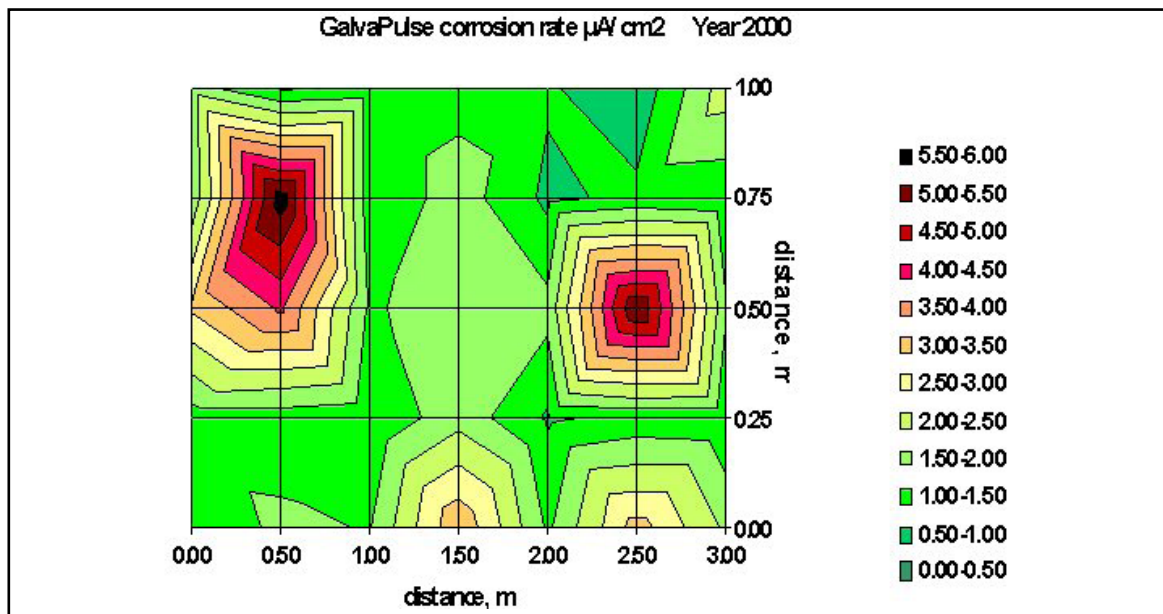


Figura 2.126. Mapeo de velocidades de corrosión generado con GalvaPulse.

Por lo general, los sensores de corrosión son extremadamente caros, tanto por su instrumentación como por las técnicas de recolección y análisis de datos. Sin embargo se han desarrollado algunos prototipos capaces de medir on-line parámetros como: el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión de las armaduras, el flujo de oxígeno que alcanza las mismas, la resistencia eléctrica del hormigón, el contenido de cloruro y la temperatura interna de la estructura. Éstos son los denominados multisensores tipo wifi [30, capítulo I].

Los sistemas no destructivos para el monitoreo in-situ de la corrosión de las barras de acero de refuerzo en un hormigón armado son una ventajosa alternativa al antiguo sistema de toma de muestras de hormigón o a las técnicas invasivas (destructivas).

Sin embargo, la complejidad de los diversos tipos de corrosión hace que este monitoreo sea dificultoso. Factores como la temperatura, la concentración de especies disueltas, conductividad del hormigón y disponibilidad de oxígeno afectan dramáticamente a la velocidad de corrosión. Por tanto, un sistema de medición de corrosión integrado será capaz de medir adecuadamente no sólo los parámetros electroquímicos relacionados con el proceso corrosivo en sí, sino también los citados parámetros medioambientales [30, capítulo I].

Una vez medidos dichos parámetros, el especialista puede utilizar esa información para conocer la situación de la estructura y tomar decisiones respecto a la necesidad de aplicar estrategias de remediación, en caso de ser necesarias.

POSIBLES APLICACIONES

En general con los sensores o sistemas de monitoreo de la corrosión es posible [73]:

Φ Proveer una alarma anticipada de los daños potenciales que ocurrirían en las estructuras de hormigón armado.

Φ Estudiar la correlación de los cambios en los parámetros en el proceso y sus efectos en la corrosividad del sistema.

Φ Diagnosticar un problema de corrosión particular, identificar sus causas y los parámetros de control de la corrosión, temperatura, pH, etc.

Φ Evaluar la efectividad de una técnica de prevención/control de la corrosión que se haya aplicado al sistema, tales como la inhibición química.

Φ Proveer información relacionada con los requerimientos de mantenimiento y condiciones de la estructura de hormigón armado.

Para alcanzar los propósitos enumerados se precisa diseñar previamente el sensor, comenzando por la caracterización del dispositivo en su totalidad o de aquellos componentes novedosos. Este es el caso del presente trabajo. Se trata pues de aplicar técnicas como la potenciometría y amperometría en disolución que reproduzca las condiciones reales internas del hormigón, considerando ciertas variables, tales como concentración de iones despasivantes, pH, presencia de especies, etc. Una última fase tratará de corroborar y ajustar la caracterización sobre probetas de hormigón antes de la implantación, definitiva o en prototipo, en estructuras de hormigón armado.

[73] Alabama Specialty Products, Inc. Introducción al Monitoreo de Corrosión. Metal Samples Corrosion Monitoring Systems.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Hierro#Historia>>.
2. Libros Maravillosos. Capítulo 16. El hierro y la Edad de Hierro. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://www.librosmaravillosos.com/geoquimica/capitulo16.html>>.
3. Monografías. Metalurgia Prehistórica. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://www.monografias.com/trabajos/metalprehis/metalprehis.shtml>>.
4. Revolución Industrial. Industria del hierro. 5 diciembre 2007. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <<http://industrial-revol.blogspot.com.es/2007/12/industria-del-hierro.html>>.
5. Planeta Sedna. Revoluciones productivas. La segunda etapa de la revolución industrial: la siderurgia y el ferrocarril. [en línea]. [Consulta: 29 marzo 2013]. Disponible en: <http://www.portalplanetasedna.com.ar/revolucion_metalurgica.htm>.
6. Construmática. Estructuras metálicas. [en línea]. [Consulta: 30 marzo 2013]. Disponible en: <http://www.construmatica.com/construpedia/Estructuras_Metálicas>.
7. Bilbao. Revista 700 Aniversario. Siderúrgica. Bessemer cambió la historia. Sección economía, p. 214.
8. Escuela de Ingeniería Técnica Civil. Arquitectura Técnica. Materiales II. Hormigón. 01 Historia de hormigón. 2007.
9. Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 30 marzo 2013]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Hormigón#Historia_del_hormig.C3.B3n>.
10. PRmob. Smeaton, la torre y una azada de Plymouth: Un faro sin igual. [en línea]. [Consulta: 31 marzo 2013]. Disponible en: <<http://es.prmob.net/plymouth/john-smeaton/faro-438375.html>>.
11. E. L. Lima, V. Hernández y J. F. Bissio. Hormigón armado: Notas sobre su evolución y la de su teoría. Seminario sobre fundamentos de la resistencia de materiales. Argentina.
12. A. Peña. (1953). Un siglo de hormigón armado en España. Revista de obras públicas, nº 2857: Centenario de la Revista (Monográfico).
13. A. Peña. (1966). Un siglo de hormigón armado en España. Revista de obras públicas, 1966, 114, tomo I (3010): 85-94.
14. J. Calabera. (1999). Las estructuras. Revista del Colegio de Ingenieros de Caminos. nº 48, vol. I: 40-47.
15. Universidad de Alicante. Un equipo de la Universidad de Alicante opta a un prestigioso premio mundial de obras en hormigón. 2013. [en línea]. [Consulta: 31 marzo 2013]. Disponible en: <<http://web.ua.es/es/actualidad-universitaria/enero-2013/enero2013-28-31/un-equipo-de-la-universidad-de-alicante-opta-a-un-prestigioso-premio-mundial-de-obras-en-hormigon.html>>.
16. EVANS Ulik. Corrosiones metálicas. Ed. Reverté. Madrid 2003. ISBN 84-291-6044-2.
17. Araujo, M. 2008. Curso de reacciones electroquímicas. Asignatura de Pregrado y Postgrado. Escuela de Química. Fac. de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela.
18. Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 1 abril 2013]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Historia_de_la_electroqu%C3%ADmica>.
19. COSMOS. La enciclopedia de las ciencias y la tecnología en México. Mercedes Oropeza e Ignacio González. Electroquímica. [en línea]. [Consulta: 1 abril 2013]. Disponible en: <<http://www.izt.uam.mx/cosmosecm/ELECTROQUIMICA.html>>.
20. McCafferty, E. Introduction to Corrosion Science. Ed. Springer. USA 2010. ISBN 978-1-4419-0454-6.
21. Soto, J. 2013. Análisis de Procesos de Corrosión. Tema 1. Asignatura Máster de Edificación (Esp. Tecnología). Universidad Politécnica de Valencia.
22. Buralla, Ernest. Estudio del Efecto de los Inhibidores en Armaduras del Hormigón Armado. Universidad Politécnica de Valencia. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación. Máster de Edificación. Esp. Tecnología (2012).
23. Departamento de Ingeniería Mecánica. FIUBA. Conocimiento de Materiales I.
24. Hernández, J. Monitoreo de la protección catódica a línea submarina No. 161 de 36"Ø Rebombeco/Dos Bocas de la Región Marina Suroeste en la sonda de Campeche. (2002). Universidad de las Américas Puebla. Escuela de Ingeniería.
25. Metalografía. Universidad tecnológica de Pereira. Principios de corrosión. (24 julio 2012). [en línea]. [Consulta: 2 abril 2013]. Disponible en: <<http://blog.utp.edu.co/metalografia/2012/07/24/9-principios-de-corrosion/>>.
26. Monografías. Corrosión en un cloroducto. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <<http://www.monografias.com/trabajos4/cloroductos/cloroductos.shtml>>.
27. Analisis de Fractura. Raúl Colters. Fatiga por Corrosión. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <<http://www.analisisdefractura.com/fatiga-con-corrosion/>>.
28. E. Saldaña, R. Lezcano, F.J. Belzunze y C. Rodriguez. (2001). Análisis de los procesos de fractura en presencia de hidrógeno de aceros resistentes al medio ácido. Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. 18, (2001).
29. Zinper S.L. Zincado de Perfiles. Notas Informativas. Oxidación del Hierro (Acero), definición, freno a la misma y protección ecológica. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <http://www.zinper.es/notas_informativas2.asp>.
30. B. Chico, E. Oterc, L. Mariaca y M. Morcillo. (1998). La corrosión en atmósferas marinas. Efecto de la distancia a la costa. Rev. Metal Madrid, 34 (mayo), 1998.
31. Biblioteca Digital del ILCE. Corrosión Electroquímica. [Consulta 3 abril]. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_6.htm>.
32. Bockris, J. y Reddy, A. Electroquímica Moderna. Volumen 2. Ed. Reverté. Barcelona 1979. ISBN: 84-291-7056-1.

33. Soto, J. 2013. Análisis de Procesos de Corrosión. Temas 5-6-7. Asignatura Máster de Edificación (Esp. Tecnología). Universidad Politécnica de Valencia.
34. Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 3 abril 2013]. Disponible en: <<http://es.wikipedia.org/wiki/Corrosión>>.
35. Universidad Técnica Federico Santa María. Ingeniería de Ejecución en Proyectos de Ingeniería. Fundamentos de Corrosión y Protección.
36. Wikipedia. La enciclopedia libre. [en línea]. [Consulta: 5 abril 2013]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Polarización_electroquímica>.
37. Glasstone S., Laidler K. J. y Eyring H. The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena. New York: McGraw-Hill, 1941. 611 p.
38. Genescá, J. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM.
39. Ortiz, R., Hernández R. y Martínez, Y. Técnicas electroanalíticas II. Voltamperometría. (2006). Universidad de los Andes (Venezuela). Departamento de Química.
40. Coalt, M. Estudio de velocidad de corrosión de acero al carbón en soluciones acuosas de alcanolaminas y sales térmicamente estables. Capítulo 3: Métodos de Prueba y Evaluación de Corrosión. UDLAP Bibliotecas. Colección de Tesis Digitales.
41. Rodríguez, F. J. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión: Resistencia a la Polarización. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM.
42. Mendoza, J., Durán, R. y Genescá J. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión.
43. Pérez, T. Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto. Programa de corrosión del Golfo de México, Universidad Autónoma de Campeche.
44. Monzón, P. Determinación de la Velocidad de Corrosión en Armaduras Mediante Técnicas Cuantitativas de Análisis Electroquímico. TFM. UPV. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación. Máster de Edificación. Esp. Tecnología (2012).
45. Garcés, P.; Climent, L. y Zornoza, E. Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón Armado. Ed. Club Universitario. Alicante 2008. ISBN: 978-84-8454-685-6.
46. NACE Internacional. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. 2002.
47. Bhaskaran, R. (2005). ASM Hand Book. Vol. 13B, 619, ASM International Metals Park, Ohio.
48. Informe Hoar. Report of the Committee on Corrosion and Protection. Gran Bretaña (1971).
49. Grupo Español del Hormigón (GEHO). Encuesta sobre patología de estructuras de hormigón. Boletín nº 10 (1992).
50. Instrucción de Hormigón Estructural. EHE-08 / Comisión Permanente del Hormigón. 2ª edición- - Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2009. ISBN: 978-84-498-0830-2.
51. Alaejos, M. y Bermúdez, M. Corrosión de las armaduras en el hormigón situado en ambiente marino. Estado del Arte. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales - Madrid: Ministerio de Fomento. Centro de Publicaciones, 2008. ISBN: 978-84-7790-472-4.
52. Querol, M. Estudio Comparativo de la Normativa Existente para la Evaluación del Grado y Velocidad de Corrosión de Aceros para la Construcción. UPC. Junio de 2011.
53. UNE/AENOR. Norma española. UNE 112083/2010. Génova: UNE, 2010.
54. UNE/AENOR. Norma española. UNE 112010/2011. Génova: UNE, 2011.
55. UNE/AENOR. Norma española. UNE 112011/2011. Génova: UNE, 2011.
56. UNE/AENOR. Norma española. UNE 112072/2011. Génova: UNE, 2011.
57. Cobo, A. Corrosión de Armaduras en Estructuras de Hormigón Armado. (2001).
58. Rivera, H. Análisis y Determinación de Velocidad de Corrosión en Armaduras de Hormigón Estructural sometidas a Sustancias Agresivas e Inhibidoras, mediante Voltametría Cíclica y Espectroscopía de Impedancia. TFM. UPV. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación. Máster de Edificación. Esp. Tecnología (2012).
59. González, J.A. Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1989.
60. González, J.A. Efectos de la Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado y Medida de la misma. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1994.
61. CSIC/CDTI. Introducción a los Sensores. Ed. El Museo Universal. Madrid, 1987. ISBN: 84-00-06624-3.
62. González, O. Introducción a los sistemas de medida. Departamento de Física Fundamental y Experimental, Electrónica y Sistemas. Universidad de La Laguna. Tenerife.
63. Cano, M. Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras. Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada. Universidad de Córdoba, 2008.
64. Ramírez, D. Fundamentos de Electrónica Material docente de la asignatura (teoría). Universitat de València.
65. M.T. Cortés, T.F. Otero, M.A. Méndez, M. F. Suárez, M. Díaz, E. Vera. (2006). Desarrollo de Sensores Electroquímicos. Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 4, 2006.
66. Soto, J. 2013. Electroquímica. Temas 1 y 2. Grupo de Diseño y Desarrollo de Sensores. Instituto de Química Molecular Aplicada.
67. Alegret, S.; Del Valle, M.; Merkoci, A. Sensores Electroquímicos. Universitat Autònoma de Barcelona. 2004. ISBN: 84-490-2361-0.
68. BRUNATTI, C.; DE NAPOLI, H. Métodos Potenciométricos. Facultad de Ciencias. UCV.
69. Colomer, J.; Miribel, P. Biosensor Amperométrico. Potenciostato. Universitat de Barcelona.
70. Castañeda, J.; Almeraya, F.; Gaona, C., Vázquez, G.; Martínez, A. (2001). Inspección de la Corrosión en Puentes de Concreto Reforzado mediante un Monitoreo Autónomo a distancia. Revista Ingeniería de Construcción Volumen 16 No 2.

71. Soto, J. 2013. Análisis de Procesos de Corrosión. Tema 10. Asignatura Máster de Edificación (Esp. Tecnología). Universidad Politécnica de Valencia.

72. Germann Instruments. GalvaPulse. Pulso Galvanostático [http://www.germann.org].

73. Alabama Specialty Products, Inc. Introducción al Monitoreo de Corrosión. Metal Samples Corrosion Monitoring Systems.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Hierro.
- Figura 2.2. Pirita. FeS_2 “el oro de los pobres”.
- Figura 2.3. Hierro meteórico.
- Figura 2.4. Puente de hierro construido por Darby sobre el Severn.
- Figura 2.5. Edificio Crystal Palace en Londres.
- Figura 2.6. Convertidor Bessemer.
- Figura 2.7. Hormigón en masa.
- Figura 2.8. Técnica emplectum usando opus caementicium como relleno.
- Figura 2.9. Teatro de Pompeya.
- Figura 2.10. Abadía de Reading.
- Figura 2.11. Sección del faro de Edystone.
- Figura 2.12. Bote de hormigón reforzado de Lambot.
- Figura 2.13. Diseño de la patente de Monier de macetas armadas.
- Figura 2.14. Kiss Bridge, candidato a mejor obra mundial de hormigón.
- Figura 2.15. Generador de electricidad por fricción.
- Figura 2.16. Experiencias de Galvani con ancas de rana.
- Figura 2.17. Condensador (izq.) y pila de volta (dcha.).
- Figura 2.18. Pila voltaica para electrólisis de Nicholson.
- Figura 2.19. Esquema del proceso de electroplatinado.
- Figura 2.20. Pila Daniell, más segura y menos corrosiva que la voltaica.
- Figura 2.21. Marcel Pourbaix enseñando corrosión en Milán.
- Figura 2.22. Esquema resumen de la clasificación tipo de los procesos de corrosión.
- Figura 2.23. Mecanismo de corrosión seca. Difusión de cationes.
- Figura 2.24. Mecanismo de corrosión húmeda. Pila de corrosión.
- Figura 2.25. Corrosión microbiana.
- Figura 2.26. Plancha metálica atacada por corrosión uniforme.
- Figura 2.27. Resumen de algunos esquemas de los distintos tipos de corrosión según la apariencia del metal.
- Figura 2.28. Principio de la corrosión galvánica.
- Figura 2.29. Esquema de erosión producida por corriente turbulenta.
- Figura 2.30. Formación de picadura por corrosión debido a discontinuidad en capa protectora.
- Figura 2.31. Picadura en acero inoxidable por ácido clorhídrico.
- Figura 2.32. Principio del proceso de corrosión por cavitación.
- Figura 2.33. Esquema del proceso de corrosión por fisuras.
- Figura 2.34. Esquema del principio de descincado del latón.
- Figura 2.34. Vista esquemática de corrosión intergranular del acero inoxidable austenítico por descomposición por soldadura.
- Figura 2.36. Esquema de proceso de corrosión bajo tensión.
- Figura 2.37. Imagen SEM de rotura intergranular en alambre de acero por corrosión bajo tensión.
- Figura 2.38. Diferencia morfológica de formación de fisuras formadas por corrosión bajo tensión y por fatiga.
- Figura 2.39. Corrosión por fatiga en zona de esfuerzos cíclicos en tubería.
- Figura 2.40. Formación de una ampolla de hidrógeno según la reacción: $\text{H}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}$
- Figura 2.41. Secuencia de los procesos elementales que ocurren en la migración de hidrógeno atómico a la punta de la grieta en la zona de fractura, desde las posibles fuentes de origen: a) hidrógeno gaseoso, b) vapor de agua y c) desde un electrolito. La línea desegmentos indica el límite exterior de la zona plástica.
- Figura 2.42. Proceso de fragilización inducida por hidrógeno y formación de gas hidrógeno.
- Figura 2.43. Barco encallado en la costa atacado por corrosión marina.
- Figura 2.44. Variación del calor q y el trabajo w en un sistema.
- Figura 2.45. Entropía molar estándar (ΔS°) a 25°C ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).
- Figura 2.46. Entalpía estándar de formación (ΔH°) ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).
- Figura 2.47. Variación de la energía libre de Gibbs para el caso de reacción espontánea y equilibrio.
- Figura 2.48. Energía libre de formación estándar (ΔG°) ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).
- Figura 2.49. Intercambio de energía libre en un proceso electroquímico.
- Figura 2.50. Montaje de una celda de reacción con electrodo de referencia SHE.
- Figura 2.51. Serie galvánica para varios metales y aleaciones en medio marino.
- Figura 2.52. Esquema de celda de corrosión electroquímica.
- Figura 2.53. Principio de corrosión en solución ácida.
- Figura 2.54. Principio de corrosión en solución alcalina.
- Figura 2.55. Celda electroquímica galvánica.
- Figura 2.56. Celda de concentración iónica de cobre.

- Figura 2.57. Celda de concentración de oxígeno.
- Figura 2.58. Ensayo de la gota de Evans.
- Figura 2.59. Diagrama de Pourbaix para el aluminio a 25°C.
- Figura 2.60. Diagrama de Pourbaix para el agua a 25°C.
- Figura 2.61. Diagrama de Pourbaix para el hierro a 25°C.
- Figura 2.62. Diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro a 25°C, indicando posibles medidas de protección de la corrosión.
- Figura 2.63. Pérdida de peso vs tiempo inmersión para una aleación de aluminio en disolución HCl 0.5M.
- Figura 2.64. Representación esquemática del proceso de polarización anódica y catódica.
- Figura 2.65. Representación esquemática de la polarización por activación del cátodo.
- Figura 2.66. Representación esquemática de la polarización por activación del ánodo.
- Figura 2.67. Representación esquemática de la polarización por concentración del cátodo.
- Figura 2.68. Representación esquemática de la polarización por concentración del ánodo.
- Figura 2.69. Diagrama de energía libre de activación para reacción química.
- Figura 2.70. Equilibrio entre Cu (s) y sus iones Cu^{2+} .
- Figura 2.71. Representación de la ecuación Butler-Volmer para los siguientes parámetros cinéticos: $E_0 = -0.100 \text{ V}$ vs. SHE, $i_0 = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $\text{ba} = +0.100 \text{ V}/\text{decada}$, y $\text{bc} = -0.100 \text{ V}/\text{decada}$.
- Figura 2.72. Procesos ocurridos en electrodo de hierro inmerso en solución ácida. Representación de los vectores de corriente eléctrica.
- Figura 2.73. Representación esquemática de las zonas de polarización por concentración y activación en las curvas de polarización anódica y catódica.
- Figura 2.74. Reducción de O_2 y producción de OH^- cerca de la superficie metálica.
- Figura 2.75. Diagrama esquemático donde se muestra la consecuencia directa de incremento de i_L al aumentar la concentración de O_2 y la velocidad de flujo de la disolución.
- Figura 2.76. Diagrama esquemático del efecto del incremento de temperatura sobre la velocidad de corrosión de un metal inmerso en disolución formando un sistema abierto y cerrado.
- Figura 2.77. Esquema de posible celda para ensayos de corrosión estática.
- Figura 2.78. Esquemas de cronoamperometría de impulso sencillo.
- Figura 2.79. Esquema de cronocoulombimetría.
- Figura 2.80. Esquema de cronopotenciometría.
- Figura 2.81. Señal de excitación en VC.
- Figura 2.82. Respuesta corriente-potencial aplicando voltametría cíclica a un sistema reversible.
- Figura 2.83. Función de onda aplicada y respuesta a la perturbación en voltametría de barrido lineal.
- Figura 2.84. Diagrama del fasor correspondiente al potencial alterno.
- Figura 2.85. Fasores de corriente (I) y potencial (E) separados por un ángulo de fase φ .
- Figura 2.86. Descomposición vectorial de la impedancia. Diagrama de Argand.
- Figura 2.87. Circuito de Randles para un sistema controlado por activación.
- Figura 2.88. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por activación.
- Figura 2.89. Circuito equivalente para un sistema controlado por difusión.
- Figura 2.90. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por difusión.
- Figura 2.91. Gráfico de Bode de $\log |Z|$ vs $\log f$, correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .
- Figura 2.92. Gráfico de Bode de ángulo de fase (φ) vs $\log f$, correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} , C_{dl} y R_{sol} .
- Figura 2.93. Esquema de medición de potencial de corrosión (E_{corr}) sobre la superficie de hormigón.
- Figura 2.94. Perfil de cloruros típico a partir de testigos extraídos del hormigón a varias profundidades.
- Figura 2.95. Armaduras pasivadas, acero estable indefinidamente.
- Figura 2.96. Esquema de la formación de una pila de corrosión en el hormigón armado.
- Figura 2.97. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión de las armaduras en estructuras de hormigón armado.
- Figura 2.98. Tipos de corrosión de armaduras y factores que la provocan.
- Figura 2.99. Diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro a 25°C, indicando la transición de A-B para un descenso de pH.
- Figura 2.100. Proceso de carbonatación del hormigón.
- Figura 2.101. Modelo simplificado para la carbonatación del hormigón.
- Figura 2.102. Avance del frente de carbonatación en función del tiempo.
- Figura 2.103. Mecanismo de la corrosión electroquímica en presencia de cloruros.
- Figura 2.104. Distintas zonas de una estructura marina, en relación con la penetración de cloruros y el riesgo de corrosión de armaduras.
- Figura 2.105. Modelo de vida útil de Tuutti.
- Figura 2.106. Desprendimiento del recubrimiento del armado de una viga de un puente.
- Figura 2.107. Diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro a 25°C, indicando la transición de A-B para la protección catódica.
- Figura 2.108. Mecanismo de protección catódica con ánodo de sacrificio.
- Figura 2.109. Diagrama de Evans de

un sistema de corrosión (a) (b) (c).

Figura 2.110. Mecanismo de protección catódica con corriente impresa.

Figura 2.111. Distinción de áreas en una curva de polarización.

Figura 2.112. Asignación de las distintas áreas en una curva de polarización.

Figura 2.113. Esquema genérico de un sistema electrónico de medida.

Figura 2.114. Clasificación genérica de sensores.

Figura 2.115. Clasificación de sensores según el principio físico de funcionamiento.

Figura 2.116. Clasificación de sensores según el tipo de señal eléctrica que generan.

Figura 2.117. Diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor químico.

Figura 2.118. Clasificación de sensores químicos.

Figura 2.119. Electrodo de Calomelanos.

Figura 2.120. Representación de un sensor de 3 electrodos.

Figura 2.121. Mapeo de potenciales de corrosión en Puente "El Presidio Auxiliar".

Figura 2.122. Medida de potencial de corrosión in situ con sensor potenciométrico.

Figura 2.123. Medida de la resistividad del hormigón con conductímetro.

Figura 2.124. Esquema de componentes y funcionamiento de sensor GalvaPulse.

Figura 2.125. Medidas de corrosión con GalvaPulse.

Figura 2.126. Mapeo de velocidades de corrosión generado con GalvaPulse.

Tabla 2.12. Normas UNE de corrosión.

Tabla 2.13. Valores límite de referencia de potencial para discernir entre armaduras activas o pasivas en función del electrodo de referencia.

Tabla 2.14. Valores límite de intensidad de corrosión y velocidad de corrosión para identificar el nivel de ataque de la armadura.

Tabla 2.15. Principales componentes del cemento Portland y porcentajes típicos en masa.

Tabla 2.16. Requisitos para proteger el hormigón contra los daños provocados por ataques por sulfatos provenientes de fuentes externas.

Tabla 2.17. Valores de resistividad del hormigón asociado al proceso de corrosión.

Tabla 2.18. Diferentes clasificaciones de los inhibidores de corrosión.

Tabla 2.19. Características de los métodos de mayor utilización en el control de la corrosión de las estructuras de hormigón armado.

Tabla 2.20. Principales sensores electroquímicos (para líquidos).

Tabla 2.21. Electrodo de referencia más usados.

Tabla 2.22. Clasificación IUPAC de los electrodos selectivos de iones según el tipo de membrana que utilizan.

Tabla 2.23. Iones para los cuales existen electrodos de ion específico comercializado.

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Reacciones de equilibrio y expresiones termodinámicas para el sistema Fe/H₂O.

Tabla 2.2. Unidades más comunes para medir la velocidad de corrosión.

Tabla 2.3. Resumen de los datos del Informe Hoar (1971).

Tabla 2.4. Máxima relación agua/cemento y mínimo contenido de cemento según tabla 37.3.2.a de la EHE.

Tabla 2.5. Compendio de recubrimiento mínimo según la clase de exposición.

Tabla 2.6. Contenido de ión cloro en porcentaje del peso de cemento según art. 31 de la EHE.

Tabla 2.7. Aberturas máximas de fisura (art. 5.1.1.2. de la EHE).

Tabla 2.8. Velocidades de corrosión del primer año de exposición para diferentes metales y categorías de ambiente (ISO 9223).

Tabla 2.9. Normas ASTM de corrosión.

Tabla 2.10. Normas NACE de corrosión.

Tabla 2.11. Normas ISO de corrosión.

CAPÍTULO III. FASE EXPERIMENTAL

1. INTRODUCCIÓN

Establecido el estado del arte de la corrosión solo queda investigar la aptitud del hierro no aleado como electrodo de trabajo de un sistema sensor. El presente estudio se centra en la caracterización del metal en cuestión en disolución, considerando distintas concentraciones de los iones despasivantes hallados en la disolución de poro del hormigón: cloruros y sulfatos. Además se consideran los distintos niveles de pH (9, 11 y 13) resultantes en un proceso real de carbonatación. Se ensayan cuatro electrodos por cada disolución representativa de las condiciones descritas.

A través de la técnica de resistencia a la polarización lineal (LSV) y voltametría cíclica de rango reducido ($VC \pm 10mV$) se cuantifican los parámetros electroquímicos de potencial de corrosión (E_{corr}) y la velocidad de corrosión (mm/año), indicadores del comportamiento del hierro en los medios corrosivos estudiados. El ensayo de voltametría cíclica de amplio rango aporta las curvas de polarización (potencial V vs intensidad A), cuyo análisis (distinción de regiones de activación y pasivación) es eficaz para determinar la tendencia del electrodo de trabajo según se produzcan variaciones en la concentración de especies o el pH.

Finalmente, comparando la caracterización del hierro con la del acero (hierro aleado) resultan

valores de velocidad de corrosión y potencial superiores para el metal de mayor pureza. Este hecho permite confirmar la hipótesis de que el hierro posee una mayor sensibilidad para la detección del fenómeno de corrosión en fases tempranas, al menos en disolución acuosa según demuestra esta fase de estudio en laboratorio.

2. MATERIALES

2.1. DISOLUCIONES

A un volumen de 250 ml de agua destilada se añade la sal a estudio, NaCl (figura 3.1) y Na_2SO_4 (figura 3.2), en concentraciones molares de 0.001, 0.005, 0.01 y 0.1 mol/L, para distintos pH's (9, 11 y 13). De tal conjunción resultan 24 tipos de disolución (tabla 3.1).



Figura 3.1. Sal de cloruro sódico.



Figura 3.2. Sal de sulfato sódico.

Tabla 3.1. Compendio de disoluciones ensayadas en la fase experimental.

DISOLUCIÓN 250 ml																								
Especie	NaCl												Na ₂ SO ₄											
Concentración (mol/L)	0.001			0.005			0.01			0.1			0.001			0.005			0.01			0.1		
Masa (g) para 250 ml	0.01461			0.07305			0.1461			1.461			0.03551			0.17755			0.3551			3.551		
pH	9	11	13	9	11	13	9	11	13	9	11	13	9	11	13	9	11	13	9	11	13	9	11	13
Código	0.001Cl9	0.001Cl11	0.001Cl13	0.005Cl9	0.005Cl11	0.005Cl13	0.01Cl9	0.01Cl11	0.01Cl13	0.1Cl9	0.1Cl11	0.1Cl13	0.001SO ₄ 9	0.001SO ₄ 11	0.001SO ₄ 13	0.005SO ₄ 9	0.005SO ₄ 11	0.005SO ₄ 13	0.01SO ₄ 9	0.01SO ₄ 11	0.01SO ₄ 13	0.1SO ₄ 9	0.1SO ₄ 11	0.1SO ₄ 13
Nº Total	24																							

2.1.1. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES

1. Calcular la masa (g) de la especie a añadir según la siguiente fórmula,

$$m \text{ (g)} = V \times Mr \times C_M \quad (3.1)$$

m: masa (g) de la especie

Mr: peso molecular (g/mol)

V: volumen (L) de la disolución

C_M : concentración molar

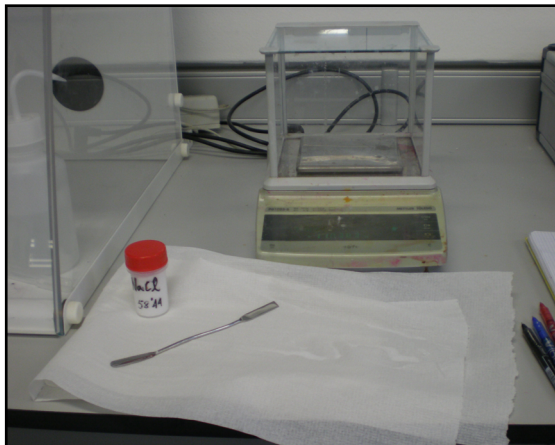


Figura 3.3. Sal de cloruro sódico, espátula y balanza electrónica dónde pesar los gramos de soluto a añadir a la disolución.

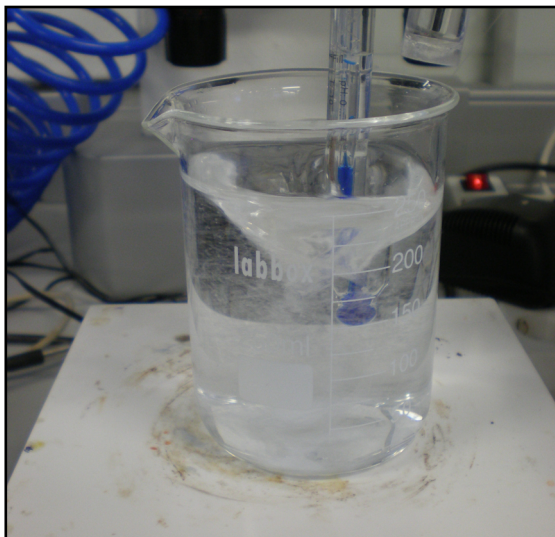


Figura 3.4. Agitación y comprobación del pH de la disolución.

2. En un vaso de precipitados verter la cantidad de sal calculada anteriormente (figura 3.3) y 240 ml aprox. de agua destilada.

3. Usando un agitador electrónico proceder a la mezcla hasta que se disuelva la totalidad del soluto (figura 3.4).

4. Ajustar el pH mediante un pH-metro hasta el valor deseado (9, 11 o 13) (figura 3.5), utilizando



Figura 3.5. pH-metro con agitador integrado.



Figura 3.6. Ácidos y bases para ajustar el pH de la disolución. De izquierda a derecha: HNO_3 , $\text{NaOH}(0.5\text{M})$, $\text{NaOH}(2\text{M})$, HCl .



Figura 3.7. Recipientes para preparar la disolución. De izquierda a derecha: matraz aforado, embudo cónico y vaso de precipitados.

NaOH para disminuir el grado de acidez y HCl o HNO_3 para incrementarlo (figura 3.6).

5. Verter el contenido final a un matraz aforado de 250 ml de capacidad (figura 3.7) y rellenar con agua destilada hasta alcanzar tal volumen. Tras esto se comprueba el pH, ajustándolo caso de ser necesario.

2.2. CELDA ELECTROQUÍMICA

2.2.1. ELECTRODO DE REFERENCIA

Como electrodo de referencia se utiliza un electrodo ECS o de calomelanos (*figura 3.8*), basado en la reacción redox mercurio/cloruro de mercurio (I). La fase acuosa en contacto con el mercurio y el cloruro de mercurio (I), Hg_2Cl_2 , “calomelanos”, es una disolución saturada de cloruro de potasio (KCl). Por tanto el elemento de referencia encapsulado es el mercurio-cloruro mercurioso:

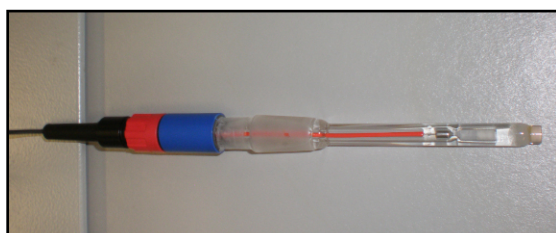
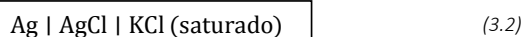


Figura 3.8. Electrodo de referencia de calomelanos saturado.

El potencial del electrodo de calomel saturado a $25^\circ C$ es $+0.2444 V$ respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

2.2.2. ELECTRODO AUXILIAR (AE)

Una mina gruesa de grafito ha sido empleada a modo de inyector de corriente en la celda (contraelectrodo, CE), pues es un material inerte que no interactúa con el electrolito y por tanto no se disuelve (*figura 3.9*).



Figura 3.9. Contraelectrodo de grafito.

2.2.3. ELECTRODO DE TRABAJO (WE)

El electrodo de hierro ha precisado de una fase de diseño, preparación de materiales y ensamblaje (*figura 3.10*). Este ánodo se compone de un barra de hierro (99.95 % de pureza) de diámetro 2 mm (*figura 3.11*) abrazada por un conector tipo faston al que se ha soldado un conductor que establece la conexión eléctrica (*figura 3.12*) con un casquillo de acero inoxidable roscado (*figura 3.13*).

Una vez realizado el montaje descrito se introduce el conjunto en una camisa de metacrilato de sección circular (*figura 3.14*). A la barra de hierro se le coloca una corona de material plástico

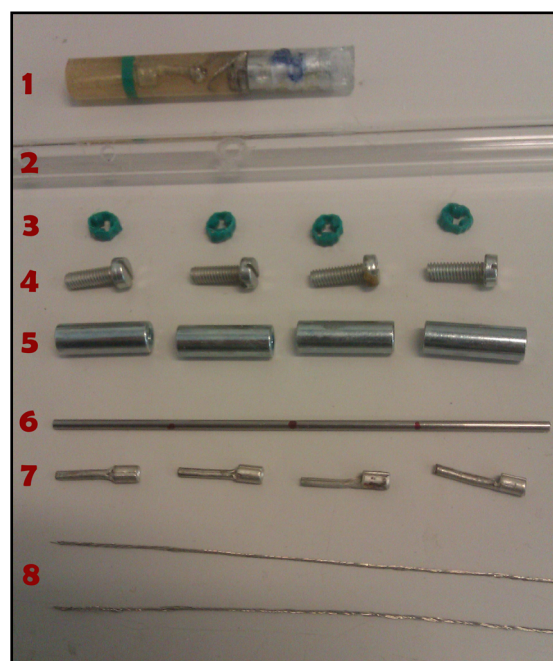


Figura 3.10. Desglose de los componentes principales del electrodo de trabajo de hierro: 1. Electrodo ensamblado, 2. Camisa de metacrilato, 3. Corona de plástico, 4. Tornillo de acero inox., 5. Casquillo de acero inox. enroscado, 6. Barra de hierro (2mm), 7. Conector faston, 8. Conductor eléctrico.



Figura 3.11. Barra de hierro preparada para ser cortada.



Figura 3.12. Barra de hierro abrazada por conector faston al que queda soldado con estaño el conductor eléctrico desnudo.

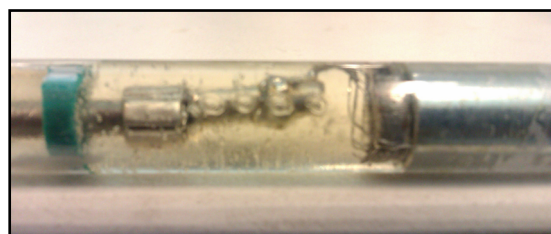


Figura 3.13. Detalle de conexión con conector faston y cable de la barra de hierro y el casquillo de acero inox. roscado.



Figura 3.14. Electrodo de acero insertados dentro de la camisa de metacrilato, fabricados para investigación con inhibidores paralela a este estudio.

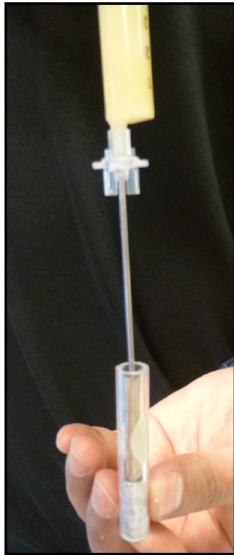


Figura 3.15. Inyección de resina epoxi en la fabricación de electrodos de acero para investigación con inhibidores paralela a este estudio.

para que quede centrada al rellenar el espacio resultante con resina epoxi (figura 3.15). Este material inyectado debe secar en horno durante 48 horas aproximadamente (figura 3.16).

En una última fase de fabricación del electrodo se elimina la parte sobrante de resina endurecida en el extremo por donde se ha inyectado (figura 3.17). Se debe alcanzar la barra de hierro (figura 3.18), dejando así expuesta una sección circular de área conocida, que se presenta homogénea y brillante tras un pulido con lijas de mayor a menor tamaño de grano.

La última fase consiste en comprobar la continuidad eléctrica en el electrodo tras la fase de ensamblado (figura 3.19) y enroscar el correspondiente tornillo y tuerca en el casquillo terminal dónde conectar el cable conductor de la celda (figura 3.20).



Figura 3.16. Electrodo con la resina epoxi endurecida tras permanecer en el horno de secado.

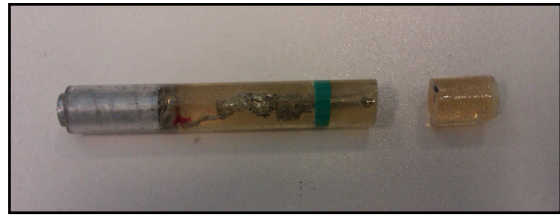


Figura 3.17. Corte de la parte de resina endurecida sobrante en el extremo donde quedará expuesta la superficie metálica del electrodo.

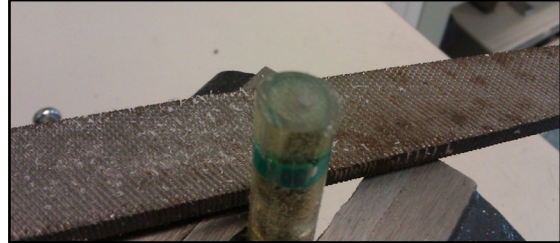


Figura 3.18. Limado de la resina sobrante hasta alcanzar el extremo de la barra de hierro.

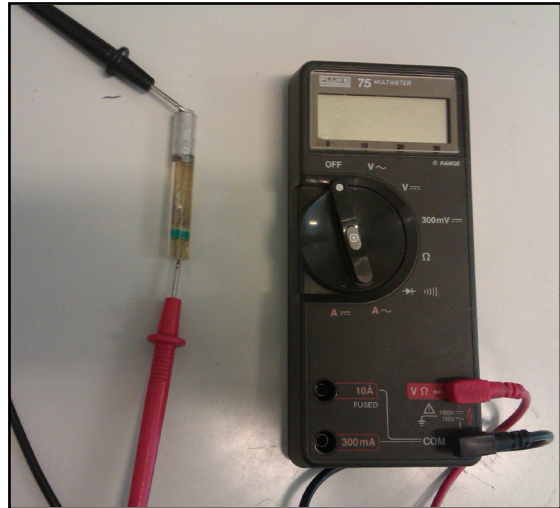


Figura 3.19. Testeo de la continuidad eléctrica del electrodo mediante un voltímetro.



Figura 3.20. Electrodo de hierro con los tornillos enroscados en el casquillo de acero inoxidable.

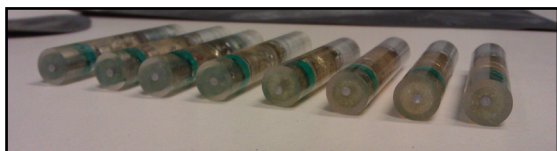


Figura 3.21. Conjunto de electrodos de hierro fabricados para el presente estudio, ocho en total.



Figura 3.22. Vista lateral de uno de los electrodos de trabajo de hierro totalmente finalizado.



Figura 3.23. Extremo inferior de uno de los electrodos de trabajo de hierro donde queda expuesta la superficie metálica de sección circular.



Figura 3.24. Extremo superior de uno de los electrodos de trabajo de hierro donde la rosca del casquillo de acero inoxidable recibe al tornillo de conexión.

En total se han fabricado 8 electrodos de hierro (figura 3.21) que, montados en dos celdas de corrosión, permitan llevar a cabo dos ensayos de forma simultánea. Las figuras 3.22, 3.23 y 3.24 muestran con detalle el aspecto final del electrodo de trabajo de hierro.

2.2.4. FABRICACIÓN Y MONTAJE DE LA CELDA

Los ocho electrodos de trabajo de hierro se montan en grupos de cuatro en dos celdas de corrosión independientes, fabricada cada una a partir de un recipiente de material plástico.

El frasco, de reducido tamaño y transparente, contendrá la disolución a ensayar. En la tapa, y en una corona adicional, se han practicado seis orificios para albergar los cuatro electrodos de hierro, el electrodo auxiliar y el electrodo de referencia (figura 3.25) (figura 3.26) (figura 3.27). Estos dos últimos se acoplan a las perforaciones mediante tapones de goma perforados, evitando así la entrada de CO_2 externo a la celda. La figura 3.28 muestra la disposición de los componentes principales de la celda de corrosión.

Los cuatro electrodos quedan conectados al potencióstato mediante un cable multiconductor

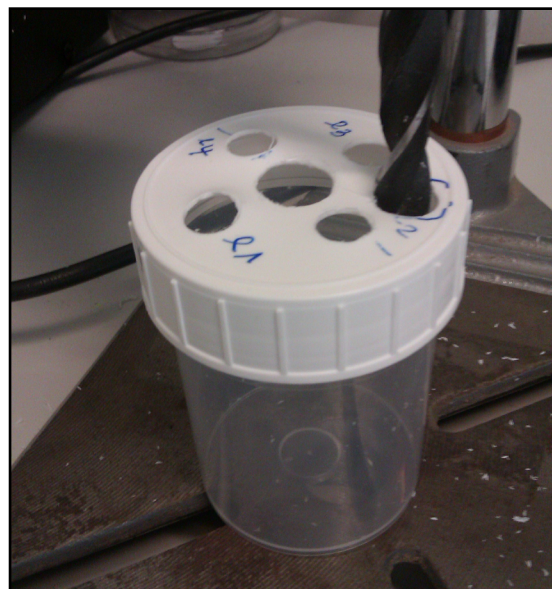


Figura 3.25. Perforación de la tapa del primer recipiente para albergar los cuatro ánodos de hierro, el contraelectrodo y la referencia.

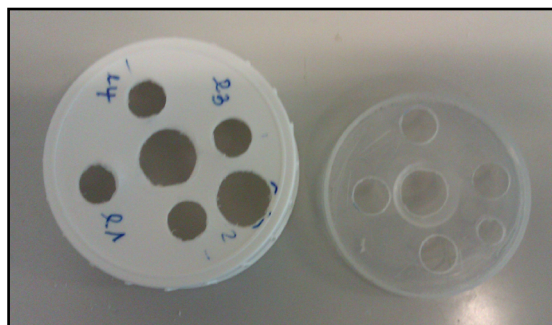


Figura 3.26. Tapa y corona de plástico perforadas para albergar el conjunto de electrodos de la celda.



Figura 3.27. Tapa y corona de plástico con electrodos de trabajo y contraelectrodo montados.

de cuatro vías, una para cada electrodo (figura 3.29). La conexión a estos últimos se realiza a través de un conector faston con terminal cerrado de crimpar, el cual queda empresillado

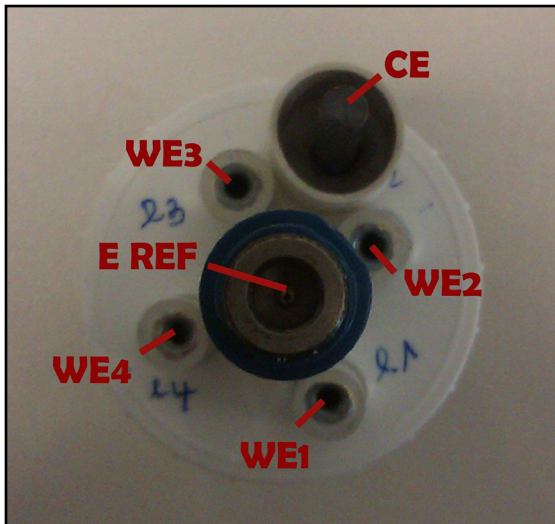


Figura 3.28. Disposición en la celda de cada uno de los electrodos: WE. Electrodo de trabajo de hierro, CE. Contraelectrodo de grafito, E REF. Electrodo de referencia de calomelanos.

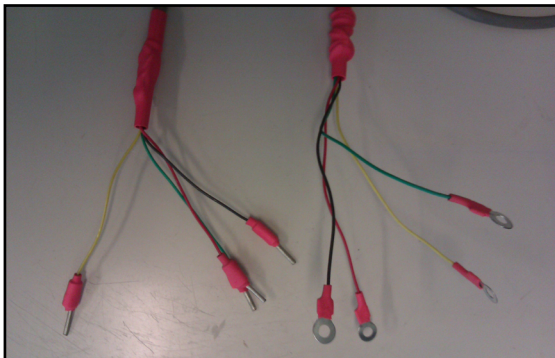


Figura 3.29. Cable multiconductor de cuatro vías para establecer la conexión eléctrica entre los electrodos de trabajo y el potencióstato.

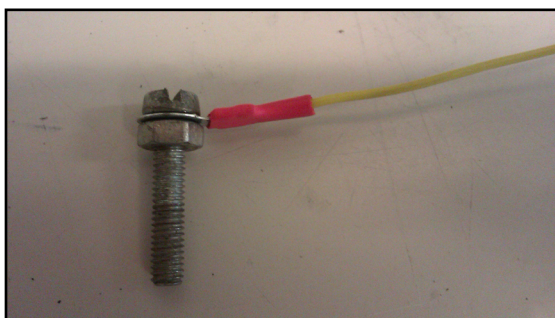


Figura 3.30. Conector faston con terminal cerrado de crimpar empresillado por la tuerca del tornillo que irá roscado al casquillo del electrodo de trabajo.

por la tuerca del tornillo roscado al casquillo del electrodo (figura 3.30). En el extremo opuesto el terminal es de tipo pin, pudiendo así conectar el cable al potencióstato mediante una pinza de cocodrilo (figura 3.31) o a los diferentes canales del multisensor de seguimiento de OCP (figura 3.32).

2.2.5. TERMOSTATO Y MULTISENSOR

El conjunto hasta ahora ensamblado contiene la disolución, los electrodos de hierro, el

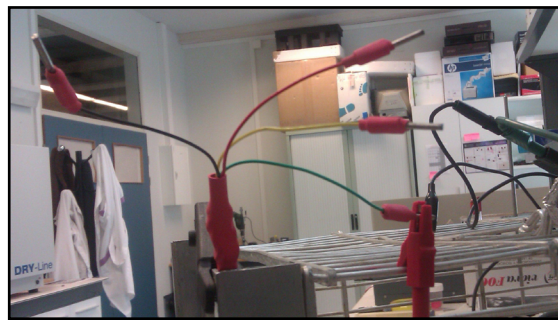


Figura 3.31. Conexión de una de las vías del cable multiconductor a través de una pinza de cocodrilo que abraza el terminal faston tipo pin correspondiente.

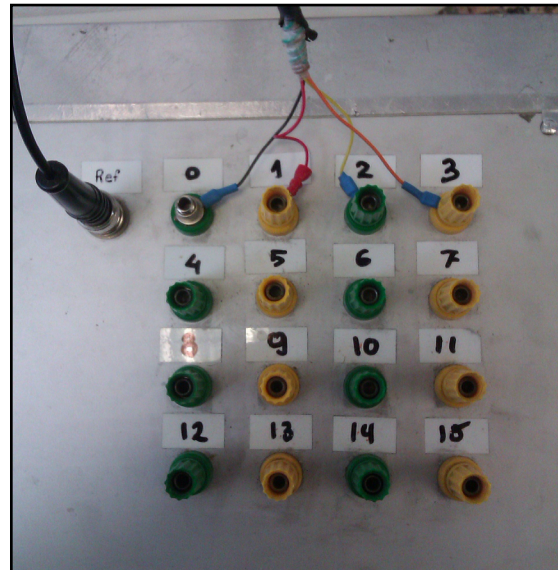


Figura 3.32. Conexión de las cuatro vías del cable multiconductor a los canales correspondientes del multisensor de seguimiento de OCP.

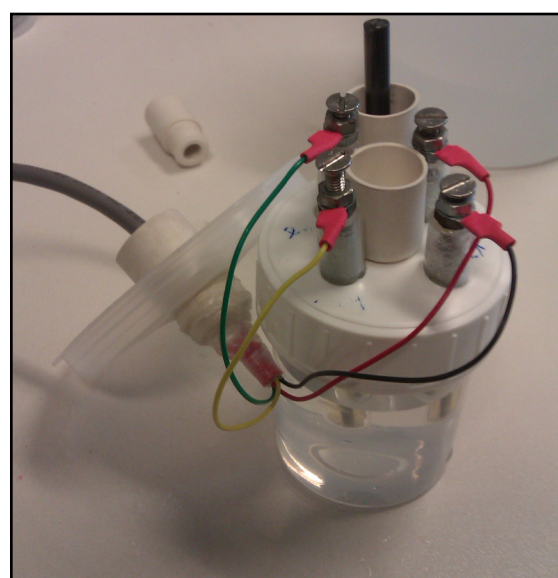


Figura 3.33. Celda montada que alberga la disolución, los cuatro ánodos de trabajo, el contraelectrodo y la referencia (que irá insertada en el centro).

contraelectrodo y la referencia (figura 3.33). Todo ello queda encapsulado en un segundo recipiente

de mayores dimensiones, evitando así la entrada de CO_2 exterior al electrolito, lo cual produciría el indeseable efecto de la carbonatación con el consecuente descenso de pH.



Figura 3.34. Celda de corrosión alojada en un baño de agua destilada en el interior del segundo recipiente.

y sellado de la celda durante las 12-24 horas previas al ensayo electroquímico. De este modo se garantizan unas condiciones homogéneas y estándar en cuanto a temperatura y concentración de oxígeno durante la estabilización del OCP de la celda. Esta evolución del potencial libre de corrosión es monitorizada a través de un multisensor de 16 canales de entrada para los ánodos y otro extra para el electrodo de referencia

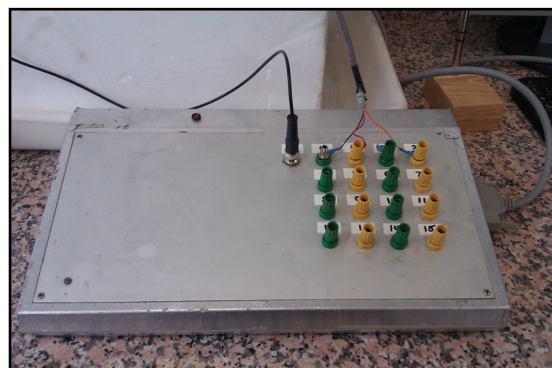


Figura 3.36. Dispositivo de conexión de entrada al multisensor con 16 canales y uno extra para el electrodo de referencia.



Figura 3.35. Las dos celdas de corrosión en baño termostataado por hotplate.

Además dentro de este segundo frasco se vierte cierta cantidad de agua destilada que baña el recipiente interior (figura 3.34), permitiendo termostatar la disolución a ensayo. Tal propósito se consigue introduciendo la celda completa en un segundo baño dispuesto en un cubeta hidroneumática sobre el plato caliente de un hornillo eléctrico (figura 3.35).

Es importante un adecuado termostataado

(figura 3.32) (figura 3.36). La diferencia de potencial (V) respecto al electrodo de calomelanos medida cada cierto periodo de tiempo (s) es transferida a un PC habilitado con un programa específico de seguimiento y registro de OCP (figura 3.37).

En este caso la celda no se introduce en el segundo recipiente antes descrito, si no que se monta en un matraz reactor con su correspondiente tapa de vidrio (figura 3.38). Este nuevo ensamblaje



Figura 3.37. PC habilitado con programa informático específico de seguimiento, medida y registro del OCP.

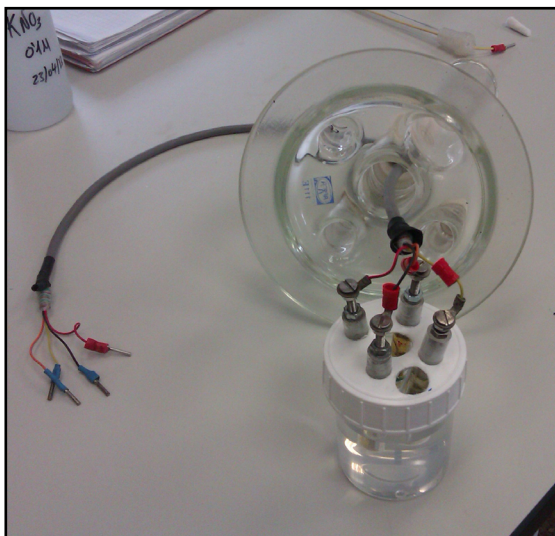


Figura 3.38. Tapa de vidrio montada por la parte superior de la celda, para introducir ésta en el matraz que quedará sumergido en el baño termostático.

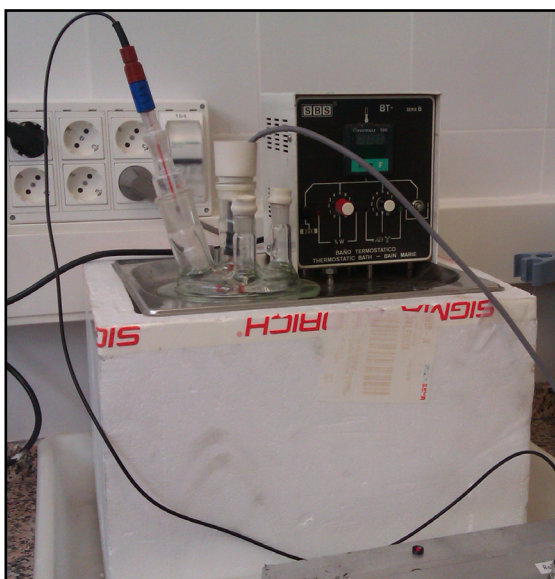


Figura 3.39. Baño termostático en el que queda inmerso el matraz de vidrio contenedor de la celda a monitorizar.

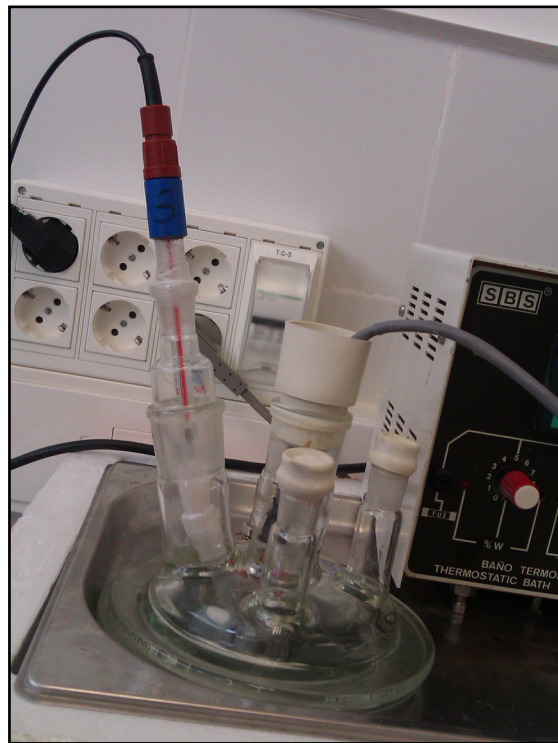


Figura 3.40. Electrodo de referencia acoplado con junta de vidrio a la tapa del matraz reactor y cable multiconductor que emerge por una de las bocas anchas a través de un tapón de goma que sella impidiendo la entrada de CO_2 .

se introduce en un baño termostático anexo al multisensor (figura 3.39), quedando este último conectado a la referencia y a los cuatro ánodos de hierro (figura 3.40). La figura 3.41 muestra la configuración completa del sistema multisensor.

2.2.6. POTENCIOSTATO Y PC

El circuito de la celda lo cierra el potenciostato, el cual aplica a través del contraelectrodo una corriente eléctrica controlada que genera y mantiene una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo conectado y el de referencia. De este modo, este instrumento además de medir también controla el potencial de la celda aplicando una corriente de intensidad variable que mitigue las fluctuaciones de resistencia eléctrica producidas en la celda.

El potenciostato utilizado pertenece a la marca Autolab (figura 3.42) cuyas características principales son:

- Φ Conexión de Electrodo: 2, 3 y 4
- Φ Rango de Potencial: +/- 10 V
- Φ Voltaje de salida: +/- 10 V
- Φ Intensidad de corriente: +/- 100 mA
- Φ Rango de corriente: 10 mA to 10 nA
- Φ Precisión de Potencial: +/- 0.2 %

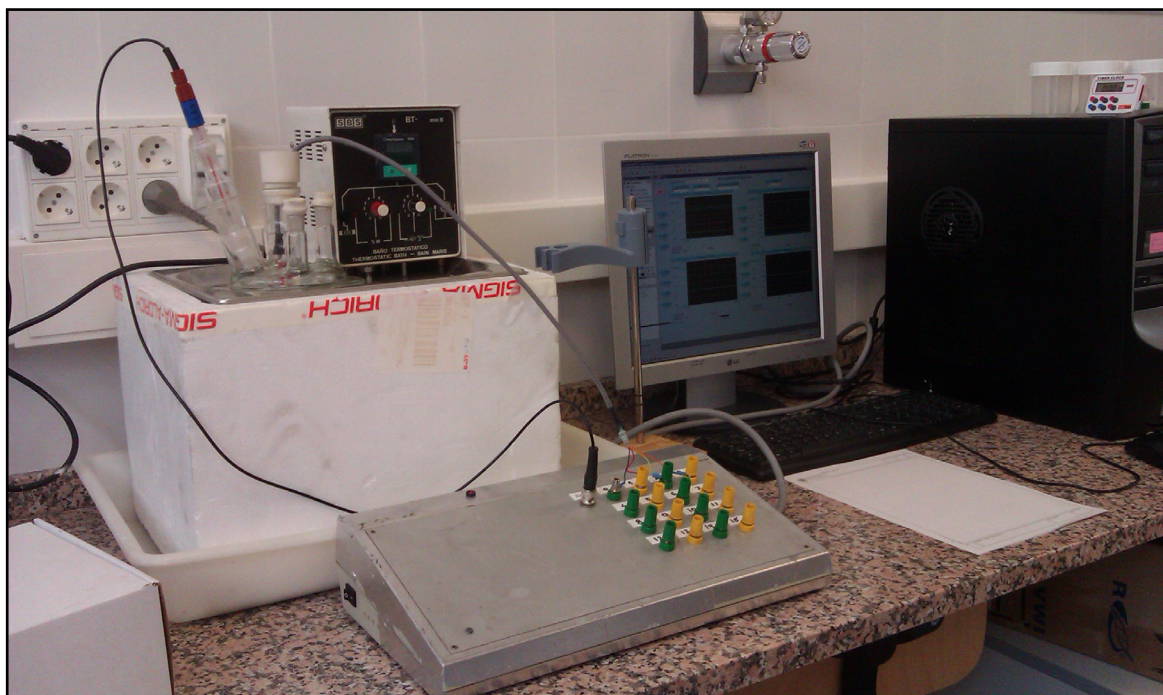


Figura 3.41. Conjunto del sistema del multisensor de seguimiento del OCP: izquierda. baño termostático con celda inmersa, derecha. unidad de medida y registro (PC), abajo. dispositivo de conexión de la celda con 16 canales y uno extra para la referencia.



Figura 3.42. Potenciostato marca Autolab conectado a un PC que controla, representa, registra y procesa la señal eléctrica aplicada y la consecuente respuesta de la celda de corrosión.

- Φ Resolución de Potencial: $0.3 \mu\text{V}$
- Φ Precisión de corriente: $\pm 0.2 \%$
- Φ Resolución de corriente: 0.0003% (del rango de corriente)
- Φ Impedancia de entrada: $> 100 \text{ G Ohm}$
- Φ Ancho de banda del Potenciostato: 1 MHz
- Φ Interface PC: USB
- Φ Software de control: NOVA

A este instrumento se conecta un PC habilitado con el programa informático Nova 1.9 (figura 3.42), herramienta capaz de controlar, representar y registrar la respuesta de la celda conforme a la señal aplicada por el potenciostato. Incluso permite realizar un tratamiento de datos que cuantifique las variables electroquímicas pertinentes al tipo de ensayo correspondiente.

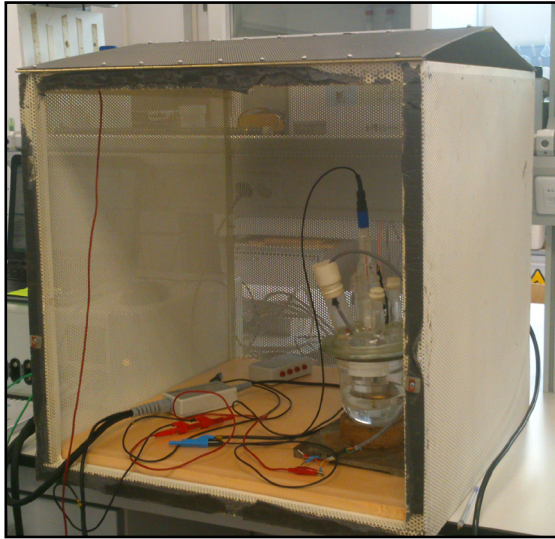


Figura 3.43. Caja Faraday en cuyo interior se ubica la celda a ensayar.



Figura 3.45. Detalle de la conexión de la caja Faraday al conductor de la línea de tierra del potenciostato.

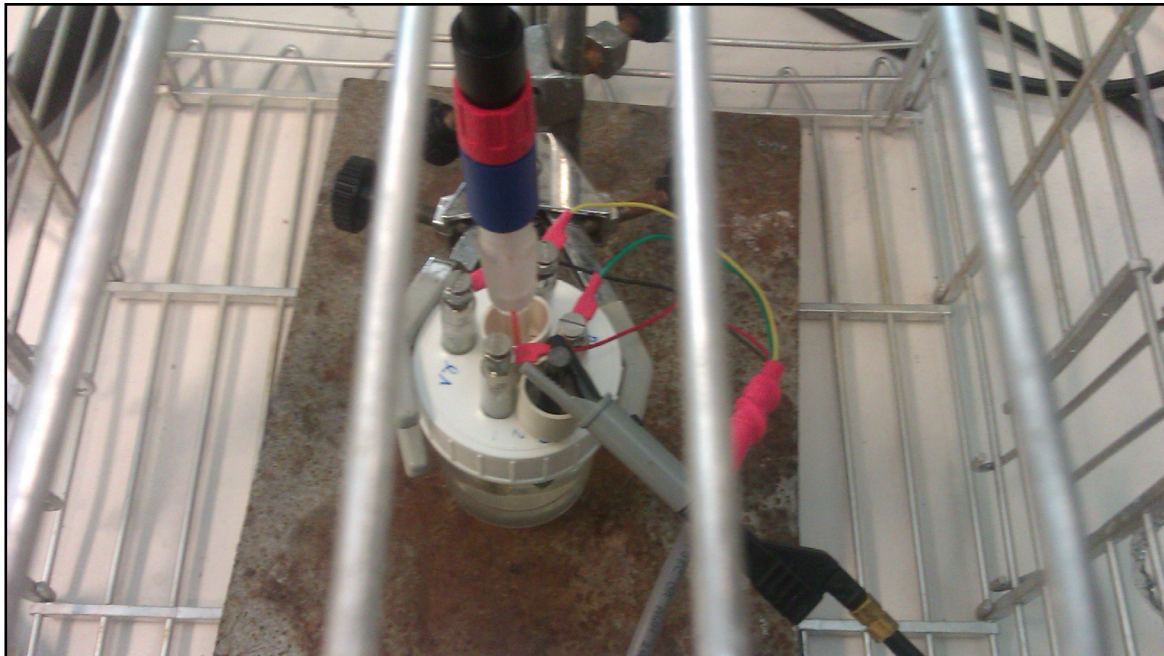


Figura 3.44. Celda de corrosión alojada en el interior de una caja de Faraday sencilla y conectada al potenciostato.

2.2.7. MONTAJE DEL DISPOSITIVO DE ENSAYO

Para evitar que durante el ensayo la celda sufra interferencias electromagnéticas procedentes de fuentes externas se coloca ésta en un soporte universal fijada con una pinza dentro de una caja de Faraday (figura 3.43) (figura 3.44), la cual se conecta al conector verde de la línea de tierra del potenciostato (figura 3.45).

El resto de cables del potenciostato corresponden a las conexiones del electrodo de referencia (conector azul), del contraelectrodo de grafito (conector negro) (figura 3.44) y del electrodo de trabajo de hierro (conector rojo) (figura 3.31). La figura 3.46 muestra la composición general del dispositivo de ensayo.

3. TÉCNICAS DE ENSAYO

3.1. ESTABILIZACIÓN DEL OCP

El potencial a circuito abierto o a corriente cero de la celda debe alcanzar un valor estable para asegurar la validez de los ensayos electroquímicos posteriores. Para ello la celda, ensamblada según el sistema descrito en el apartado 2.2.5 de este capítulo, debe permanecer sellada herméticamente en un baño termostataado a 25°C. La figura 3.47 muestra un esquema básico de la configuración de la celda utilizada.

Transcurridas 12-24 horas el OCP queda invariable tras haber sufrido una evolución proclive a la pasivación u activación. Esta tendencia es

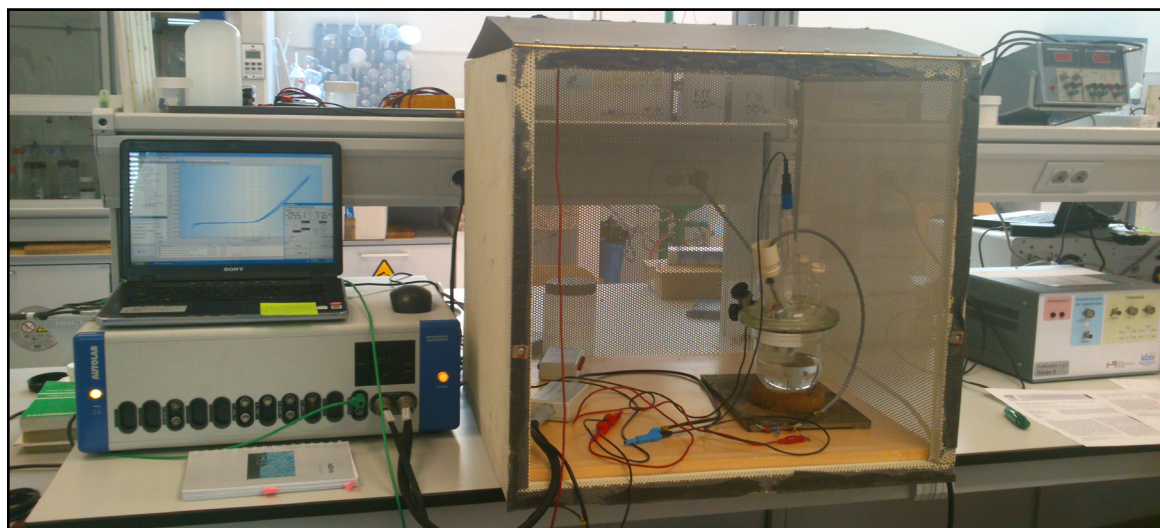


Figura 3.46. Configuración general del dispositivo de ensayo: izquierda.potenciostato y PC de control, representación, registro y tratamiento de datos; derecha.celda de corrosión en caja de Faraday.

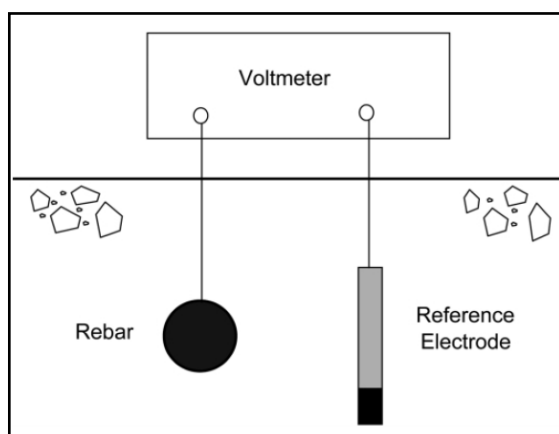


Figura 3.47. Esquema de los electrodos dispuestos en la celda para el ensayo de medición y seguimiento del OCP. La barra de acero en este caso corresponde al electrodo de hierro y el electrodo de referencia es el de calomelanos.

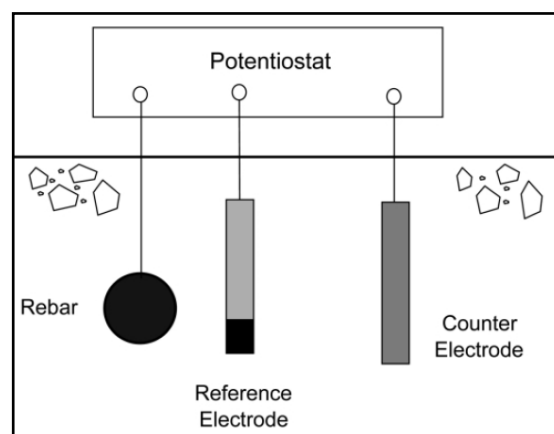


Figura 3.48. Esquema de los electrodos dispuestos en la celda para el ensayo de RP. La barra de acero en este caso corresponde al electrodo de hierro, el contraelectrodo a la barra de grafito y la referencia es el electrodo de calomelanos.

registrada a través del multisensor, que mide el OCP cada 300 segundos (figura 3.49). El seguimiento ha sido realizado para las disoluciones NaCl 0.1M y Na₂SO₄ 0.1M a pH 9, 11 y 13.

3.2. ENSAYO DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (L.S.V.)

Se aplica un barrido de sobrepotencial a 1 mV/s que comienza a -10mV y finaliza a +10mV respecto al OCP determinado por el programa Nova 1.9, cuyo valor difiere mínimamente del OCP estabilizado medido en el multisensor.

La figura 3.48 presenta un esquema de los componentes principales utilizados en la celda para este ensayo.

3.3. ENSAYO DE VOLTAMETRÍA CÍCLICA

3.3.1. VC DE PEQUEÑO RANGO

Se aplica una señal de corriente, en diente de

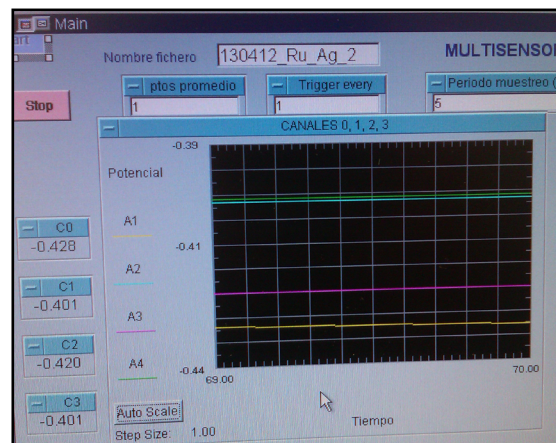


Figura 3.49. Representación del seguimiento del OCP con el multisensor. A la izquierda los valores de potencial a circuito abierto medidos en cada uno de los cuatro canales (C0-C1-C2-C3).

sierra, a 1 mV/s que genera un sobrepotencial de ± 10 mVs respecto al OCP de equilibrio. La figura 3.48 muestra los componentes principales dispuestos en la celda para este ensayo.

3.3.2. VC DE AMPLIO RANGO

El comportamiento del electrodo de hierro en el medio estudiado frente a reacciones reducción-oxidación se obtiene mediante el ensayo de voltametría cíclica de amplio rango. En dos ciclos se aplica una señal de corriente, en diente de sierra, a 1 mV/s que desplaza el OCP en un rango de -0.8 V a +0.6 V, lo que implica determinar el sobrepotencial a aplicar. La *figura 3.48* muestra la configuración general de la celda en este ensayo.

El objetivo de este ensayo es obtener las curvas de polarización (E vs. i) del sensor de hierro en cada uno de los ambientes (disoluciones) estudiadas.

4. PROCEDIMIENTO DE ENSAYO

El protocolo de ensayo seguido es el siguiente:

ACTIVACIÓN DEL WE. Antes de la medida electroquímica la superficie del electrodo de trabajo es pulida con tal de eliminar defectos superficiales así como impurezas o capas pasivantes de óxidos (*figura 3.50*). De este modo se evita la obtención de resultados distorsionados en los ensayos posteriores.

SATURAR E. CALOMELANOS. Se comprueba que la disolución del tubo exterior del electrodo de calomelanos se encuentra saturada de KCl, en caso contrario se añade dicha sal por el orificio de llenado.

ENSAMBLAJE DE LA CELDA. Los ocho electrodos de trabajo se montan en grupos de cuatro (numerados e identificados), junto al contraelectrodo de grafito y la referencia, en las dos celdas correspondientes conforme a lo estipulado en el apartado 2.2.4 del presente capítulo (*figura 3.28*).

COMPROBACIÓN DEL pH. Si la disolución a ensayar ha quedado almacenada, debe comprobarse si el pH es el pretendido para la

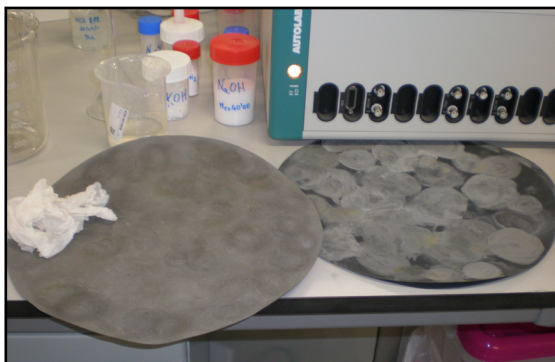


Figura 3.50. Papel de lija de grano grueso y fino utilizado en este orden, con adición de agua destilada, para el decapado de la superficie del electrodo de trabajo.

prueba, pues el efecto de la carbonatación habrá aumentado su nivel de acidez. De ser así se ajusta según lo prescrito en el punto 2.1.1 de este capítulo. Si la disolución presenta un estado avanzado de carbonatación es conveniente desecharla y preparar una nueva.

VERTIDO DE LA DISOLUCIÓN Y CONEXIÓN MULTICONDUCTOR. La disolución a ensayo se vierte en el recipiente inferior de la celda de corrosión. A continuación se cierra el conjunto y se conecta el cable multiconductor a los tornillos de cada uno de los electrodos de hierro (*figura 3.33*).

ESTABILIZACIÓN DEL OCP. La celda debe permanecer sellada y termostata a 25°C durante 12-24 horas para asegurar la estabilización del OCP. Para ello se ensambla uno de los dispositivos descritos en el apartado 2.2.5 del presente capítulo, según se vaya a realizar el seguimiento del OCP en el multisensor (*figura 3.41*) o no (*figura 3.35*).

ENSAMBLAJE DISPOSITIVO DE ENSAYO. Se monta la celda dentro de una caja de Faraday y se conecta al potencióstato según la configuración general descrita en el punto 2.2.7 (*figura 3.46*).

APLICACIÓN TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. Se aplican las técnicas electroquímicas, descritas en el apartado 3 de este capítulo, en el siguiente orden: LSV - VC rango reducido - VC rango amplio. Esta secuencia la realiza automáticamente Nova 1.9 a través de un procedimiento programado con la configuración prevista de variables y rangos para cada ensayo.

5. TRATAMIENTO DE DATOS

5.1. DATOS DEL MULTISENSOR

Del multisensor se extraen los datos de potencial a circuito abierto medidos cada 300 segundos durante un periodo de 12 a 14 horas. Tal información toma forma de gráfico: OCP (V) vs. tiempo (s). El/los electrodo/s que sufran una desviación excesiva respecto al resto se descarta de la muestra.

Se superponen y comparan datos obtenidos para el hierro en disoluciones a distinto pH para cada ión despasivante, así como los del hierro y el acero en igualdad de condiciones. Para poder realizar esta comparativa se limita la variable tiempo (s) a un rango aproximado de 0 a 66600 segundos (18.5 horas).

5.2. DATOS DE ENSAYOS LSV Y VC RANGO

REDUCIDO

ANÁLISIS DE TAFEL

Para cada electrodo ensayado se realiza la extrapolación de Tafel sobre la curva de polarización (E vs. log i) obtenida, bien por la técnica de VC en rango reducido (figura 3.51), bien por ensayo de resistencia a la polarización lineal.

La herramienta Nova 1.9, a partir de las pendientes de la rama catódica (b_c) y anódica (b_a), calcula la variable B:

La pendiente en el origen de la curva de

$$B = (b_a b_c) / [2.303(b_a + b_c)] \tag{3.3}$$

polarización es igual a la resistencia a la polarización (Ω), que sustituida junto a B en:

da lugar a la densidad de corrosión (i_{corr}). La

$$i_{corr} = B / R_p \tag{3.4}$$

velocidad de corrosión (mm/año) del electrodo de hierro se obtiene aplicando las siguientes ecuaciones:

P_{at}: masa atómica del metal en g/mol.

$$v_{corr} \left(\frac{\mu m}{año} \right) = 36.5 \times \frac{m(mdd)}{\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)} \tag{3.5}$$

$$m = 0.08955 \times \frac{P_{at} \times i_{corr}}{n} \tag{3.6}$$

i_{corr}: densidad de corriente de corrosión en μA/cm².

n: número de electrones intercambiados, equivalentes/mol.

ρ: densidad del metal (g/cm³).

ANÁLISIS POR RECTA DE REGRESIÓN

De forma alternativa al procedimiento anterior, es posible obtener la velocidad de corrosión a partir de la resistencia a la polarización. Esta variable es igual a la inversa de la pendiente de la recta de regresión calculada por Nova 1.9 sobre la curva de polarización (figura 3.52). Sustituyendo el valor de RP en la ecuación 3.4, para B=26mV, se obtiene i_{corr}. Al introducir este dato en la ecuación 3.5 resulta la velocidad de corrosión (mm/año).

RECOPIACIÓN DE DATOS

Los valores de E_{corr}, i_{corr} y velocidad de corrosión se extraen por extrapolación de Tafel sobre las curvas de polarización obtenidas por VC de rango reducido (figura 3.51), pues los datos registrados presentan menor distorsión que los obtenidos por LSV. Tras esta tarea los valores de E_{corr}, i_{corr} y v_{corr} quedan almacenados para cada uno de los cuatro electrodos ensayados por celda, cuya media aritmética establece la caracterización del sensor de hierro en el medio estudiado.

REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y ANÁLISIS

Finalmente los valores de E_{corr}, i_{corr} y velocidad de corrosión son representados gráficamente vs. el nivel de pH. Se superponen y comparan los datos del sensor de hierro en disolución con distinta concentración de cada ión despasivante, así como se comparan los valores obtenidos para el hierro y el acero en igualdad de condiciones.

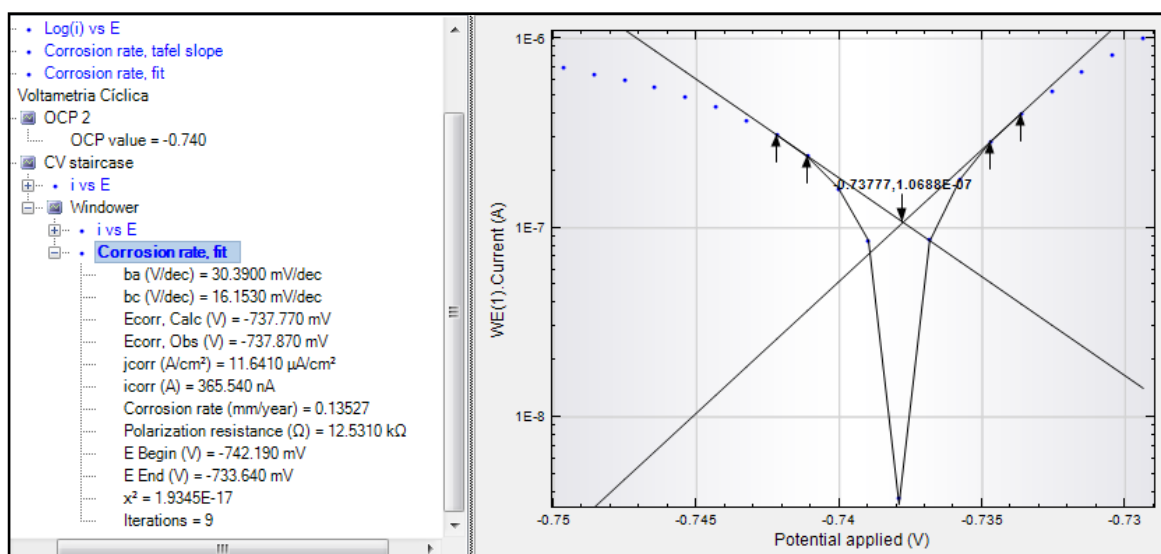


Figura 3.51. Ejemplo de análisis de Tafel sobre la curva de polarización obtenida por voltametría cíclica de rango reducido para el electrodo 1 del sensor de hierro en disolución Na₂SO₄ 0.1M a pH9. A la izquierda los valores obtenidos para las variables electroquímicas de interés.

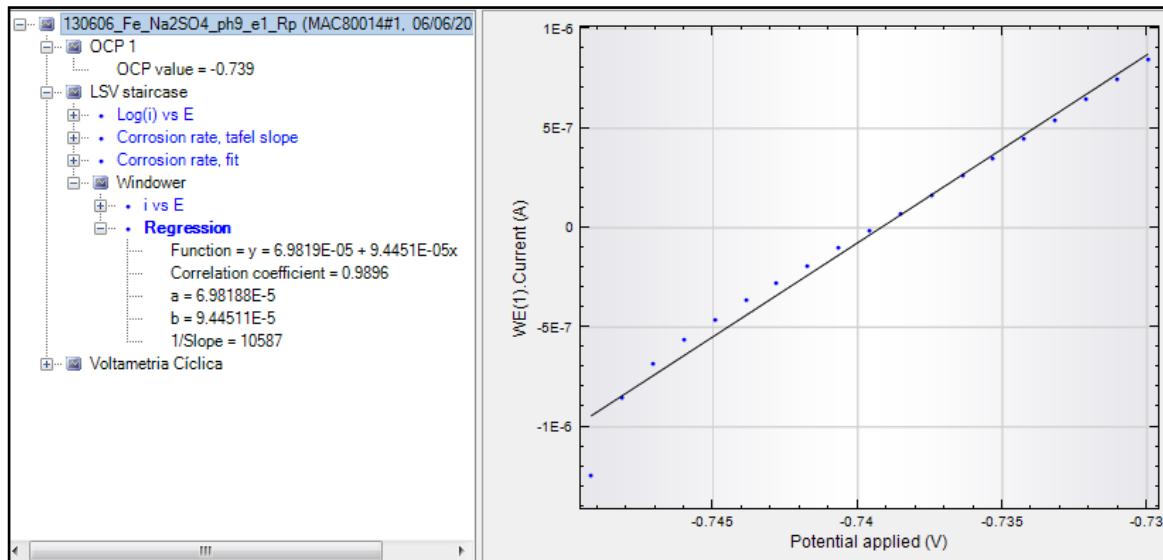


Figura 3.52. Ejemplo de análisis por recta de regresión sobre la curva de polarización obtenida por resistencia a la polarización lineal para el electrodo 1 del sensor de hierro en disolución Na_2SO_4 0.1M a pH9. A la izquierda la función de la recta de la que se extrae su pendiente igual a la inversa de la resistencia a la polarización.

5.3. DATOS DE ENSAYO VC RANGO AMPLIO

Las curvas de polarización (E vs. i) obtenidas por VC de rango amplio para el sensor de hierro en disolución son superpuestas y comparadas para los distintos pH's, así como para las diversas concentraciones de ión despasivante. De este modo se identifican las zonas de activación y pasivación, determinando si la tendencia del electrodo de hierro es acorde al nivel de pH y concentración de cloruro o sulfato. Además se contrastan los voltagramas (E vs. i) del sensor de hierro y de acero en igualdad de condiciones.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. SEGUIMIENTO Y ESTABILIZACIÓN DEL OCP

Las curvas de OCP para el sensor de hierro inmerso en disoluciones NaCl 0.1M y Na_2SO_4 0.1M a pH's 9, 11 y 13 quedan recogidas en las figuras 3.53 y 3.54 respectivamente. Descartados los electrodos que mostraban desviación, se superponen los gráficos representativos de cada nivel de pH para las disoluciones NaCl 0.1M (figura 3.57.a) y Na_2SO_4 0.1M (figura 3.57.b).

Para las soluciones ligeramente básicas (pH9) se produce la activación del sensor de hierro (figura 3.53.a) (figura 3.54.a), pues se alcanzan valores de OCP entorno a -0.680 V para cloruros y -0.700 V para sulfatos (figura 3.57).

En soluciones a pH 11 el comportamiento del hierro no es tan contundente, especialmente para

el ión Cl^- . En determinados electrodos se alcanza la pasivación del metal por formación de capa de óxidos, mientras en otros, tal película pasivante es destruida por picadura de forma prematura (figura 3.55) (figura 3.56). Por tanto el OCP se estabiliza entorno a -0.670 V y -0.270 V para los electrodos 1-3 y 2-4 respectivamente (figura 3.53.b). La reacción del sensor frente al ión sulfato en solución a pH 11 es similar, aunque menos ambigua. El metal queda activado para valores estables de OCP cercanos a -0.650 V (figura 3.54.b) (figura 3.57.b).

El seguimiento del OCP del sensor de hierro en ambientes básicos (pH13) muestra una clara tendencia a la pasivación del metal, tanto para el ión cloruro (figura 2.53.c) (figura 2.57.a) como para los sulfatos (figura 2.54.d) (figura 2.57.b). El potencial a circuito abierto queda estable cerca de -0.300 V para ambos iones despasivantes.

En la figura 3.58 se compara gráficamente el valor del OCP vs. tiempo en disolución NaCl 0.1M a los distintos pH's (9, 11 y 13) para el sensor de hierro y el de acero. En general se observan valores de estabilización más negativos para el metal más puro, significando esto una tendencia a ser corroído, a igualdad de condiciones, superior a la del acero.

6.2. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

Los resultados recopilados, tras el análisis de Tafel en cada una de las curvas de polarización obtenidas por VC de rango reducido, se muestran en una serie de tablas para las distintas concentraciones de Cl^- y de SO_4^{2-} (ver Anexo I. Tablas de resultados de Tafel). La tabla 3.2 sintetiza los

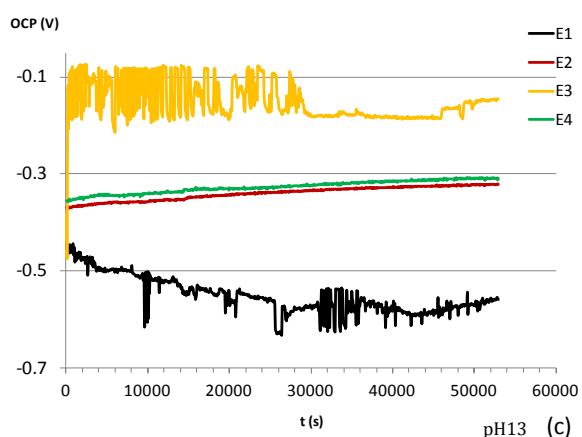
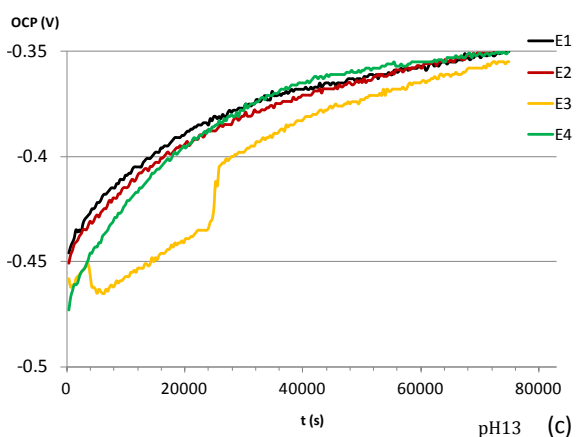
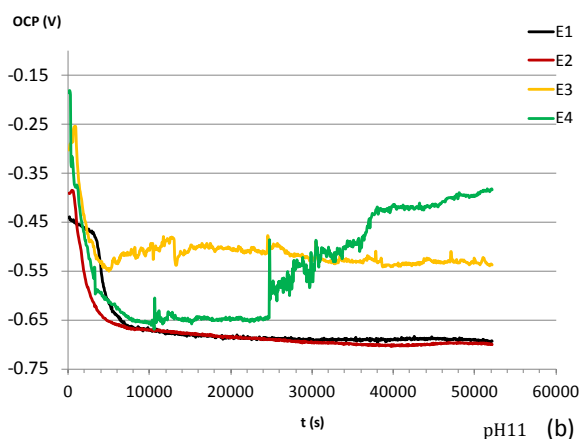
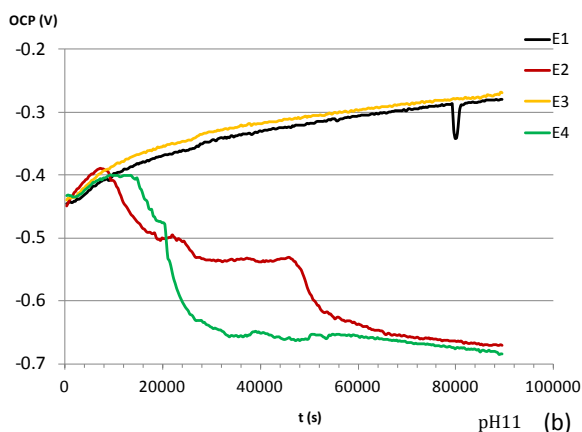
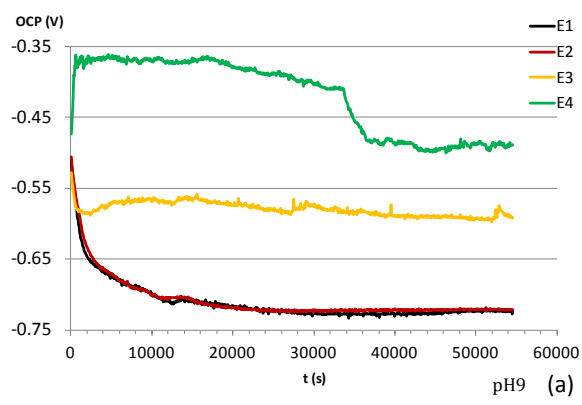
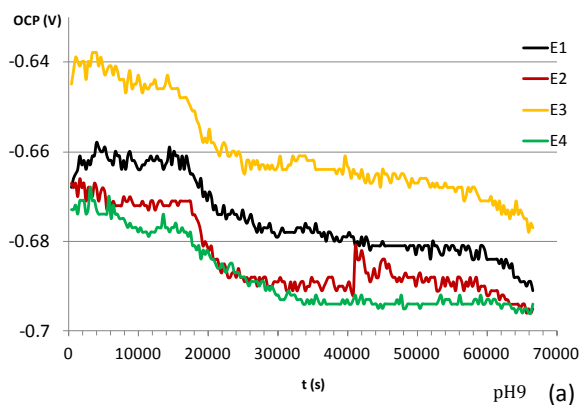


Figura 3.53. Curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro inmerso en disolución NaCl 0.1M a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c) durante periodos comprendidos entre 12 y 24 horas.

Figura 3.54. Curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro inmerso en disolución Na₂SO₄ 0.1M a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c) durante periodos comprendidos entre 12 y 24 horas.



Figura 3.55. Celda de corrosión desmontada tras uno de los ensayos en disolución con Cl⁻. Se observan dos de los electrodos de hierro atacados por picadura, mientras que los otros han quedado pasivados.



Figura 3.56. Imagen en microscopía óptica de una picadura por cloruros y crecimiento del anillo de óxido en uno de los electrodos de hierro.

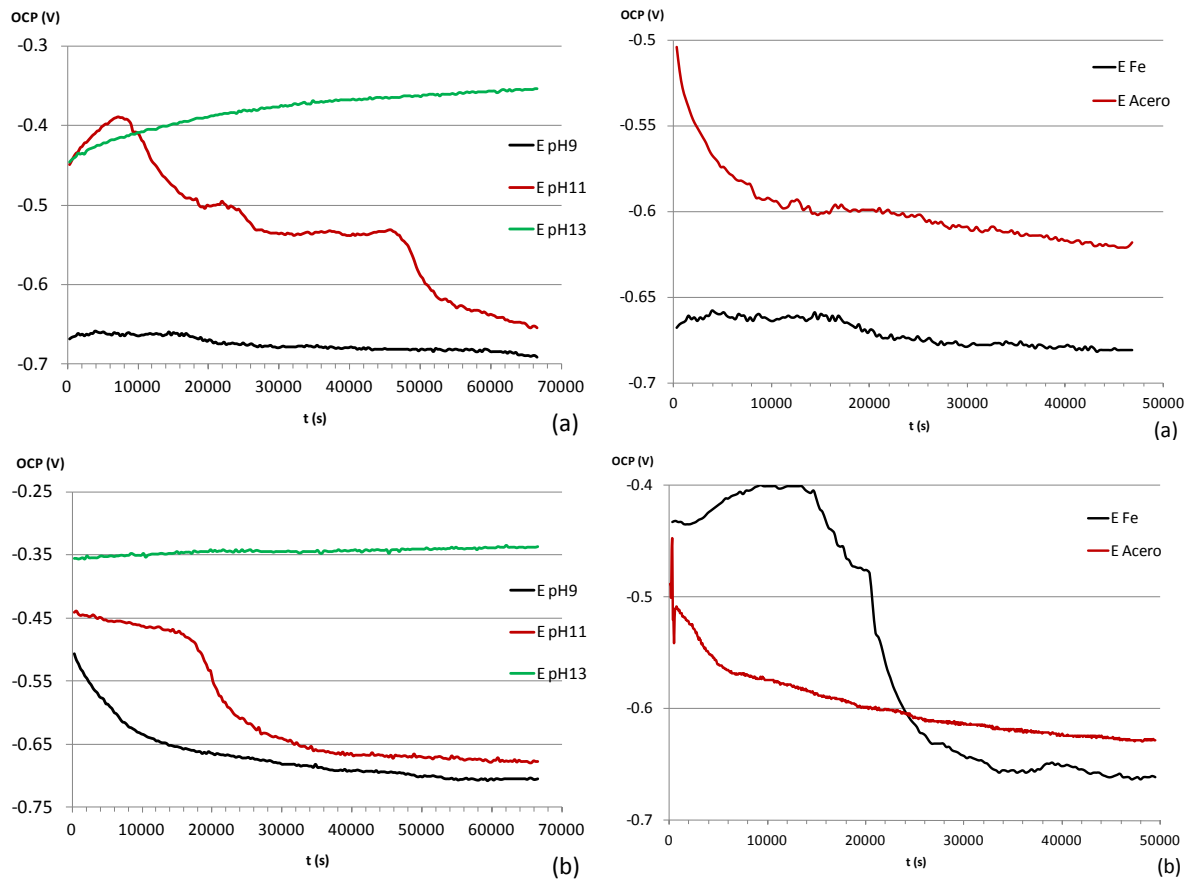


Figura 3.57. Curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro inmerso en disolución NaCl 0.1M a pH 9-11-13 (a) y Na_2SO_4 0.1M a pH 9-11-13 (b) para periodos de 18.5 horas.

valores medios de E_{corr} , i_{corr} y v_{corr} para el sensor de hierro, así como los referentes del sensor de acero, en las disoluciones estudiadas.

Al representar gráficamente el E_{corr} se aprecian valores cercanos a -0.70 V para pH9 y entorno a -0.30/-0.40 para pH13, independientemente de la concentración estudiada de Cl^- (figura 3.59.a) y SO_4^{2-} (figura 3.60.a). A pH 11, nivel de carbonatación del hormigón no detectable por la prueba de fenolftaleína, el sensor muestra, para 0.1M de Cl^- y SO_4^{2-} , un E_{corr} próximo a -0.70 V. Este valor indica una alta probabilidad de corrosión del hierro, superior en todo caso a la del acero, cuyo E_{corr} es unos 5-10 mV más positivo a igualdad de condiciones (Cl^- y SO_4^{2-} 0.1M) para los pH's más críticos en cuanto a detección de corrosión, 9 y 11 (figura 3.61.a) (figura 3.62.a).

En cuanto a las variables cinéticas, se observan valores despreciables de i_{corr} y por tanto de v_{corr} a pH 13 para cualquier concentración de ambos iones despasivantes (figura 3.59.b-c) (figura 3.60.b-c). Idéntico caso se da a pH 11, exceptuando a 0.1M de Cl^- , donde se mide i_{corr} de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y v_{corr} de $100 \mu\text{m}/\text{año}$, valores doblados para 0.1M de SO_4^{2-} . En disolución ácida (pH 9) se observan diferencias de 100-200 $\mu\text{m}/\text{año}$ de v_{corr} de un nivel

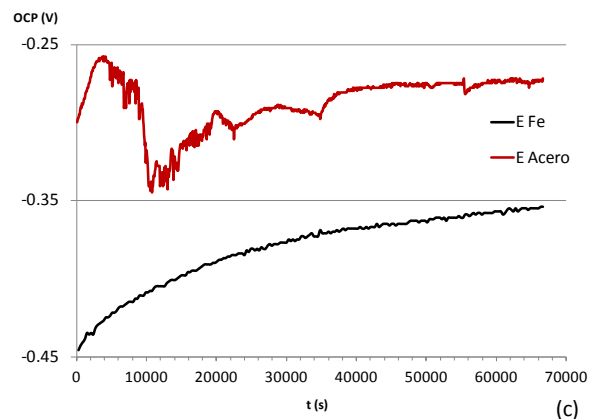


Figura 3.58. Comparación de curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro y de acero, ambos inmersos en disolución NaCl 0.1M a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c) en periodos de 13-19 horas.

a otro de concentración de Cl^- . Para SO_4^{2-} se miden valores entorno a $200 \mu\text{m}/\text{año}$ para cualquier concentración. Comparando con los datos del acero se aprecian tasas de corrosión superiores entre pH 9 y 11 para el ión cloruro (figura 3.61.b) y en todo su rango para el sulfato (figura 3.62.b). Se observan valores de v_{corr} e i_{corr} 5 y 10 veces superiores a los del metal aleado a pH 9 para Cl^- y pH 11 para SO_4^{2-} , respectivamente.

En general, los valores obtenidos y comparados de E_{corr} , i_{corr} y v_{corr} muestran una mayor predisposición o tendencia del hierro a ser corroído respecto al acero. Esto confirma la

Tabla 3.2. Recopilación de datos de E_{corr} , i_{corr} y v_{corr} para el sensor del hierro y el referente de acero en las distintas soluciones estudiadas.

Fe									Acero		
NaCl					Na ₂ SO ₄				NaCl	Na ₂ SO ₄	
E _{corr} (V)									E _{corr} (V)		
ph	0.001	0.005	0.01	0.1	0.001	0.005	0.01	0.1	ph	0.1	0.1
7	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-0.65	-0.70
9	-0.62	-0.71	-0.67	-0.68	-0.71	-0.71	-0.70	-0.74	9	-0.64	-0.67
11	-0.24	-0.26	-0.34	-0.69	-0.29	-0.30	-0.39	-0.69	11	-0.63	-0.56
13	-0.37	-0.38	-0.41	-0.35	-0.32	-0.33	-0.30	-0.28	13	-0.29	-0.50
I _{corr} (μA/cm ²)									I _{corr} (μA/cm ²)		
ph	0.001	0.005	0.01	0.1	0.001	0.005	0.01	0.1	ph	0.1	0.1
7	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-
9	0.027	26.443	16.467	44.249	15.470	18.912	18.961	14.462	9	-	-
11	0.026	0.009	0.041	9.508	0.037	0.017	0.389	21.172	11	-	-
13	0.039	0.849	0.336	0.175	0.026	0.015	0.005	0.048	13	-	-
Corrosion Rate (μm/year)									Corrosion Rate (μm/year)		
ph	0.001	0.005	0.01	0.1	0.001	0.005	0.01	0.1	ph	0.1	0.1
7	-	-	-	-	-	-	-	-	7	150.000	210.000
9	0.319	307.265	191.343	514.965	179.765	219.750	220.325	168.047	9	90.000	210.000
11	0.302	0.104	0.260	110.487	0.430	0.490	4.518	246.020	11	70.000	24.000
13	0.448	9.868	3.909	2.037	0.298	0.171	0.058	0.552	13	3.000	3.000

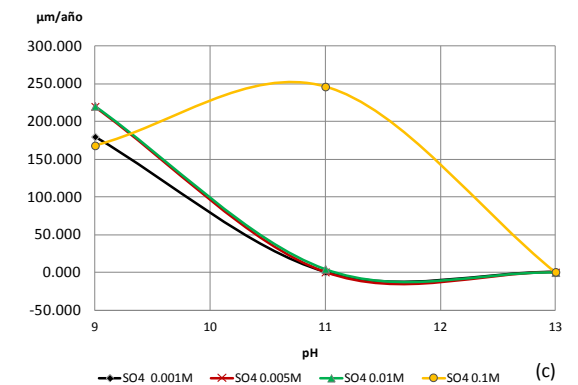
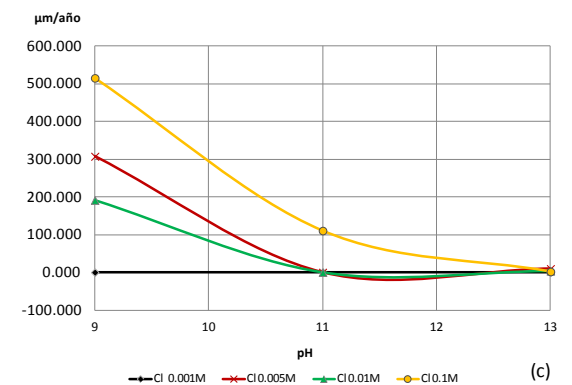
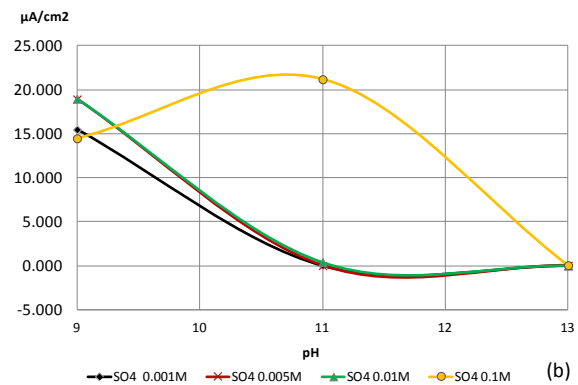
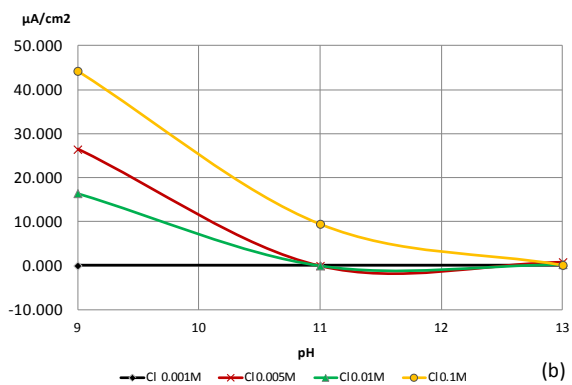
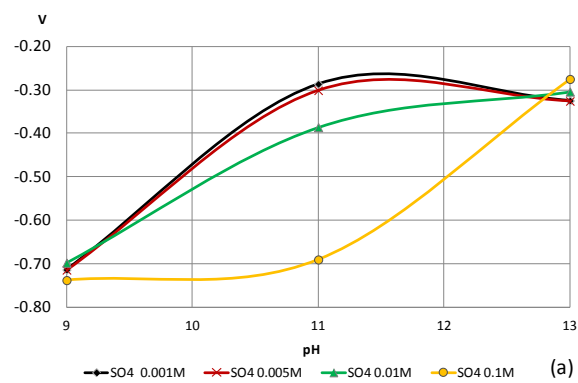
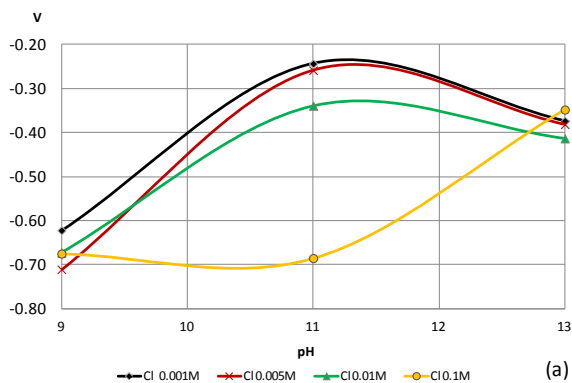


Figura 3.59. Representación gráfica de los valores de E_{corr} (a), i_{corr} (b) y v_{corr} (c) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentraciones de ión Cl.

Figura 3.60. Representación gráfica de los valores de E_{corr} (a), i_{corr} (b) y v_{corr} (c) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentraciones de ión SO₄²⁻.

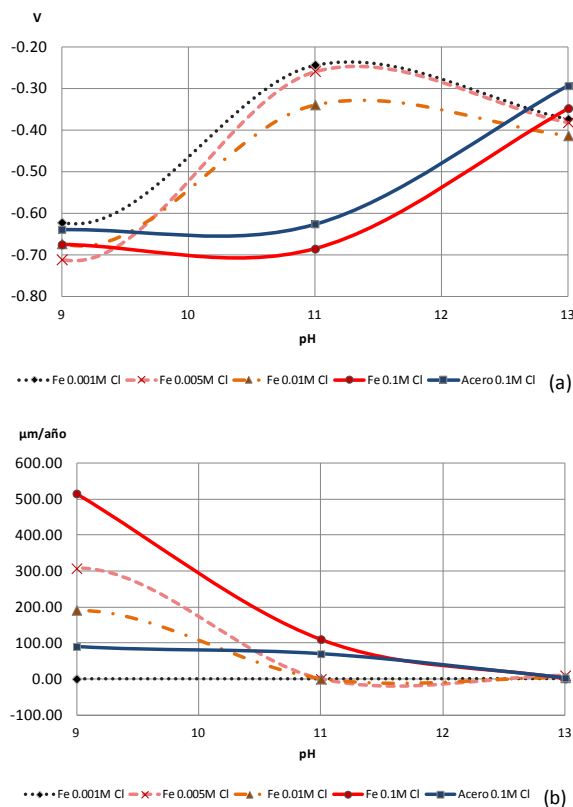


Figura 3.61. Gráfico de los valores de E_{corr} (a) y v_{corr} (b) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentración de ión Cl^- comparado con el sensor de acero.

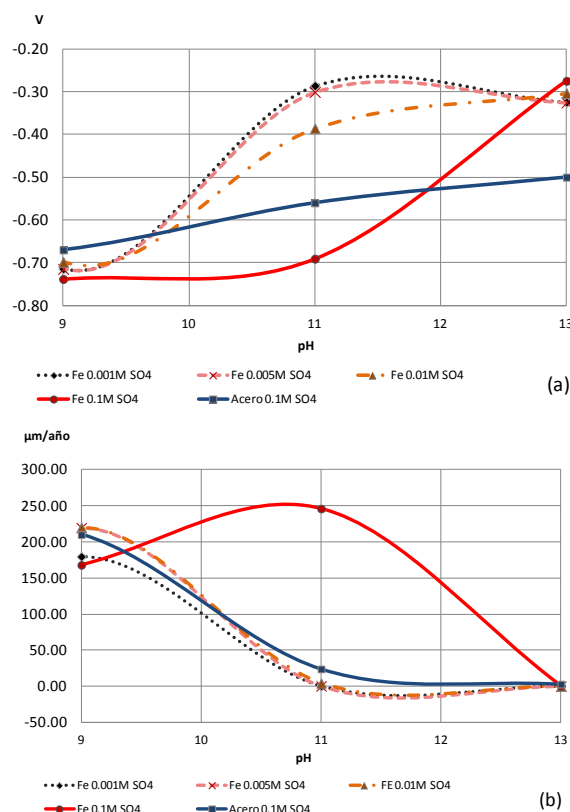


Figura 3.62. Gráfico de los valores de E_{corr} (a) y v_{corr} (b) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentración de ión SO_4^{2-} comparado con el sensor de acero.

hipótesis de este estudio que presuponía al hierro una sensibilidad superior de detección de la corrosión en fases tempranas (pH 11).

6.3. VOLTAGRAMAS CÍCLICOS

Se registran los voltogramas cíclicos obtenidos por VC de amplio rango del sensor de hierro ensayado en disolución a los tres pH's estudiados, (9, 11 y 13) para Cl^- 0.001M (figura 3.63.a), 0.005M (figura 3.63.b), 0.01M (figura 3.63.c) y 0.1M (figura 3.63.d); y para SO_4^{2-} 0.001M (figura 3.64.a), 0.005M (figura 3.64.b), 0.01M (figura 3.64.c) y 0.1M (figura 3.64.d). Además, para cada nivel de pH, se realiza una superposición de voltogramas de las distintas concentraciones de Cl^- (figura 3.65) y SO_4^{2-} (figura 3.66).

La tendencia del sensor es clara, pues a medida que aumenta la acidez de la disolución el valor de la densidad de corriente aplicada se ve incrementado y por tanto la oxidación del electrodo. A pH 11, para las distintas concentraciones de Cl^- (figura 3.63), se observa cierta tendencia del metal la pasivación, situación no apreciada con el ión sulfato. Los valores de densidad de corriente máximos medidos son próximos a cero para las disoluciones a pH 13 y para aquellas en las que, pese a estar a pH 11, la concentración de Cl^- (0.001M) y SO_4^{2-} (0.001M-0.005M) es ínfima (figura 3.63.a) (figura 3.64.a-b).

El aumento en la concentración de ión despasivante produce un incremento de la densidad de corriente aplicada (figura 3.65) (figura 3.66). Tal diferencia es especialmente notable entre las disoluciones a 0.1M y el resto de menor concentración, para los niveles de pH 9 y 11 (figura 3.65.a-b) (figura 3.66.a-b). En el caso del ensayo con cloruros 0.1M a pH 11 (figura 3.65.b) se observa un pico anódico (hacia -400 mV) relacionado con la formación de la capa pasivante de óxidos. A pH 13 la totalidad de los voltogramas muestran la misma tendencia hacia valores de densidad de corriente próximos a cero (figura 3.65.c) (figura 3.66.c). Además, con cloruros, a este nivel de basicidad, se observa cierta corriente de reducción en la región más negativa de potencial.

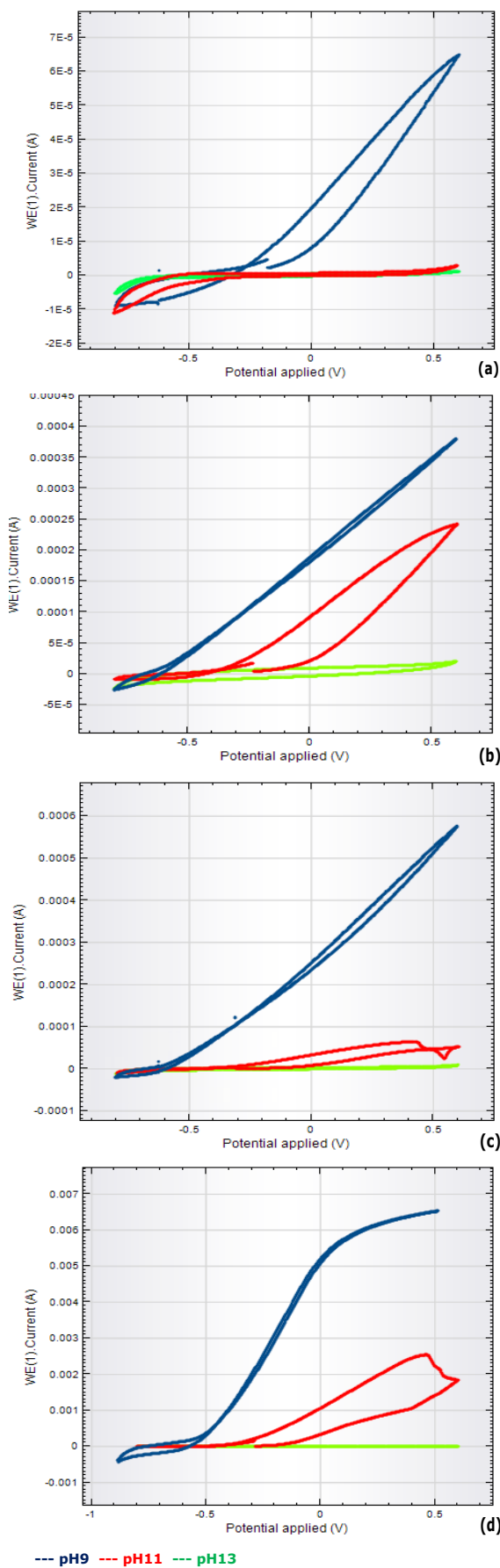


Figura 3.63. Voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado a distintos pH's (9-11-13) para disoluciones NaCl 0.001M (a), 0.005M (b), 0.01M (c) y 0.1M (d).

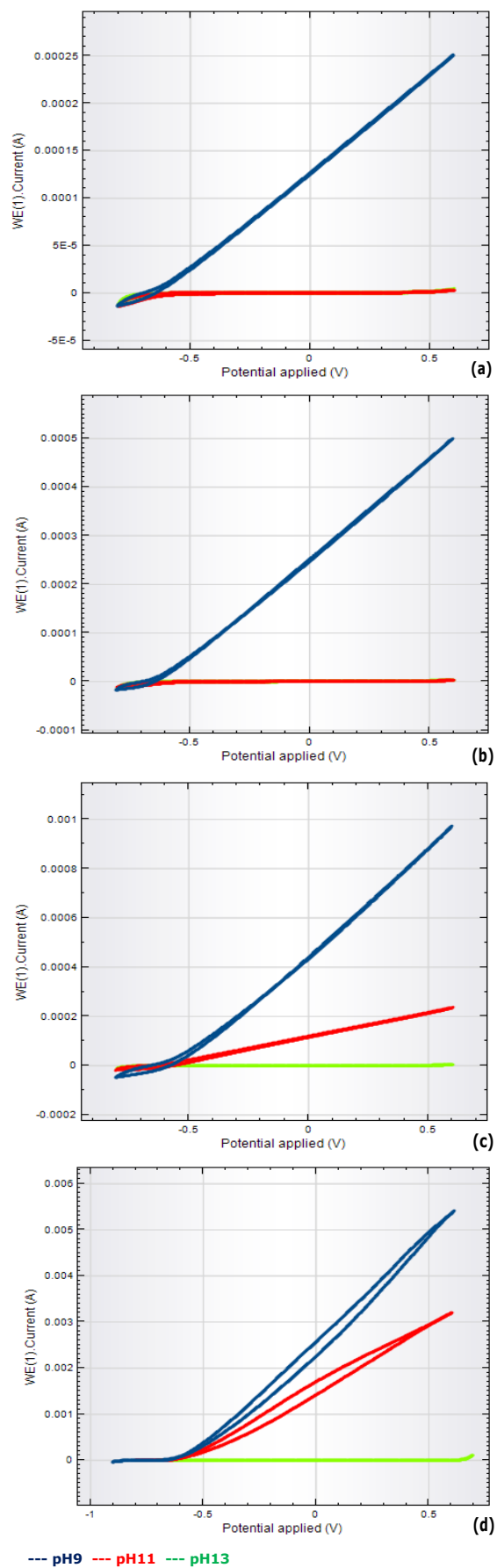
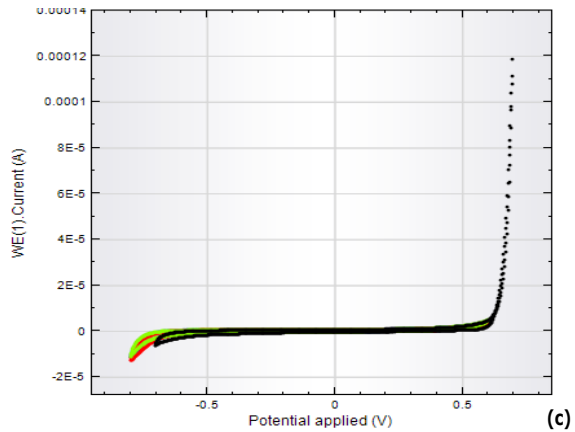
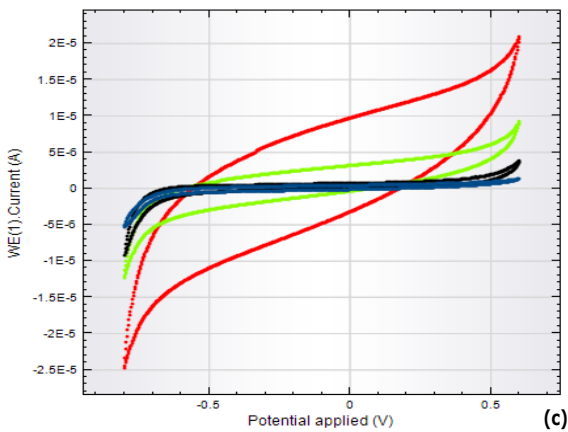
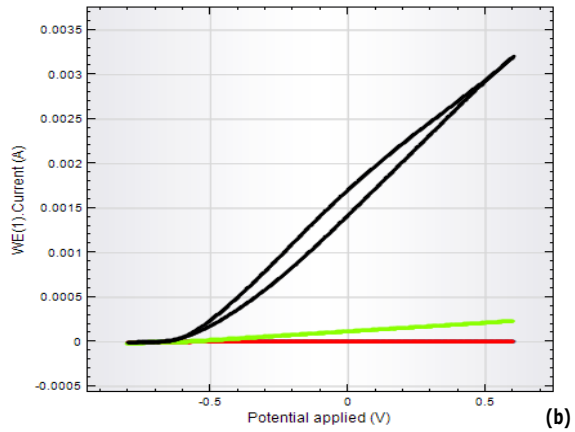
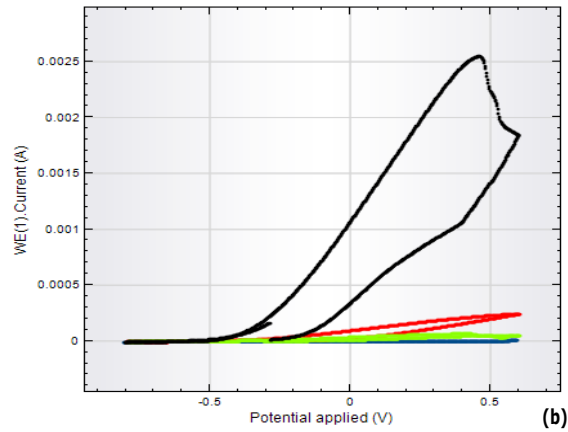
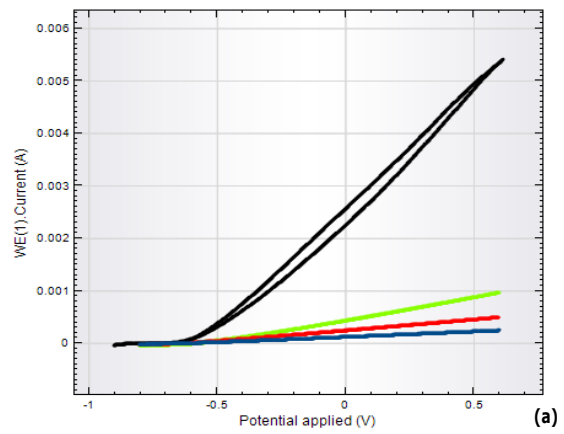
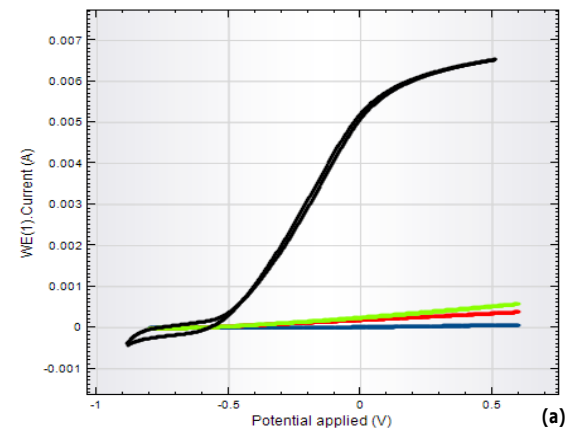


Figura 3.64. Voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado a distintos pH's (9-11-13) para disoluciones Na₂SO₄ 0.001M (a), 0.005M (b), 0.01M (c) y 0.1M (d).



--- 0.001M --- 0.005M --- 0.01M --- 0.1M

--- 0.001M --- 0.005M --- 0.01M --- 0.1M

Figura 3.65. Compendio de voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado en disolución a distintas concentraciones de NaCl a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c).

Figura 3.66. Compendio de voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado en disolución a distintas concentraciones de Na_2SO_4 a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c).

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Sal de cloruro sódico.
- Figura 3.2. Sal de sulfato sódico.
- Figura 3.3. Sal de cloruro sódico, espátula y balanza electrónica dónde pesar los gramos de soluto a añadir a la disolución.
- Figura 3.4. Agitación y comprobación del pH de la disolución.
- Figura 3.5. pH-metro con agitador integrado.
- Figura 3.6. Ácidos y bases para ajustar el pH de la disolución. De izquierda a derecha: HNO₃, NaOH(0.5M), NaOH(2M), HCl.
- Figura 3.7. Recipientes para preparar la disolución. De izquierda a derecha: matraz aforado, embudo cónico y vaso de precipitados.
- Figura 3.8. Electrodo de referencia de calomelanos saturado.
- Figura 3.9. Contraelectrodo de grafito.
- Figura 3.10. Desglose de los componentes principales del electrodo de trabajo de hierro: 1.Electrodo ensamblado, 2.Camisa de metacrilato, 3.Corona de plástico, 4.Tornillo de acero inox., 5.Casquillo de acero inox. enroscado, 6.Barra de hierro (2mm), 7.Conector faston, 8.Conductor eléctrico.
- Figura 3.11. Barra de hierro preparada para ser cortada.
- Figura 3.12. Barra de hierro abrazada por conector faston al que queda soldado con estaño el conductor eléctrico desnudo.
- Figura 3.13. Detalle de conexión con conector faston y cable de la barra de hierro y el casquillo de acero inox. roscado.
- Figura 3.14. Electrodo de acero insertados dentro de la camisa de metacrilato, fabricados para investigación con inhibidores paralela a este estudio.
- Figura 3.15. Inyección de resina epoxi en la fabricación de electrodos de acero para investigación con inhibidores paralela a este estudio.
- Figura 3.16. Electrodo con la resina epoxi endurecida tras permanecer en el horno de secado.
- Figura 3.17. Corte de la parte de resina endurecida sobrante en el extremo donde quedará expuesta la superficie metálica del electrodo.
- Figura 3.18. Limado de la resina sobrante hasta alcanzar el extremo de la barra de hierro.
- Figura 3.19. Testeado de la continuidad eléctrica del electrodo mediante un voltímetro.
- Figura 3.20. Electrodo de hierro con los tornillos enroscados en el casquillo de acero inoxidable.
- Figura 3.21. Conjunto de electrodos de hierro fabricados para el presente estudio, ocho en total.
- Figura 3.22. Vista lateral de uno de los electrodos de trabajo de hierro totalmente finalizado.
- Figura 3.23. Extremo inferior de uno de los electrodos de trabajo de hierro dónde queda expuesta la superficie metálica de sección circular.
- Figura 3.24. Extremo superior de uno de los electrodos de trabajo de hierro dónde la rosca del casquillo de acero inoxidable recibe al tornillo de conexión.
- Figura 3.25. Perforación de la tapa del primer recipiente para albergar los cuatro ánodos de hierro, el contraelectrodo y la referencia.
- Figura 3.26. Tapa y corona de plástico perforadas para albergar el conjunto de electrodos de la celda.
- Figura 3.27. Tapa y corona de plástico con electrodos de trabajo y contraelectrodo montados.
- Figura 3.28. Disposición en la celda de cada uno de los electrodos: WE.Electrodo de trabajo de hierro, CE.Contraelectrodo de grafito, E REF. Electrodo de referencia de calomelanos.
- Figura 3.29. Cable multiconductor de cuatro vías para establecer la conexión eléctrica entre los electrodos de trabajo y el potenciómetro.
- Figura 3.30. Conector faston con terminal cerrado de crimpar empresillado por la tuerca del tornillo que irá roscado al casquillo del electrodo de trabajo.
- Figura 3.31. Conexión de una de las vías del cable multiconductor a través de una pinza de cocodrilo que abraza el terminal faston tipo pin correspondiente.
- Figura 3.32. Conexión de las cuatro vías del cable multiconductor a los canales correspondientes del multisensor de seguimiento de OCP.
- Figura 3.33. Celda montada que alberga la disolución, los cuatro ánodos de trabajo, el contraelectrodo y la referencia (que iría insertada en el centro).
- Figura 3.34. Celda de corrosión alojada en un baño de agua destilada en el interior del segundo recipiente.
- Figura 3.35. Las dos celdas de corrosión en baño termostático por hotplate.
- Figura 3.36. Dispositivo de conexión de entrada al multisensor con 16 canales y uno extra para el electrodo de referencia.
- Figura 3.37. PC habilitado con programa informático específico de seguimiento, medida y registro del OCP.
- Figura 3.38. Tapa de vidrio montada por la parte superior de la celda, para introducir ésta en el matraz que quedará sumergido en el baño termostático.
- Figura 3.39. Baño termostático en el que queda inmerso el matraz de vidrio contenedor de la celda a monitorizar.
- Figura 3.40. Electrodo de referencia acoplado con junta de vidrio a la tapa del matraz reactor y cable multiconductor que emerge por una de las bocas anchas a través de un tapón de goma

que sella impidiendo la entrada de CO_2 .

Figura 3.41. Conjunto del sistema del multisensor de seguimiento del OCP: izquierda. baño termostático con celda inmersa, derecha. unidad de medida y registro (PC), abajo. dispositivo de conexión de la celda con 16 canales y uno extra para la referencia.

Figura 3.42. Potenciostato marca Autolab conectado a un PC que controla, representa, registra y procesa la señal eléctrica aplicada y la consecuente respuesta de la celda de corrosión.

Figura 3.43. Caja Faraday en cuyo interior se ubica la celda a ensayar.

Figura 3.44. Celda de corrosión alojada en el interior de una caja de Faraday sencilla y conectada al potenciostato.

Figura 3.45. Detalle de la conexión de la caja Faraday al conductor de la línea de tierra del potenciostato.

Figura 3.46. Configuración general del dispositivo de ensayo: izquierda. potenciostato y PC de control, representación, registro y tratamiento de datos; derecha. celda de corrosión en caja de Faraday.

Figura 3.47. Esquema de los electrodos dispuestos en la celda para el ensayo de medición y seguimiento del OCP. La barra de acero en este caso corresponde al electrodo de hierro y el electrodo de referencia es el de calomelanos.

Figura 3.48. Esquema de los electrodos dispuestos en la celda para el ensayo de RP. La barra de acero en este caso corresponde al electrodo de hierro, el contraelectrodo a la barra de grafito y la referencia es el electrodo de calomelanos.

Figura 3.49. Representación del seguimiento del OCP con el multisensor. A la izquierda los valores de potencial a circuito abierto medidos en cada uno de los cuatro canales (C0-C1-C2-C3).

Figura 3.50. Papel de lija de grano grueso y fino utilizado en este orden, con adición de agua destilada, para el decapado de la superficie del electrodo de trabajo.

Figura 3.51. Ejemplo de análisis de Tafel sobre la curva de polarización obtenida por voltametría cíclica de rango reducido para el electrodo 1 del sensor de hierro en disolución Na_2SO_4 0.1M a pH9. A la izquierda los valores obtenidos para las variables electroquímicas de interés.

Figura 3.52. Ejemplo de análisis por recta de regresión sobre la curva de polarización obtenida por resistencia a la polarización lineal para el electrodo 1 del sensor de hierro en disolución Na_2SO_4 0.1M a pH9. A la izquierda la función de la recta de la que se extrae su pendiente igual a la inversa de la resistencia a la polarización.

Figura 3.53. Curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro inmerso en disolución NaCl 0.1M a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c) durante periodos comprendidos entre 12 y 24 horas.

Figura 3.54. Curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro inmerso en disolución Na_2SO_4 0.1M a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c) durante periodos comprendidos entre 12 y 24 horas.

Figura 3.55. Celda de corrosión desmontada tras uno de los ensayos en disolución con Cl^- . Se observan dos de los electrodos de hierro atacados por picadura, mientras que los otros han quedado pasivados.

Figura 3.56. Imagen en microscopía óptica de

una picadura por cloruros y crecimiento del anillo de óxido en uno de los electrodos de hierro.

Figura 3.57. Curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro inmerso en disolución NaCl 0.1M a pH 9-11-13 (a) y Na_2SO_4 0.1M a pH 9-11-13 (b) para periodos de 18.5 horas.

Figura 3.58. Comparación de curvas de monitorización del OCP del sensor de hierro y de acero, ambos inmersos en disolución NaCl 0.1M a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c) en periodos de 13-19 horas.

Figura 3.59. Representación gráfica de los valores de E_{corr} (a), i_{corr} (b) y v_{corr} (c) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentraciones de ión Cl^- .

Figura 3.60. Representación gráfica de los valores de E_{corr} (a), i_{corr} (b) y v_{corr} (c) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentraciones de ión SO_4^{2-} .

Figura 3.61. Gráfico de los valores de E_{corr} (a) y v_{corr} (b) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentración de ión Cl^- comparado con el sensor de acero.

Figura 3.62. Gráfico de los valores de E_{corr} (a) y v_{corr} (b) del sensor de hierro ensayado en disolución a distintos pH's y concentración de ión SO_4^{2-} comparado con el sensor de acero.

Figura 3.63. Voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado a distintos pH's (9-11-13) para disoluciones NaCl 0.001M (a), 0.005M (b), 0.01M (c) y 0.1M (d).

Figura 3.64. Voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado a distintos pH's (9-11-13) para disoluciones Na_2SO_4 0.001M (a), 0.005M (b), 0.01M (c) y 0.1M (d).

Figura 3.65. Compendio de voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado en disolución a distintas concentraciones de NaCl a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c).

Figura 3.66. Compendio de voltagramas cíclicos del sensor de hierro ensayado en disolución a distintas concentraciones de Na_2SO_4 a pH 9 (a), 11 (b) y 13 (c).

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1. Compendio de disoluciones ensayadas en la fase experimental.

Tabla 3.2. Recopilación de datos de E_{corr} , i_{corr} y v_{corr} para el sensor del hierro y el referente de acero en las distintas soluciones estudiadas.

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De este trabajo de investigación se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La caracterización del sensor de hierro en disolución corresponde a la lógica de la cinética y la termodinámica. Pues ante el incremento de pH (9-11-13) y de concentración de ión despasivante (cloruro y sulfato) las variables electroquímicas E_{corr} , i_{corr} y v_{corr} sufren también un incremento de tendencia paralela a la del fenómeno corrosivo. Tal comportamiento también queda reflejado en los voltogramas cíclicos analizados.

2. El sensor de hierro es capaz de detectar en disolución, con adecuada discriminación, las condiciones idóneas para que se desarrolle el fenómeno de la corrosión. Tal situación se da al coexistir niveles de pH inferiores a 12.5 (carbonatación) y una concentración de ión despasivante suficiente (0.1M), ante la cual el electrodo de hierro mide valores de E_{corr} próximos a -0.70 V, lo cual indica una elevada probabilidad de corrosión.

3. El sensor de hierro muestra, mayor capacidad de detección, en disolución, de las fases tempranas del fenómeno de la corrosión que el sensor de acero. Ante las condiciones descritas en el párrafo anterior el metal aleado muestra una diferencia de +0.60 V para el E_{corr} , y en todo caso una menor tasa de corrosión (mm/año) respecto al hierro. La velocidad de corrosión de éste último en disolución 0.1M de cloruros a pH 9 y en disolución 0.1M de sulfatos a pH 11 es hasta 5 veces superior a la del acero.

4. El electrodo de hierro, en disolución a pH 11-13 para concentraciones de ión despasivante (Cl^- y SO_4^{2-}) inferiores a 0.01M apenas muestra síntomas de corrosión. Por tanto el sensor no es capaz de informar acerca de estas condiciones, en las que el riesgo de corrosión aún no está presente, aunque sí puede darse el inicio de la carbonatación (pH<12.5).

De este trabajo de investigación se pueden extraer las siguientes recomendaciones:

1. Para poder realizar comparaciones con otros estudios es conveniente testear el sensor de hierro en disolución a pH7 para cloruros y sulfatos, así como con otras especies químicas, tales como carbonatos, nitratos y nitritos.

2. Es recomendable, en líneas futuras de investigación, complementar este estudio caracterizando el sensor de hierro en disolución de poro que por encontrarse saturada de hidróxido cálcico y contener los iones despasivantes emula el ambiente real del hormigón.

3. Una fase posterior al presente trabajo debería incluir una caracterización del sensor de hierro sobre probetas de hormigón armado, determinando así su durabilidad amén de otras consideraciones prácticas.

4. La implantación futura en estructuras reales de hormigón armado y el realizar medidas *in situ*, aportaría información acerca de la viabilidad del sensor de hierro como herramienta de monitorización del proceso de corrosión en el armado de elementos portantes.

ANEXO I. TABLAS DE RESULTADOS DE TAFEL

Tabla I.1. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución NaCl 0.1M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire	SENSOR Fe		CLORUROS NaCl 0.1M			
T ^o : 25°C						
<i>Electrodo</i>			E CORR (V)			
1	-		-0.285	V	-	
2	-		-0.678	V	-	
3	-		-0.693	V	-	
4	-		-0.271	V	-	
1	-0.683	V	-0.516	V	-0.344	V
2	-0.661	V	-0.533	V	-0.349	V
3	-0.671	V	-0.283	V	-0.351	V
4	-0.686	V	-0.296	V	-0.348	V
ECORR_medio	-0.68	V	-0.69	V	-0.35	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
<i>Electrodo</i>			I CORR (A/cm²)			
1	-		9.727E-09	A/cm ²	-	
2	-		2.114E-05	A/cm ²	-	
3	-		1.326E-05	A/cm ²	-	
4	-		8.902E-09	A/cm ²	-	
1	2.253E-05	A/cm ²	2.615E-06	A/cm ²	1.142E-07	A/cm ²
2	5.559E-05	A/cm ²	1.023E-06	A/cm ²	1.570E-07	A/cm ²
3	5.657E-05	A/cm ²	9.410E-09	A/cm ²	2.804E-07	A/cm ²
4	4.230E-05	A/cm ²	3.095E-08	A/cm ²	1.498E-07	A/cm ²
ICORR_medio	44.2488	µA/cm²	9.5083	µA/cm²	0.1753	µA/cm²
	pH 9		pH 11		pH 13	
<i>Electrodo</i>			Rp (Ohm)			
1	-		6.65E+06	Ω	-	
2	-		2.05E+04	Ω	-	
3	-		2.14E+04	Ω	-	
4	-		5.66E+06	Ω	-	
1	3.74E+03	Ω	1.00E+05	Ω	3.98E+06	Ω
2	3.30E+03	Ω	9.23E+04	Ω	7.66E+06	Ω
3	3.76E+03	Ω	4.53E+06	Ω	1.24E+06	Ω
4	4.03E+03	Ω	4.48E+06	Ω	3.65E+06	Ω
Rp_medio	3.7072	kΩ	58.5453	kΩ	4131.4500	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
<i>Electrodo</i>			Corrosion rate (mm/y)			
1	-		1.13E-04	mm/y	-	
2	-		2.46E-01	mm/y	-	
3	-		1.54E-01	mm/y	-	
4	-		1.03E-04	mm/y	-	
1	2.62E-01	mm/y	3.04E-02	mm/y	1.33E-03	mm/y
2	6.49E-01	mm/y	1.19E-02	mm/y	1.82E-03	mm/y
3	6.57E-01	mm/y	1.09E-04	mm/y	3.26E-03	mm/y
4	4.92E-01	mm/y	3.60E-04	mm/y	1.74E-03	mm/y
C.rate_medio	514.9650	µm/y	110.4865	µm/y	2.0374	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.2. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución NaCl 0.01M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire	SENSOR Fe		CLORUROS NaCl 0.01M			
Tª: 25°C						
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.682	V	-0.298	V	-0.385	V
2	-0.678	V	-0.364	V	-0.45	V
3	-0.68	V	-0.308	V	-0.326	V
4	-0.652	V	-0.387	V	-0.493	V
ECORR_medio	-0.67	V	-0.34	V	-0.41	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm2)					
1	1.613E-05	A/cm2	1.154E-08	A/cm2	3.138E-07	A/cm2
2	1.651E-05	A/cm2	9.639E-08	A/cm2	5.180E-07	A/cm2
3	2.193E-05	A/cm2	9.380E-09	A/cm2	1.416E-07	A/cm2
4	1.130E-05	A/cm2	4.608E-08	A/cm2	3.724E-07	A/cm2
ICORR_medio	16.4668	µA/cm2	0.0408	µA/cm2	0.3364	µA/cm2
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	1.17E+04	Ω	5.40E+06	Ω	3.61E+05	Ω
2	1.28E+04	Ω	1.69E+06	Ω	1.78E+05	Ω
3	1.48E+04	Ω	8.22E+06	Ω	2.01E+06	Ω
4	1.32E+04	Ω	1.29E+06	Ω	1.90E+05	Ω
Rp_medio	13.1280	kΩ	4149.7250	kΩ	683.7525	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	1.87E-01	mm/y	1.34E-04	mm/y	3.65E-03	mm/y
2	1.92E-01	mm/y	1.12E-03	mm/y	6.02E-03	mm/y
3	2.55E-01	mm/y	1.09E-04	mm/y	1.65E-03	mm/y
4	1.31E-01	mm/y	5.35E-04	mm/y	4.33E-03	mm/y
C.rate_medio	191.3425	µm/y	0.2595	µm/y	3.9095	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.3. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución NaCl 0.005M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire	SENSOR Fe		CLORUROS NaCl 0.005M			
Tª: 25°C						
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.709	V	-0.262	V	-0.331	V
2	-		-0.254	V	-0.325	V
3	-0.713	V	-0.26	V	-0.282	V
4	-		-		-0.489	V
ECORR_medio	-0.71	V	-0.26	V	-0.38	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm2)					
1	4.019E-05	A/cm2	1.282E-08	A/cm2	2.482E-07	A/cm2
2	-		4.888E-09	A/cm2	1.002E-06	A/cm2
3	1.270E-05	A/cm2	9.098E-09	A/cm2	4.408E-08	A/cm2
4	-		-		1.298E-06	A/cm2
ICORR_medio	26.4430	µA/cm2	0.0089	µA/cm2	0.8492	µA/cm2
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	1.60E+04	Ω	7.36E+06	Ω	2.45E+05	Ω
2	-		1.11E+07	Ω	6.20E+04	Ω
3	1.99E+04	Ω	9.32E+07	Ω	1.29E+06	Ω
4	-		-		5.46E+04	Ω
Rp_medio	17.9130	kΩ	37212.4000	kΩ	120.4277	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	4.67E-01	mm/y	1.49E-04	mm/y	2.88E-03	mm/y
2	-		5.68E-05	mm/y	1.16E-02	mm/y
3	1.48E-01	mm/y	1.06E-04	mm/y	5.12E-04	mm/y
4	-		-		1.51E-02	mm/y
C.rate_medio	307.2650	µm/y	0.1038	µm/y	9.8679	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.4. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución NaCl 0.001M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire Tª: 25°C	SENSOR Fe		CLORUROS NaCl 0.001M			
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.618	V	-0.227	V	-0.461	V
2	-0.594	V	-0.264	V	-0.299	V
3	-0.656	V	-0.223	V	-0.361	V
4	-0.621	V	-0.26	V	-0.301	V
E _{CORR_medio}	-0.62	V	-0.24	V	-0.37	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm ²)					
1	2.517E-08	A/cm ²	3.370E-08	A/cm ²	7.205E-08	A/cm ²
2	1.979E-08	A/cm ²	4.185E-08	A/cm ²	1.557E-08	A/cm ²
3	3.061E-08	A/cm ²	2.029E-08	A/cm ²	3.300E-08	A/cm ²
4	3.419E-08	A/cm ²	8.203E-09	A/cm ²	3.354E-08	A/cm ²
I _{CORR_medio}	0.0274	µA/cm ²	0.0260	µA/cm ²	0.0385	µA/cm ²
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	3.31E+06	Ω	3.85E+06	Ω	1.44E+05	Ω
2	5.21E+06	Ω	1.76E+06	Ω	5.45E+05	Ω
3	4.93E+06	Ω	3.72E+06	Ω	3.26E+05	Ω
4	2.57E+06	Ω	2.91E+07	Ω	2.30E+09	Ω
Rp _{medio}	4005.0750	kΩ	9614.8250	kΩ	338.5600	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	2.93E-04	mm/y	3.92E-04	mm/y	8.37E-04	mm/y
2	2.30E-04	mm/y	4.86E-04	mm/y	1.81E-04	mm/y
3	3.56E-04	mm/y	2.36E-04	mm/y	3.83E-04	mm/y
4	3.97E-04	mm/y	9.53E-05	mm/y	3.90E-04	mm/y
C.rate _{medio}	0.3189	µm/y	0.3023	µm/y	0.4478	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.5. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución Na₂SO₄ 0.1M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire Tª: 25°C	SENSOR Fe		SULFATOS Na ₂ SO ₄ 0.1M			
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.737	V	-0.691	V	-0.573	V
2	-0.741	V	-0.69	V	-0.32	V
3	-0.672	V	-0.462	V	-0.206	V
4	-0.736	V	-0.412	V	-0.299	V
E _{CORR_medio}	-0.74	V	-0.69	V	-0.28	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm ²)					
1	1.164E-05	A/cm ²	2.570E-05	A/cm ²	3.549E-07	A/cm ²
2	1.152E-05	A/cm ²	1.665E-05	A/cm ²	2.909E-08	A/cm ²
3	1.636E-09	A/cm ²	5.736E-08	A/cm ²	7.901E-08	A/cm ²
4	2.023E-05	A/cm ²	6.330E-08	A/cm ²	3.450E-08	A/cm ²
I _{CORR_medio}	14.4617	µA/cm ²	21.1720	µA/cm ²	0.0475	µA/cm ²
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	1.25E+04	Ω	7.97E+03	Ω	5.41E+05	Ω
2	1.93E+04	Ω	1.02E+04	Ω	2.31E+06	Ω
3	2.90E+06	Ω	9.10E+05	Ω	4.90E+06	Ω
4	1.79E+04	Ω	6.62E+06	Ω	2.39E+06	Ω
Rp _{medio}	16.5950	kΩ	9.0888	kΩ	3201.5333	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	1.35E-01	mm/y	2.99E-01	mm/y	4.12E-03	mm/y
2	1.34E-01	mm/y	1.93E-01	mm/y	3.38E-04	mm/y
3	6.06E-04	mm/y	6.67E-04	mm/y	9.18E-04	mm/y
4	2.35E-01	mm/y	7.36E-04	mm/y	4.01E-04	mm/y
C.rate _{medio}	168.0467	µm/y	246.0200	µm/y	0.5524	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.6. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución Na_2SO_4 0.005M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire Tª: 25°C	SENSOR Fe		SULFATOS Na_2SO_4 0.005M			
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.72	V	-0.279	V	-0.304	V
2	-0.719	V	-0.302	V	-0.316	V
3	-0.717	V	-0.334	V	-0.339	V
4	-0.729	V	-0.311	V	-0.322	V
5	-0.687	V	-0.28	V	-	
ECORR_medio	-0.71	V	-0.30	V	-0.33	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm2)					
1	2.407E-05	A/cm2	1.035E-08	A/cm2	4.066E-09	A/cm2
2	1.246E-05	A/cm2	1.748E-08	A/cm2	7.309E-09	A/cm2
3	2.331E-05	A/cm2	3.387E-08	A/cm2	1.713E-08	A/cm2
4	1.498E-05	A/cm2	9.231E-09	A/cm2	1.968E-08	A/cm2
5	1.975E-05	A/cm2	1.400E-08	A/cm2	-	
ICORR_medio	18.9116	µA/cm2	0.0170	µA/cm2	0.0147	µA/cm2
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	1.53E+04	Ω	6.64E+06	Ω	6.06E+06	Ω
2	1.56E+04	Ω	6.90E+06	Ω	5.84E+06	Ω
3	1.52E+04	Ω	2.26E+06	Ω	2.21E+06	Ω
4	1.86E+04	Ω	6.87E+06	Ω	4.08E+06	Ω
5	8.43E+03	Ω	4.92E+06	Ω	-	
Rp_medio	14.6119	kΩ	5517.7600	kΩ	4043.4333	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	2.80E-01	mm/y	1.20E-04	mm/y	4.72E-05	mm/y
2	1.45E-01	mm/y	2.03E-04	mm/y	8.49E-05	mm/y
3	2.71E-01	mm/y	3.94E-04	mm/y	1.99E-04	mm/y
4	1.74E-01	mm/y	1.07E-04	mm/y	2.29E-04	mm/y
5	2.29E-01	mm/y	1.63E-03	mm/y	-	
C.rate_medio	219.7500	µm/y	0.4902	µm/y	0.1709	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.7. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución Na_2SO_4 0.01M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire Tª: 25°C	SENSOR Fe		SULFATOS Na_2SO_4 0.01M			
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.697	V	-0.666	V	-0.292	V
2	-0.697	V	-0.399	V	-0.267	V
3	-0.715	V	-0.669	V	-0.316	V
4	-0.683	V	-0.373	V	-0.382	V
ECORR_medio	-0.70	V	-0.39	V	-0.30	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm2)					
1	1.817E-05	A/cm2	2.143E-05	A/cm2	2.817E-09	A/cm2
2	1.940E-05	A/cm2	3.755E-07	A/cm2	6.861E-07	A/cm2
3	1.923E-05	A/cm2	3.335E-05	A/cm2	7.131E-09	A/cm2
4	1.905E-05	A/cm2	4.022E-07	A/cm2	6.954E-07	A/cm2
ICORR_medio	18.9610	µA/cm2	0.3888	µA/cm2	0.0050	µA/cm2
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	1.13E+04	Ω	1.43E+04	Ω	3.04E+06	Ω
2	1.34E+04	Ω	3.41E+05	Ω	5.89E+04	Ω
3	1.50E+04	Ω	1.50E+04	Ω	4.75E+06	Ω
4	1.08E+04	Ω	2.15E+05	Ω	7.01E+04	Ω
Rp_medio	12.6365	kΩ	278.2650	kΩ	3899.5500	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	2.11E-01	mm/y	2.49E-01	mm/y	3.27E-05	mm/y
2	2.25E-01	mm/y	4.36E-03	mm/y	7.97E-03	mm/y
3	2.23E-01	mm/y	3.88E-01	mm/y	8.29E-05	mm/y
4	2.21E-01	mm/y	4.67E-03	mm/y	8.08E-03	mm/y
C.rate_medio	220.3250	µm/y	4.5183	µm/y	0.0578	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

Tabla I.8. Datos obtenidos del análisis de Tafel de las curvas de polarización del sensor de hierro en disolución Na_2SO_4 0.001M. En rojo los datos descartados para el cálculo de la media aritmética.

MEDIO: Aire T ^o : 25 ^o C	SENSOR Fe		SULFATOS Na_2SO_4 0.001M			
Electrodo	E CORR (V)					
1	-0.711	V	-0.29	V	-0.331	V
2	-0.721	V	-0.31	V	-0.32	V
3	-0.713	V	-0.323	V	-0.335	V
4	-0.71	V	-0.311	V	-0.312	V
5	-		-0.249	V	-	
6	-		-0.27	V	-	
7	-		-0.284	V	-	
8	-		-0.29	V	-	
ECORR_medio	-0.71	V	-0.29	V	-0.32	V
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	I CORR (A/cm ²)					
1	1.638E-05	A/cm ²	3.127E-08	A/cm ²	3.469E-08	A/cm ²
2	1.395E-05	A/cm ²	3.884E-08	A/cm ²	2.321E-08	A/cm ²
3	1.391E-05	A/cm ²	2.453E-09	A/cm ²	2.706E-08	A/cm ²
4	1.765E-05	A/cm ²	9.885E-08	A/cm ²	1.770E-08	A/cm ²
5	-		3.853E-08	A/cm ²	-	
6	-		1.982E-08	A/cm ²	-	
7	-		6.369E-09	A/cm ²	-	
8	-		2.506E-08	A/cm ²	-	
I _{CORR} _medio	15.4703	µA/cm ²	0.0370	µA/cm ²	0.0257	µA/cm ²
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Rp (Ohm)					
1	2.03E+04	Ω	5.37E+06	Ω	1.70E+06	Ω
2	2.42E+04	Ω	6.23E+06	Ω	1.38E+06	Ω
3	2.17E+04	Ω	2.80E+08	Ω	1.83E+06	Ω
4	2.46E+04	Ω	5.20E+06	Ω	2.86E+06	Ω
5	-		2.52E+06	Ω	-	
6	-		2.81E+06	Ω	-	
7	-		8.30E+06	Ω	-	
8	-		5.72E+06	Ω	-	
Rp_medio	22.6995	kΩ	5164.4571	kΩ	1943.0250	kΩ
	pH 9		pH 11		pH 13	
Electrodo	Corrosion rate (mm/y)					
1	1.90E-01	mm/y	3.63E-04	mm/y	4.03E-04	mm/y
2	1.62E-01	mm/y	4.51E-04	mm/y	2.70E-04	mm/y
3	1.62E-01	mm/y	2.85E-05	mm/y	3.14E-04	mm/y
4	2.05E-01	mm/y	1.15E-03	mm/y	2.06E-04	mm/y
5	-		4.48E-04	mm/y	-	
6	-		2.30E-04	mm/y	-	
7	-		7.40E-05	mm/y	-	
8	-		2.91E-04	mm/y	-	
C.rate_medio	179.7650	µm/y	0.4295	µm/y	0.2982	µm/y
	pH 9		pH 11		pH 13	

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no tendría razón de ser sin la motivación aportada a su autor por parte Jose Manuel Gandía y Juan Soto Camino, directores de esta tesis de máster. Su supervisión y aporte general tanto al contenido como al continente habrá quedado reflejado en estas páginas.

Igual de importante ha sido la colaboración del compañero de profesión Ernest Buralla, así como el compromiso y ayuda de Pau Pallardó y Pablo Monzón a través de sus investigaciones paralelas. Por su compromiso y ayuda en las tareas de laboratorio dar gracias también a Román e Inma.

Desde un punto de vista más bien humano, y no por ello menos importante, la tarea de Carla, mis padres Enrique y M^a Luz, así como mi hermana Andrea, no ha sido menos árdua. Gracias por vuestra paciencia y comprensión.