



Sistema de Sensores Embebidos para Monitorizar la Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. Fundamentos, Metodología y Aplicaciones

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

José Enrique Ramón Zamora

Dirigida por:

Dr. Juan Soto Camino

Dr. Manuel Valcuende Payá

Dr. José Manuel Gandía Romero

Valencia, julio 2018



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**DEPARTAMENTO
DE CONSTRUCCIONES
ARQUITECTÓNICAS**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIONES ARQUITECTÓNICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**Sistema de Sensores Embebidos para Monitorizar la
Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado.
Fundamentos, Metodología y Aplicaciones**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

José Enrique Ramón Zamora

Dirigida por:

Dr. Juan Soto Camino

Dr. Manuel Valcuende Payá

Dr. José Manuel Gandía Romero

Valencia, julio 2018



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Juan Soto Camino, Doctor en Química y Catedrático de Escuela Universitaria; Manuel Valcuende Payá, Doctor Arquitecto y Profesor Titular de Universidad; José Manuel Gandía Romero, Doctor Arquitecto y Profesor Ayudante Doctor de Universidad

CERTIFICAN: que la presente memoria, bajo el título: “Sistema de Sensores Embebidos para la Monitorización de la Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. Fundamentos, Metodología y Aplicaciones”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en la Universitat Politècnica de València en el *programa de doctorado de Arquitectura, Edificación, Urbanística y Paisaje* y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València.

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

Los directores:

Juan Soto Camino

Manuel Valcuende Payá

José Manuel Gandía Romero

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento a los directores de esta tesis doctoral, el Dr. Juan Soto, el Dr. Manuel Valcuende y el Dr. José Manuel Gandía Romero por su apoyo, dedicación y capacidad para guiar mis ideas. La confianza y motivación ofrecida en todo momento son de un valor incalculable.

Asimismo, dar las gracias a mis compañeros de laboratorio, Dr. Román Bataller, Dr. Rafael Calabuig, Dra. Isabel Gasch, Dr. Pablo Monzón, Jesús Martínez, Ana Martínez y Josep Lliso, por todo el tiempo prestado, por sus consejos y por sus sugerencias e ideas de las que tanto provecho he sacado, por el respaldo y la amistad.

Quisiera agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad de España su apoyo económico al concederme una beca FPU con la cual pude aventurarme en este complejo y fructífero recorrido. Gracias también al IDM, al Departamento de Química, al Departamento de Construcciones Arquitectónicas y a la Escuela Técnica Superior de Edificación de la Universitat Politècnica de València por la ayuda y medios prestados. Gracias también a aquellos alumnos de grado y de máster de la ETSIE que ocasionalmente han colaborado desinteresadamente en este trabajo.

Expresar también mi agradecimiento a los integrantes de la empresa IDIFOR y al Dr. Pedro Serna del ICITECH por confiar en nuestro trabajo y por el soporte proporcionado para poder materializarlo.

Por otro lado, agradecer la acogida, el apoyo y los medios recibidos por parte del centro de investigación ISMAC del CNR de Italia durante mi estancia doctoral. En este caso, merece una mención especial el Dr. Giorgio Luciano por su calidad humana y profesional de la que tanto pude aprender.

Todo esto nunca hubiera sido posible sin el amparo incondicional de mi familia, especialmente mis padres y mi hermana, un verdadero ejemplo de lucha y honestidad. Gracias por todo lo que me dais día a día y por hacerme feliz.

El agradecimiento final se lo debo a mi compañera de vida, Carla, por su paciencia, comprensión y el enorme apoyo en los momentos de crisis y por saber contagiarme con su energía positiva ante cualquier reto por difícil que parezca.

RESUMEN

La durabilidad de una estructura de hormigón armado puede verse seriamente comprometida por la corrosión de las armaduras. En una inspección visual la corrosión solo se detecta cuando el daño está ya muy avanzado, lo que supone un elevado riesgo estructural e implica unas reparaciones muy costosas. Por tanto, es fundamental incorporar a las estructuras sistemas de monitorización capaces de detectar la aparición de procesos de corrosión con suficiente antelación.

El presente trabajo recoge el diseño, desarrollo e implementación de un sistema de sensores embebidos para monitorizar la durabilidad de estructuras de hormigón armado. Se trata de un sistema totalmente automatizado que muestra en tiempo real el estado de la estructura en múltiples zonas de forma simultánea.

El elemento principal del sistema de monitorización es el sensor de corrosión, diseñado para determinar de forma fiable y precisa la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas. Para ello este sensor emplea un novedoso método de medida que integra la exactitud y precisión de los métodos de laboratorio, y la rapidez y versatilidad de los métodos para medidas in situ. Esta nueva técnica se ha desarrollado a partir de un modelo teórico que simula fielmente el comportamiento de la interfase acero-hormigón. Esto permite obtener, además de la velocidad de corrosión, otros parámetros relacionados con la naturaleza del proceso de corrosión y con las propiedades físico-químicas del hormigón.

Para gestionar de forma automatizada la monitorización se ha desarrollado un sistema electrónico específico (hardware y software) en colaboración con otros investigadores del mismo grupo de trabajo.

El sistema de sensores ha sido finalmente implementado para monitorizar la durabilidad de varias estructuras de hormigón armado. Actualmente el sistema permanece operativo de forma exitosa, pues el mantenimiento requerido hasta ahora ha sido mínimo.

ABSTRACT

Corrosion of the steel reinforcement is a major deterioration problem of concrete structures. In a visual inspection corrosion is detected when the damage is already very advanced, which involves a high structural risk and involves very expensive repairs. Therefore, it is essential to integrate into the structures monitoring systems capable of detecting emerging corrosion processes sufficiently in advance.

The present work includes the design, development and implementation of an innovative system of embedded sensors to monitor the durability of reinforced concrete structures. It is a fully automated system that real-time monitors the state of the structure in multiple zones simultaneously.

The main component of the monitoring system is the corrosion sensor, designed to reliably and accurately determine the corrosion rate of embedded reinforcements. This sensor uses a novel measurement method that integrates the accuracy and precision of laboratory methods, and the speed and versatility of the methods for in situ measurements. This technique has been developed using a theoretical model that faithfully simulates the behavior of the steel-concrete interface. This allows obtaining, in addition to the corrosion rate, other parameters related to the nature of the corrosion process and to the physical-chemical properties of the cover concrete.

To manage the monitoring sensor network in an automated way, a specific electronic system (hardware and software) has been developed in collaboration with other researchers of the same researching group.

The sensor system has been finally implemented to monitor the durability of several reinforced concrete structures. Currently the system remains operational successfully, in fact the maintenance required so far has been minimal.

RESUM

La durabilitat d'una estructura de formigó armat pot veure's seriosament compromesa per la corrosió de les armadures. En una inspecció visual la corrosió només es detecta quan el dany està ja molt avançat, la qual cosa suposa un elevat risc estructural i implica unes reparacions molt costoses. Per tant, és fonamental incorporar a les estructures sistemes de monitorització capaços de detectar l'aparició de processos de corrosió amb suficient antelació.

El present treball comprén el disseny, desenrotllament i implementació d'un sistema de sensors embeguts per a monitoritzar la durabilitat d'estructures de formigó armat. Es tracta d'un sistema totalment automatitzat que mostra en temps real l'estat de l'estructura en múltiples zones de forma simultània.

L'element principal del sistema de monitorització és el sensor de corrosió, dissenyat per a determinar de forma fiable i precisa la velocitat de corrosió de les armadures embegudes. Per a això este sensor empra un nou mètode de mesura que integra l'exactitud i precisió dels mètodes de laboratori, i la rapidesa i versatilitat dels mètodes per a mesures in situ. Esta nova tècnica s'ha desenrotllat a partir d'un model teòric que simula fidelment el comportament de la interfase acer-formigó. Açò permet obtindre, a més de la velocitat de corrosió, altres paràmetres relacionats amb la naturalesa del procés de corrosió i amb les propietats fisicoquímiques del formigó.

Per a gestionar de forma automatitzada la monitorització s'ha desenrotllat un sistema electrònic específic (hardware i software) en col·laboració amb altres investigadors del mateix grup de treball.

El sistema de sensors ha sigut finalment implementat per a monitoritzar la durabilitat de diverses estructures de formigó armat. Actualment el sistema roman operatiu de forma reeixida, de fet el manteniment requerit fins ara ha sigut mínim.

ÍNDICE

MOTIVACIÓN	1
OBJETIVOS	3
METODOLOGÍA	5
CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE	7
1.1. INTRODUCCIÓN	9
1.2. TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN APLICADA AL HORMIGÓN ARMADO	14
1.2.1. Fundamentos termodinámicos previos	14
1.2.1.1. Reacción Redox	14
1.2.1.2. Potencial electroquímico	16
1.2.1.3. Diagramas de Pourbaix	23
1.2.2. Causas de la corrosión de las armaduras	24
1.2.2.1. La capa pasiva como barrera electroquímica	24
1.2.2.2. El recubrimiento de hormigón como barrera física	28
1.2.2.3. Despasivación de las armaduras	28
1.2.2.4. Corrosión inducida por Carbonatación	30
1.2.2.5. Corrosión inducida por cloruros	32
1.2.3. Mecanismos de corrosión de las armaduras	39
1.2.4. Productos de corrosión y sus consecuencias	44
1.2.4.1. Efectos sobre el hormigón	45
1.2.4.2. Efectos sobre las armaduras	47
1.2.4.3. Efecto sobre el sistema hormigón-acero	49
1.3. MÉTODOS DE MEDIDA DE LA CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO	49
1.3.1. Estado del recubrimiento de hormigón	50
1.3.1.1. Inspección visual	50
1.3.1.2. Resistividad eléctrica	50
1.3.2. Estado de las armaduras embebidas	56
1.3.2.1. Medida del potencial de corrosión	57
1.3.2.2. Determinación de la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas	59

1.3.3.	Sistemas de monitorización de la corrosión en estructuras de hormigón armado	109
1.3.3.1.	Sistemas portátiles para la medida in situ	109
1.3.3.2.	Monitorización mediante sensores embebidos	114

CAPÍTULO 2: MODELIZACIÓN DE LA INTERFASE ACERO-HORMIGÓN MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES **131**

2.1. INTRODUCCIÓN **133**

2.2. FUNDAMENTO DE LOS MODELOS TEÓRICOS **139**

2.2.1.	Definiciones previas	139
2.2.1.1.	Respuesta de los sistemas a una secuencia de pulsos potencioestáticos	139
2.2.1.2.	Estructura general de un circuito equivalente	140
2.2.2.	Procesos Farádicos y no Farádicos	141
2.2.3.	Modelización de procesos electroquímicos No-Farádicos	143
2.2.3.1.	Sistema No-Farádico Simple	145
2.2.3.2.	Sistema No-Farádico Binario	149
2.2.4.	Modelización de procesos electroquímicos Farádicos	151
2.2.4.1.	Sistemas Farádicos Simples	151
2.2.4.2.	Sistema Farádico Binario	152
2.2.5.	Modelización de procesos Mixtos (Farádico / No-Farádico)	154

2.3. SECUENCIA DE PULSOS POTENCIOSTÁTICOS **155**

2.4. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS TEÓRICOS Y CUADRO DE MORFOLOGÍAS **157**

2.4.1.	Materiales y métodos	157
2.4.2.	Resultados y discusión	158
2.4.2.1.	Modelos de circuito equivalente para procesos no-Farádicos	158
2.4.2.2.	Modelos de circuito equivalente para procesos Farádicos	166
2.4.2.3.	Modelos de circuito equivalente para procesos mixtos	171
2.4.2.4.	Cuadro resumen de morfologías y metodología	172
2.4.3.	Conclusiones	174

2.5. MODELIZACIÓN DE SISTEMAS ACERO-HORMIGÓN **175**

2.5.1.	Materiales y métodos	175
2.5.2.	Resultados y discusión	182

2.5.2.1.	Circuito equivalente	182
2.5.2.2.	Validación experimental	185
2.5.3.	Conclusiones	190
2.6.	CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO	190
APÉNDICE: Respuesta de los circuitos equivalentes		192
I.	Circuito RC	192
II.	Circuito RC con una resistencia en paralelo con el condensador	194
III.	Carga transferida a través del circuito RC	197
CAPÍTULO 3: MÉTODO PARA LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO		199
3.1.	INTRODUCCIÓN	201
3.2.	FUNDAMENTO DEL MÉTODO	207
3.3.	DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO	211
3.3.1.	Materiales y métodos	211
3.3.2.	Resultados y discusión	213
3.3.2.1.	Diseño de la secuencia de pulsos	213
3.3.2.2.	Validación del método en hormigón armado	222
3.3.2.3.	Breve análisis de los parámetros obtenidos	230
3.3.2.4.	Combinación del método con herramientas quimiométricas	233
3.3.3.	Conclusiones	240
3.4.	ESTUDIO DE OTROS SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS	241
3.4.1.	Materiales y métodos	242
3.4.1.1.	Electrodos y celda electroquímica de medida	242
3.4.1.2.	Disoluciones	247
3.4.1.3.	Métodos de medida	248
3.4.2.	Resultados y discusión	249
3.4.2.1.	Acero en disolución de poro	249
3.4.2.2.	Acero en agua de mar	256
3.4.2.3.	Otros sistemas	258
3.4.3.	Conclusiones	261
3.5.	CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO	262

CAPÍTULO 4: SISTEMA SENSOR PARA MONITORIZAR LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	265
4.1. INTRODUCCIÓN	267
4.2. LIMITACIONES DE LOS SISTEMAS ACTUALES	270
4.2.1. Métodos invasivos	270
4.2.2. Estado del sensor no representativo	270
4.2.3. Electrodo de referencia	271
4.2.4. Viabilidad de implementación	271
4.3. SISTEMA DE SENSORES PROPUESTO	272
4.3.1. Diseño del sensor	274
4.3.2. Principio operacional del sensor	276
4.3.3. Ventajas del sensor de corrosión	281
4.4. ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN DEL SENSOR DE CORROSIÓN	281
4.4.1. Materiales y métodos	282
4.4.2. Resultados y discusión	284
4.4.3. Conclusiones	288
4.5. PARTICIPACIÓN EN LOS PROCESOS DE MACROPAR	289
4.5.1. Materiales y métodos	290
4.5.2. Resultados y discusión	291
4.5.3. Conclusiones	294
4.6. DESARROLLO DEL SISTEMA	295
4.6.1. Sensores integrados	295
4.6.1.1. Sensor de corrosión y conexión a la estructura	296
4.6.1.2. Sensores adicionales y electrodo de referencia	299
4.6.2. Equipo electrónico y programa de postprocesado de datos	303
4.6.2.1. Sistema electrónico	303
4.6.2.2. Aplicación para el análisis automatizado	306
4.6.3. Conclusiones	311
4.7. RESPUESTA DEL SISTEMA EN HORMIGÓN	312

4.7.1.	Materiales y métodos	313
4.7.2.	Resultados y discusión	319
4.7.3.	Conclusiones	325
4.8.	IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA	326
4.8.1.	Monitorización de una estructura prototipo	326
4.8.1.1.	Materiales y métodos	327
4.8.1.2.	Resultados y discusión	336
4.8.1.3.	Conclusiones	342
4.8.2.	Monitorización de estructuras marinas	343
4.8.2.1.	Materiales y métodos	344
4.8.2.2.	Resultados y discusión	354
4.8.2.3.	Conclusiones	361
4.9.	CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	362
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES		365
5.1.	APARTADO DE CONCLUSIONES	367
5.2.	TRABAJOS A FUTURO	371
CHAPTER 5: GENERAL CONCLUSIONS		373
5.1.	SECTION OF CONCLUSIONS	375
5.2.	FUTURE WORKS	379
CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA		381
6.1.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1	383
6.2.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2	399
6.3.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3	401
6.4.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4	405

MOTIVACIÓN

El hormigón armado, desde que empezó a utilizarse de forma significativa a principios del siglo XX, se ha convertido en el material más utilizado a la hora de construir estructuras por sus buenas prestaciones en cuestión de durabilidad y esfuerzos mecánicos. Sin embargo, la corrosión de las armaduras es una de las causas principales que merman la esperanza de vida de las estructuras de hormigón armado. De hecho, si los procesos de corrosión no son detectados a tiempo, la estructura puede entrar en situación de riesgo de colapso, debiendo acometerse los correspondientes trabajos de intervención.

Para tratar de atajar esta problemática, la Instrucción de hormigón estructural, EHE-08, obliga a incluir en el proyecto un plan de inspección y mantenimiento que asegure que el nivel de prestaciones de la estructura no disminuya durante su vida útil por debajo de unos mínimos. En esta estrategia de mantenimiento deben incluirse inspecciones técnicas periódicas para evaluar el estado de la estructura y detectar con antelación cualquier riesgo de patología.

Para acometer este tipo de revisiones existen equipos portátiles capaces de determinar la velocidad de corrosión de las armaduras in situ. Sin embargo, la medida con estos dispositivos implica realizar catas. Por este motivo en los últimos años se ha extendido la monitorización de estructuras mediante sensores embebidos en la zona de recubrimiento de las armaduras. Los principales atractivos de este tipo de sistemas son la reducción progresiva de los costes de implementación, la minimización de las operaciones de revisión y mantenimiento, y automatización de la adquisición y análisis de datos pudiendo así prescindir de personal cualificado.

La mayoría de sistemas de monitorización desarrollados hasta ahora emplean métodos electroquímicos con una precisión y sensibilidad muy alejadas de las conseguidas en laboratorio. Además, los sensores, pese a estar embebidos, no participan de las condiciones físico-químicas de la estructura, por lo que los resultados no suelen ser representativos del estado de las armaduras. En los

sistemas más recientes se ha tratado de incorporar sensores más sofisticados (fibra óptica, capacitores, etc.), sin embargo, por ahora solo se ha conseguido obtener una respuesta estable a corto plazo.

Los sistemas inalámbricos inteligentes para monitorizar en tiempo real y de forma automatizada las estructuras es uno de los avances más prometedores. No obstante, conseguir desarrollar e implementar con éxito este tipo de sistemas avanzados es el principal reto actual.

OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es diseñar, desarrollar e implementar un sistema de sensores capaz de monitorizar de forma autónoma y con fiabilidad los procesos de corrosión de las estructuras a lo largo de su vida útil. La información aportada por este sistema permitirá planificar con suficiente antelación las medidas de intervención a aplicar caso de que sean necesarias.

Para lograr superar este reto se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Establecer un modelo teórico que, sin ser demasiado complejo, permita modelizar de forma adecuada la interfase de los sistemas acero-hormigón a la hora de estudiar los procesos de corrosión en hormigón armado.
2. Establecer un nuevo método electroquímico fundamentado en el modelo teórico anterior que sea capaz de obtener con exactitud y precisión la velocidad de corrosión de las armaduras además de otros parámetros de corrosión relevantes y que además permita evaluar repetidas veces una misma muestra de hormigón armado sin que esta se vea alterada.
3. Diseñar y fabricar un sensor que pueda ser embebido en la zona de recubrimiento de las armaduras y que permita aplicar el nuevo método de medida de forma fiable sin necesidad de incorporar tecnología compleja que limite su durabilidad.
4. Establecer una metodología que permita al sensor participar de las mismas condiciones físico-químicas que la zona de la estructura donde se encuentra embebido para que su estado sea representativo del de las armaduras.
5. Seleccionar y aplicar aquella tecnología electrónica que permita integrar múltiples sensores de corrosión en un único sistema de monitorización capaz de realizar la adquisición y análisis de datos de forma autónoma.
6. Demostrar la fiabilidad del sistema de sensores desarrollado para monitorizar en tiempo real el estado de una estructura de hormigón armado en múltiples zonas.

METODOLOGÍA

Para cumplir con los objetivos establecidos en el apartado anterior el presente trabajo se estructura en cinco capítulos:

CAPÍTULO 1

ESTADO DEL ARTE

Recoge una revisión de la literatura que afecta a esta investigación. Se estudian los fundamentos necesarios para comprender el problema de la corrosión en hormigón armado y se revisan los métodos de medida para evaluar la corrosión de las armaduras.

CAPÍTULO 2

MODELIZACIÓN DE LA INTERFASE ACERO-HORMIGÓN MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES

Se desarrollan distintos modelos equivalentes para estudiar diferentes sistemas electroquímicos y se establece el que mejor representa a los sistemas acero-hormigón.

CAPÍTULO 3

MÉTODO PARA LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO

Se propone y valida un nuevo método para determinar la velocidad de corrosión de las armaduras en hormigón armado con gran precisión.

CAPÍTULO 4

SISTEMA SENSOR PARA MONITORIZAR LA CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

Se propone, desarrolla e implementa un novedoso sistema de sensores embebidos y se demuestra su capacidad para monitorizar con fiabilidad el inicio y evolución de los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

Recopila las conclusiones más importantes del trabajo de la tesis.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

Recoge la bibliografía empleada a lo largo de la tesis ordenada por capítulos.

CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE

1.1. INTRODUCCIÓN

El hierro en la naturaleza rara vez se encuentra en estado puro, sino formando parte de numerosos minerales en forma de óxidos. A partir de procedimientos siderúrgicos es posible obtenerlo en estado puro (Fe^0), pero la tendencia natural del metal es retornar a su estado original, es decir, a su estado oxidado. Por tanto, la corrosión es una tendencia natural de los metales a transformarse en óxidos por reacción química o electroquímica con su medio ambiente¹, lo cual provoca el propio deterioro del material.

El hormigón tradicionalmente ha sido concebido como un material “eterno”, por ejemplo, en la definición que aparece en 1788 en el “Diccionario de las Nobles Artes para Instrucción de Aficionados y uso de los profesores” de Diego Antonio Rejón de Silva se dice que el hormigón es una “argamasa, compuesta de piedrecillas menudas, cal y betún, que dura infinito (...)”. Incluso, más tarde, en 1852, en el “Diccionario de la Lengua Castellana” de la Academia Española, se señala que es una “mezcla compuesta de piedras menudas, cal y betún, la cual es tan fuerte y sólida que dura siglos (...)”.

Por tanto, en una estructura de hormigón armado, el hormigón actúa como una barrera físico-química que protege las armaduras del medio exterior². Sin embargo, cuando se emplean recubrimientos insuficientes y dosificaciones inadecuadas, la humedad y los agentes agresivos del ambiente penetran hasta las armaduras, desencadenándose consecuentemente la corrosión³. Este fenómeno afecta seriamente a la durabilidad de las estructuras de hormigón armado. De hecho, la

¹ L.S. Vandelinder, Corrosion Basics-An Introduction. L. S. Vandelinder, Ed. 364 pages. NACE, Houston, Texas, 1984. Item, 1984.

² A. Cobo, Corrosión de Armaduras de Estructuras de Hormigón Armado: Causas y Procedimientos de Rehabilitación. Fundación Escuela de la Edificación, 2001.

³ A. Poursaee, Corrosion sensing for assessing and monitoring civil infrastructures, in Sensor Technologies for Civil Infrastructures, vol. 1, Elsevier Inc., 2014, pp. 357-382

mayoría de los fallos prematuros de elementos estructurales de hormigón armado no se producen por sobrecargas mecánicas sino debido a la corrosión de las armaduras.⁴

Tal es la importancia de la durabilidad que las distintas normativas de hormigón vigentes la contemplan como uno de los principales aspectos a tener en cuenta durante las fases de diseño y ejecución de una estructura. En España, es a partir de la aparición de la instrucción para obras de hormigón armado EH-88, que entró en vigor en 1989, que empiezan a establecerse limitaciones en función de la agresividad ambiental⁵. En líneas generales se establecen límites a parámetros como la resistencia del hormigón, el contenido mínimo de cemento, la relación a/c, la porosidad del hormigón, al contenido de cloruros y de otros agentes agresivos, al espesor mínimo de recubrimiento y al tamaño máximo de fisuras.

Sin embargo, no es extraño encontrar estructuras con daños por corrosión tras tan solo 10 o 20 años de servicio⁴. Uno de los motivos principales suele ser el emplear un hormigón inadecuado al tipo de ambiente al que va estar expuesta la estructura, bien sea por desatender la normativa vigente, bien por una falta de conocimiento de la agresividad del medio en el que va a quedar emplazada.

Desde un punto de vista social, la corrosión ha sido asumida en muchas ocasiones como un daño inevitable. La falta de atención hacia este problema se traduce en un grave costo económico difícilmente medible, ya que no solo afecta a los costes directos asociados a la reposición y reparación, sino que existe además una repercusión de coste indirecto, asociado a pérdidas de producción en la que se

⁴ P. Garcés, T. Miguel, C. Llorca, and E. Zornoza, Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado, Editorial Club Universitario. San Vicente (Alicante), 2008.

⁵ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 7: Durabilidad. Ministerio de Fomento 2008.

podrían incluso considerar aspectos de carácter medioambiental^{6,7,8}. Los costes derivados de la corrosión de estructuras de hormigón armado son consecuencia de su pérdida de utilidad, de las reparaciones necesarias, y en ciertos casos de la prematura demolición y sustitución. Algunos estudios sitúan el coste de estas reparaciones y sustituciones en España en 1.200 millones de euros anuales^{4,9}, lo cual finalmente tiene una repercusión económica considerable.

Desafortunadamente, la inspección visual y la evaluación de las estructuras de hormigón armado suele realizarse cuando se manifiestan los primeros síntomas de deterioro y, por lo tanto, cuando el daño ya está bastante avanzado¹⁰. Los ensayos habitualmente empleados para recoger información del estado de la estructura suelen ser de carácter destructivo como por ejemplo la determinación de la profundidad de carbonatación o el contenido de cloruros.^{11,12}

Gracias a los distintos equipos portátiles disponibles en el mercado, es posible obtener in situ ciertos parámetros de gran interés como la resistividad del hormigón, el potencial electroquímico y la velocidad de corrosión de las

⁶ NACE Internacional. Corrosion cost and preventive strategies in the United States. 2002.

⁷ The World Corrosion Organization. 'Now is the Time'. George F. Hays PE., 2010. www.corrosion.org. [21/01/2016]

⁸ NACE International. 'Impact Breaks New Ground in the Study of Corrosion Management'. The Worldwide Corrosion Authority, 2016. www.impact.nace.org. [08/03/2018]

⁹ R. Martínez, Inhibidores de corrosión para hormigón armado, Hormigón preparado, 1998, vol. 38, pp. 48-50.

¹⁰ I. Griffin and J. Tate, "Conserving our wartime heritage: A reinforced concrete air raid shelter in East Lothian, Scotland," J. Archit. Conserv., 2012, vol. 18, no. 1, pp. 81–100.

¹¹ L. Bertolini, M. Carsana, M. Gastaldi, F. Lollini, and E. Redaelli, Corrosion assessment and restoration strategies of reinforced concrete buildings of the cultural heritage, Mater. Corros., 2011, vol. 62, no. 2, pp. 146–154.

¹² I. Marcos, J.-T. San-José, L. Garmendia, A. Santamaría, and J. M. Manso, Central lessons from the historical analysis of 24 reinforced-concrete structures in northern Spain, J. Cult. Herit., 2016, vol. 20, pp. 649–659.

armaduras¹³. Algunos estudios experimentales han señalado cierta dificultad para obtener información reproducible con este tipo de sistemas de medida¹⁴, pues existe cierta incertidumbre acerca de la superficie exacta de armadura que se está ensayando, lo cual es un verdadero problema a la hora de calcular la velocidad de corrosión¹⁵. Además, estos métodos precisan descubrir puntualmente la armadura cerca de la zona de ensayo, si bien permiten estimar con un elevado grado de confianza el nivel de corrosión.

En los últimos años existe un gran interés por el uso de sistemas de monitorización mediante sensores embebidos¹⁶. La ventaja de estos sistemas es que permiten conocer el área de armadura ensayada, y evitan la necesidad de realizar catas¹⁷. Hay que indicar que la corrosión que sufren estos sensores depende únicamente del entorno químico de la matriz de hormigón en la que están embebidos. Por tanto, es posible que la densidad de corrosión medida no coincida con la que realmente sufre la estructura en esa región local donde se haya el sensor. Esta situación es especialmente crítica cuando aparecen procesos de macrocelda en la estructura. En estos casos, la densidad de corrosión de las zonas afectadas puede llegar a ser entre 2 y 5 veces superior a la provocada únicamente por el entorno

¹³ L. Yang, *Techniques for corrosion monitoring*. Chapter 16: Corrosion Monitoring in Concrete. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited, 2008.

¹⁴ E. Marie-Victoire, V. Bouteiller, J-L. Garciaz, J-F. Cherrier, J. Dauthuille, F. Marzin and J. Schneider, On-site instantaneous corrosion rate measurements on a historical building, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, 2012, vol. 16, no. 3–4, pp. 505–523.

¹⁵ D. W. Brown, R. J. Connolly, D. R. Darr, and B. Laskowski, Linear Polarization Resistance Sensor Using the Structure as a Working Electrode, *PHM Soc.*, 2014, pp. 1–7.

¹⁶ R. Figueira, "Electrochemical Sensors for Monitoring the Corrosion Conditions of Reinforced Concrete Structures: A Review," *Appl. Sci.*, 2017, vol. 7, no. 11, p. 1157.

¹⁷ H. Song, V. Saraswathy, Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2007, vol. 2, pp. 1- 28.

químico del hormigón¹⁸ y este hecho no se registra correctamente por los sensores hasta ahora desarrollados.

Por otro lado, la mayoría de este tipo de sistemas emplean técnicas de medida basadas en la determinación de la resistencia a la polarización para obtener la velocidad de corrosión de las armaduras. Este tipo de medida indirecta introduce cierta imprecisión en el cálculo que algunos estudios sitúan con un factor de error máximo de 2 en la predicción.¹⁹ Además, para no infravalorar la velocidad de corrosión, debe compensarse el efecto de la caída óhmica previa determinación en un ensayo aparte.

La medida a través de sensores de tecnología más compleja, como la fibra óptica o los capacitores, puede verse afectada por variaciones de factores externos, como la temperatura, por lo que precisan refinados calibrados y montajes muy específicos¹⁶. Además, cuando el proceso de corrosión alcanza tasas elevadas pueden comenzar a fallar quedando inservibles para seguimientos a largo plazo.

Antes de abordar la tarea de diseño, desarrollo e implementación del sistema de monitorización objeto de esta tesis doctoral resulta esencial realizar una revisión de ciertos aspectos electroquímicos que ayuden a entender por qué, cuándo y cómo se produce la corrosión en las armaduras embebidas en hormigón y qué herramientas de evaluación y control se pueden implementar.

¹⁸ C. Andrade, P. Garcés, I. Martínez, Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2959–2964.

¹⁹ J. A. González, A. Molina, M. L. Escudero, and C. Andrade, Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1985, vol. 25, no. 10, pp. 917–930.

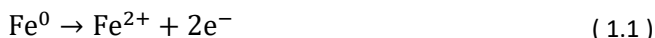
1.2. TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN APLICADA AL HORMIGÓN ARMADO

En este apartado se revisan algunos fundamentos termodinámicos básicos para comprender **por qué, cuándo y cómo** se produce la corrosión de las armaduras.^{20,21}

1.2.1. Fundamentos termodinámicos previos

1.2.1.1. Reacción Redox

El hierro metálico (Fe^0) se oxida perdiendo electrones (e^-) y liberando cationes (Fe^{2+}) (iones con carga positiva). Esta reacción puede escribirse como:



El catión Fe^{2+} también puede oxidarse a Fe^{3+} si se dan las condiciones idóneas según la siguiente reacción:



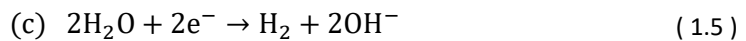
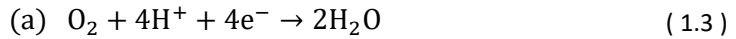
La reacción de oxidación tiene lugar en ciertas regiones del metal denominadas zonas anódicas y se produce con un único objetivo: satisfacer la demanda de electrones generada por las reacciones simultáneas de reducción. Es decir, existen ciertos agentes que “consumen” estos electrones para transformarse en compuestos termodinámicamente más estables. Estas reacciones de reducción se producen en las zonas catódicas, regiones del metal que no se corroen.

Por tanto, la corrosión es realmente un proceso redox, ya que coexisten de forma simultánea reacciones de oxidación y reducción. Para que tenga lugar la reacción

²⁰ J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa, *Modern electrochemistry 2B: Fundamentals of electrochemistry* (2nd ed.), vol. 2B. Chapter 12: Electrochemistry in Material Science, New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000.

²¹ E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Chapter 4: A Brief Review of Thermodynamics, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

electroquímica debe producirse el flujo de electrones entre las zonas anódicas y catódicas a través de la superficie metálica. Esto solo sucederá si se cierra el circuito eléctrico mediante un electrolito o disolución que permita la conducción iónica (ver Figura 1.1) y que aporte los agentes oxidantes que “consumen” los electrones en las reacciones de reducción, provocando así una transferencia de carga a través de la interfaz metal/disolución. Las reacciones catódicas o de reducción más comunes son:



En disoluciones aireadas el oxígeno y el protón (H^+) compiten por captar los electrones necesarios para reducirse (reacción a), predominando la reacción del oxígeno si el pH es neutro o básico (reacción b). Si se trata de un electrolito donde la concentración de oxígeno es baja, es el H_2O quien se reduce (reacción c) o el protón si el pH es ácido (reacción d). También es posible reducir cationes (iones con carga positiva) si se dan las condiciones termodinámicas adecuadas (reacciones e y f).

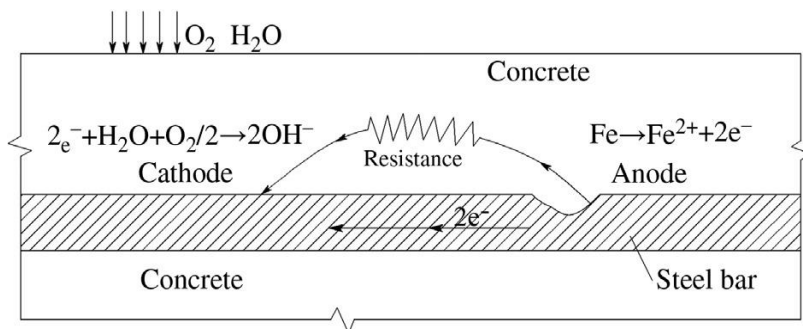


Figura 1.1. Esquema de la reacción electroquímica de corrosión del hierro en un medio neutro o básico.^{22,23}

1.2.1.2. Potencial electroquímico

La corrosión es el fenómeno electroquímico básico que explica el funcionamiento de la *pila voltaica* que construyó Alessandro Volta (1745-1827) a principios del siglo XIX partiendo de los trabajos previos de Luigi Galvani (1737-1798)²⁴. Volta sumergió en una disolución iónica un ánodo de zinc que se oxidaba (polo negativo = fuente de electrones) y un cátodo de cobre que permitía la reducción de la sustancia oxidante (polo positivo = sumidero de electrones). Mediante esta *pila galvánica* (en honor a Luigi Galvani) pudo confirmar que el flujo de corriente que se generaba entre ambos metales se debía a la existencia de un *potencial eléctrico* entre ellos (ver Figura 1.2). De hecho, la unidad de medida del potencial es el *voltio* en honor a este físico italiano.

²² E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 2: Getting Started on the Basics, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

²³ Y. Zhao, W. Jin, Y. Zhao, and W. Jin, Steel Corrosion-Induced Concrete Cracking, Chapter 2: Steel Corrosion in Concrete, 2016.

²⁴ R. W. Revie and H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Chapter 2: Electrochemical Mechanisms, Fourth Edition. 2008.

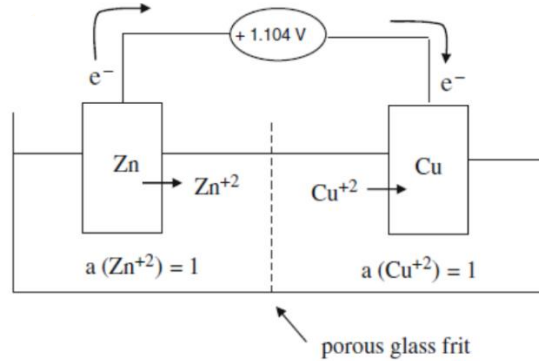


Figura 1.2. Principio básico de funcionamiento de una pila galvánica.²⁵

La diferencia de potencial entre los polos de la pila se debe básicamente a que la reacción de oxidación en el ánodo y la de reducción en el cátodo suceden a potenciales electroquímicos distintos.

Debe tenerse en cuenta que el potencial es un indicador del grado de espontaneidad de la reacción electroquímica, pues está asociado al incremento de Energía Libre de Gibbs (ΔG) del sistema, el cual se corresponde con el trabajo útil realizado²¹. En este caso, se produce un trabajo eléctrico (W_e) al transportar una carga (Q) desde un punto con potencial eléctrico E_1 , a otro con potencial E_2 :

$$W_e = Q \cdot (E_1 - E_2) \quad (1.9)$$

Por lo que existe una diferencia de potencial (ΔE) entre los puntos 1 y 2:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (1.10)$$

La carga transportada puede expresarse como:

$$Q = n \cdot F \quad (1.11)$$

²⁵ E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 5: Thermodynamics of Corrosion: Electrochemical Cells and Galvanic Corrosion, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción y F la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por tanto, la relación entre el potencial y la energía libre de Gibbs es:²⁶

$$\Delta G = W_e = -nFE \quad (1.12)$$

$$\Delta E = -\frac{W_e}{nF} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.13)$$

El signo negativo establecido por convenio indica que el trabajo realizado se extrae o sale del sistema. Por tanto, la reacción será espontánea si $\Delta E > 0$.

Habitualmente se hace referencia al potencial estándar de reducción, E^0 (V) (ver Tabla 1.1), el cual es un indicador de la tendencia a producirse la reacción de reducción, es decir a captar electrones. El mismo criterio se aplica para la serie galvánica (ver Figura 1.3), la cual clasifica una serie de metales en función de su tendencia a la oxidación o reducción en un medio determinado.

En definitiva, si las tendencias de ánodo y cátodo son contrarias (oxidación-reducción) los potenciales correspondientes también serán distintos (E_a y E_c), generándose así una diferencia de potencial entre estos polos de la pila de corrosión (ΔE_{pila}), y por tanto un flujo de electrones:

$$\Delta E_{\text{pila}} = E_c - E_a \quad (1.14)$$

En el medio que nos rodea, no es habitual encontrar pilas “ideales” donde ánodo y cátodo sean metales de distinta nobleza (afinidad por captar electrones) conectados y sumergidos en electrolitos distintos. Habitualmente las pilas de corrosión se producen sobre un mismo metal inmerso en un único electrolito, de

²⁶ R. W. Revie and H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, Chapter 3: Thermodynamics: corrosion tendency and electrode potentials, Fourth Edition. 2008.

Tabla 1.1. Serie de potenciales estándar de reducción referidos al ENH.²⁶

Electrode Reaction	Standard Potential, ϕ° , in volts at 25°C
$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1.50
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	-1.2
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- = 2\text{Hg}$	0.789
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.342
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.136
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0.2
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + e^- = \text{Tl}$	-0.336
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0.342
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.53
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- = \text{Cr}$	-0.91
$\text{Nb}^{3+} + 3e^- = \text{Nb}$	-1.1
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.66
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.70
$\text{U}^{3+} + 3e^- = \text{U}$	-1.80
$\text{Be}^{2+} + 2e^- = \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.05

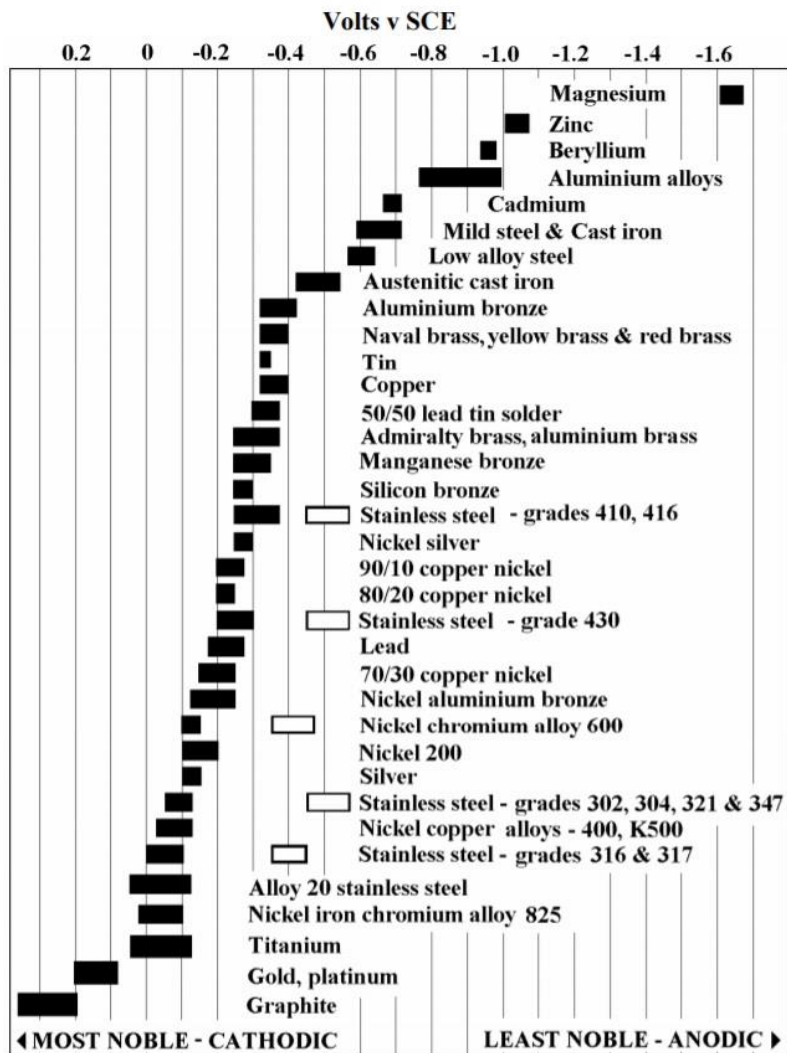


Figura 1.3. Serie galvánica para varios metales y aleaciones en medio marino²⁷. Valores de potencial referidos al ECS.

²⁷ CorrosionPedia. "An Introduction to the Galvanic Series: Galvanic Compatibility and Corrosion". Corrosionpedia Staff, November 6th, 2017, www.corrosionpedia.com. [08/03/2018].

tal modo que se generan distintos ánodos y cátodos microscópicos repartidos por toda la superficie metálica. Por tanto, no es posible identificar y discernir zonas anódicas y catódicas, lo que impide medir los potenciales de estas micropilas (E_{pila}) de forma directa. En su lugar, se registra la diferencia de potencial entre la pieza metálica y otro elemento cuyo potencial estándar de reducción (E^0) no varía, lo que se conoce como electrodo de referencia (ER).

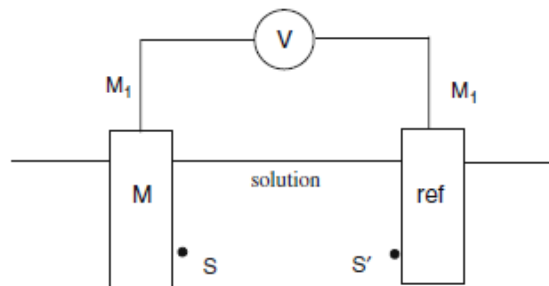


Figura 1.4. Esquema de la medida del potencial electroquímico de un metal frente a un electrodo de referencia.²⁸

El electrodo normal de hidrógeno (ENH) es el electrodo de referencia “0” ya que la reducción del protón (H^+) a hidrógeno (H_2) se establece por convenio con $E^0 = 0$ V (ver Tabla 1.1). Sin embargo, para medidas de laboratorio se utilizan otro tipo de electrodos de referencia más robustos y de fácil mantenimiento. Entre los más habituales se encuentran el electrodo de calomelanos saturado (ECS o SCE en inglés); el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl); y el electrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄).²⁹

²⁸ E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 3: Charged Interfaces, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

²⁹ L. Yang, Techniques for corrosion monitoring. Chapter 3: Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited, 2008.

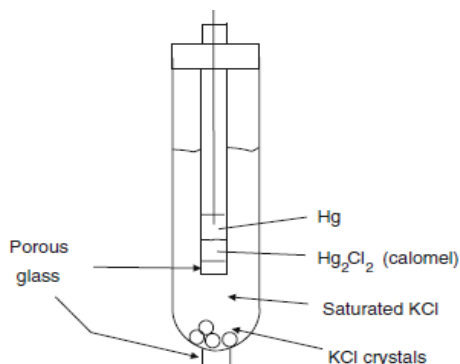


Figura 1.5. Electrodo de calomelanos saturado (ECS).²⁸

El potencial del metal respecto a uno de estos electrodos de referencia no es el de sus zonas anódicas ni las catódicas, sino un potencial mixto al que, según la teoría de Wagner y Traud³⁰, las reacciones de oxidación y reducción suceden a igual velocidad, pues todos los electrones generados por las reacciones anódicas son consumidos en las reacciones catódicas. A este potencial se le conoce como potencial de corrosión (E_{CORR}). La Tabla 1.2 recoge los factores de corrección que deben aplicarse para convertir el valor de E_{CORR} medido con alguno de los electrodos de referencia habituales (ECS, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄) respecto al ENH.

Tabla 1.2. Valores de potencial de los electrodos de referencia estándar más utilizados en laboratorio referidos respecto al ENH.

Electrodo	Potencial a 25°C vs ENH (V)
ECS	$E = 0.276 - 0.059 \log [Cl^-]$ Coef. Temp. = $-0.65 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ KCl sat. $E = 0.244$
Ag/AgCl	$E = 0.224 - 0.059 \log [Cl^-]$ Coef. Temp. = $-0.60 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ 0.1M $E = 0.288$ 1M $E = 0.222$ Agua de mar $E = 0.250$
Cu/CuSO ₄	$E = 0.340 + 0.0295 \log [Cu^{2+}]$ Coef. Temp. = $-0.90 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ CuSO ₄ sat. $E = 0.318$

³⁰ C. Wagner and W. Traud, Z. Elektrochem., 1938, 44, p. 391.

1.2.2. Causas de la corrosión de las armaduras

A priori no debería producirse la corrosión de las armaduras, ya que el hormigón que las recubre crea una barrera físico-química respecto a la agresividad del medio exterior. Sin embargo, como se citó en el capítulo de introducción, la calidad y espesor del recubrimiento de hormigón puede afectar seriamente a esta capacidad de protección frente a la corrosión.

1.2.2.1. La capa pasiva como barrera electroquímica

Por lo general, las armaduras embebidas en hormigón se encuentran en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix (ver Figura 1.6). Este estado de protección se debe a los óxidos insolubles adheridos sobre la superficie metálica. Su formación se debe principalmente a la alta alcalinidad de la pasta cementante del hormigón (pH 13-14) y a la disponibilidad de O_2 durante la fase inicial de curado, traducándose esto último en un potencial electroquímico adecuado (entre +0.2 y -0.2 V).³²

Analizando brevemente la composición química del cemento y su proceso de hidratación, puede entenderse porqué el hormigón posee las condiciones idóneas para proteger electroquímicamente al acero.

□ *Composición química del cemento*

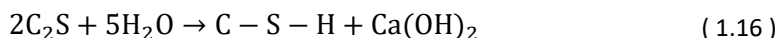
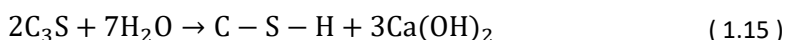
El hormigón está compuesto por áridos, conglomerante, agua, adiciones y aditivos. El conglomerante comúnmente utilizado es el cemento portland ordinario (OCP), compuesto principalmente por cuatro minerales: silicato tricálcico ($3CaO \cdot SiO_2$), silicato bicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$), aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$) y ferrito-aluminato tetracálcico ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$). En química del cemento la respectiva nomenclatura se simplifica a **C₃S**, **C₂S**, **C₃A** y **C₄AF**. Existen además otros componentes secundarios como la cal libre (CaO), el

³² K.K. Sagoe-Crentsil and F.P. Glasser, Steel in concrete: Part I: A review of the electrochemical and thermodynamic aspects, Mag. Concr. Res., 1989, 41 (149), pp. 205-212.

óxido de magnesio (MgO), los óxidos alcalinos Na₂O y K₂O o el trióxido de azufre (SO₃).³³

□ *Hidratación del cemento*

Durante la fabricación del hormigón, el cemento Portland se mezcla con agua para hidratar sus compuestos minerales. La reacción más importante que se produce es la transformación de C₃S y C₂S a silicato cálcico hidratado (3CaO·2SiO₂·4H₂O), conocido como gel C-S-H:



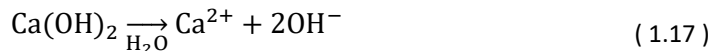
Estos compuestos hidratados difunden a través de la matriz y van precipitando en forma de cristales. Conforme avanza el proceso de hidratación estos cristales se van interponiendo, produciéndose una fuerte adherencia entre ellos y una coagulación del gel C-S-H, lo cual conlleva el endurecimiento de la pasta cementante. En un hormigón convencional, cuando la matriz está completamente hidratada, el gel C-S-H supone un 70% del peso en sólido y el hidróxido de calcio Ca(OH)₂ generado un 20%.³⁴

Parte del agua no consumida en la hidratación del cemento se evapora, dejando en su lugar una red porosa en la que sigue existiendo cierta cantidad de agua remanente. Este electrolito, denominado disolución de poro, adquiere rápidamente un nivel de pH superior a 13 por saturarse con Ca(OH)₂ e

³³ Andersson K, Allard B, Bengtsson M, Magnusson B. Chemical composition of cement pore solutions. *Cem Concr Res.*, 1989, pp. 19:327.

³⁴ Page C. L. and Treadaway K. W. J., Aspects of the electrochemistry of steel in concrete, *Nature*, 1982, 297, May, 109-115.

hidróxidos de sodio y potasio (NaOH y KOH) que liberan oxhidrilos (iones OH⁻) al disolverse:³⁵



En el momento en que las armaduras entran en contacto con la disolución de poro se genera la capa pasiva, una película protectora autorregenerable de naturaleza electroquímica formada en la interfase acero-hormigón, cuyo espesor varía entre 3 y 15 nm³⁶. Por lo general, se describe como una superposición de 2 o 3 capas entre las cuales existe un equilibrio termodinámico entre óxidos Fe²⁺ y Fe³⁺. La capa inmediatamente adyacente a la superficie metálica, compuesta principalmente por Fe₃O₄ (magnetita), es la que realmente produce un aislamiento efectivo.³⁷

A continuación, se describe brevemente el proceso de formación de la capa pasiva:

□ *Formación de la capa pasiva*

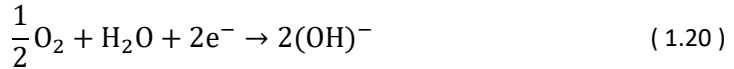
La formación de esta película protectora está estrechamente ligada a la presencia de O₂ en la disolución³⁸, pues los óxidos Fe²⁺ que la componen se generan a partir de la reacción redox que desencadena el propio oxígeno:³²

³⁵ J.R. Gancedo, C. Alonso, C. Andrade, M. Gracia, Technical Note: AES Study of the Passive Layer Formed on Iron in Saturated Ca(OH)₂ Solutions, Corrosion, Volume 45, 1989, pp. 976.

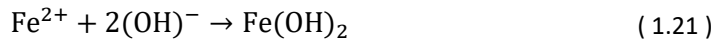
³⁶ J. Williamson, O.B. Isgor, The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar, Corrosion Science, Volume 106, May 2016, pp. 82-95.

³⁷ H.B. Gunay, P. Ghods, O.B. Isgor, G.J. Carpenter, X. Wu. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. App. Surf. Sci., 2013, 274: 195-202.

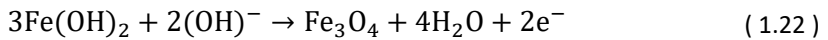
³⁸ A. Abdulrahman, H. Raja Rizwan, A. Abdulaziz. Significance of oxygen concentration on the quality of passive film formation for steel reinforced concrete structures during the initial curing of concrete, Cement and Concrete Composites, Volume 65, January 2016, pp. 171-176.



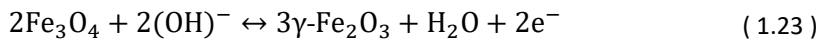
La reducción del oxígeno en un medio alcalino como la disolución de poro libera aniones OH^{-} que, al reaccionar con los iones Fe^{2+} generan el hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ligeramente soluble:⁴



Gracias a que se sigue reduciendo O_2 y a la elevada concentración de iones OH^{-} en la disolución de poro ($\text{pH} > 13$), el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se oxida para transformarse en magnetita, Fe_3O_4 , y conformar la capa más cercana al metal, la realmente protectora:³⁹



El resto de capas sucesivas no son protectoras y se componen básicamente de óxidos Fe^{3+} (óxido férrico, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) resultado de la oxidación de Fe^{2+} (Fe_3O_4) en presencia de oxígeno y OH^{-} :



Se ha demostrado la reversibilidad de la reacción redox anterior, lo que implica un equilibrio en el ratio $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ entre las capas externas e internas para mantener la estabilidad global de la película protectora.⁴⁰

³⁹ M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 27, 10 October 2007, pp. 7634-7641.

⁴⁰ C. Andrade, P. Merino, X.R. Novoa, M.C. Pérez, L. Soler, *Mater. Sci. Forum*, 1995, pp. 192–194.

Estudios recientes afirman que para la formación de la capa pasiva solamente se necesitan aproximadamente 7 días desde que las armaduras entran en contacto con el hormigón.^{41,42}

1.2.2.2. El recubrimiento de hormigón como barrera física

Existen ciertos agentes capaces de alterar las condiciones de equilibrio de la capa pasiva, causando la destrucción de esta **barrera electroquímica** que impedía que se iniciase la corrosión del acero. Estos agentes despasivantes generalmente proceden del medio exterior, por lo que el recubrimiento de hormigón debe actuar como **barrera física** que impida su acceso hasta las armaduras. El grado de “permeabilidad” del hormigón depende en gran medida de la magnitud e interconectividad de la red porosa microscópica generada durante el fraguado y endurecimiento, siendo la relación agua/cemento (a/c) el parámetro realmente determinante³⁴. La corrosión tendrá lugar si esta red capilar alberga en su interior cierta cantidad de electrolito que facilite la conducción iónica en la pila de corrosión y, a su vez, permite el paso de las sustancias despasivantes y el oxígeno necesario para la reacción redox.³⁷

1.2.2.3. Despasivación de las armaduras

Generalmente, la despasivación de las armaduras se produce por la acción de los siguientes **agentes desencadenantes**:²

- ❖ *El CO₂ atmosférico, que provoca la carbonatación del hormigón y disuelve de forma homogénea la capa pasiva.*
- ❖ *Iones despasivantes, especialmente los cloruros, Cl⁻, que, a partir de un umbral crítico destruyen localmente la capa pasiva.*

⁴¹ A. Poursaee, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, Cem. Concr. Res. 2007, 37 (7), p. 1127.

⁴² A. Fraaij, J.M. Bijen, Y.M. de Haan. The reaction fly ash in concrete. A critical examination, Cement and Concrete Research, 1989, 19, pp. 235-246.

La falta de O_2 para preservar la capa pasiva, la formación de pares galvánicos por contacto directo con otros metales y la existencia de corrientes vagabundas son otros factores que pueden desencadenar la corrosión en las armaduras embebidas.⁴³

Aunque todos estos agentes desencadenantes proporcionan las condiciones termodinámicas adecuadas para que se produzca la corrosión, esta no alcanzará tasas importantes sin la presencia simultánea de oxígeno y humedad. La temperatura también determina la velocidad de reacción, ya que afecta significativamente a la solubilidad y movilidad de las sustancias que participan en el proceso. Estos **factores condicionantes** no pueden desencadenar el proceso de corrosión por sí mismos, pero controlan su velocidad cuando las armaduras han sido despasivadas.²

Siguiendo este razonamiento, Tuutti estableció la vida útil de una estructura de hormigón armado como una sucesión de dos etapas básicas (ver Figura 1.7)⁴⁴. La primera de ellas es la etapa de **iniciación** (t_1), relacionada con la penetración y acumulación de los agentes despasivantes en la interfase acero-hormigón. La capacidad del hormigón para actuar como barrera física impermeable determina la duración de esta fase. El periodo de **propagación** (t_2) comienza cuando se produce la despasivación de las armaduras y su consiguiente corrosión⁴⁵. La cinética de la reacción de corrosión, controlada por los agentes despasivantes, establece la duración de esta etapa. Se presupone que existe una merma en la capacidad portante de la estructura cuando se manifiestan los primeros daños generados por

⁴³ A. Poursaeed, Corrosion of Steel in Concrete Structures. Elsevier Ltd, 2016.

⁴⁴ K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report no. 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.

⁴⁵ O. Poupard, A. Aït-Mokhtar and P. Dumargue, Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy, Cement and Concrete Research, 2004, Volume 34, Issue 6, pp. 991-1000.

la corrosión en la estructura (fisuras de entre 0.1 y 0.2mm), lo que supone el fin de su vida útil.⁴⁴

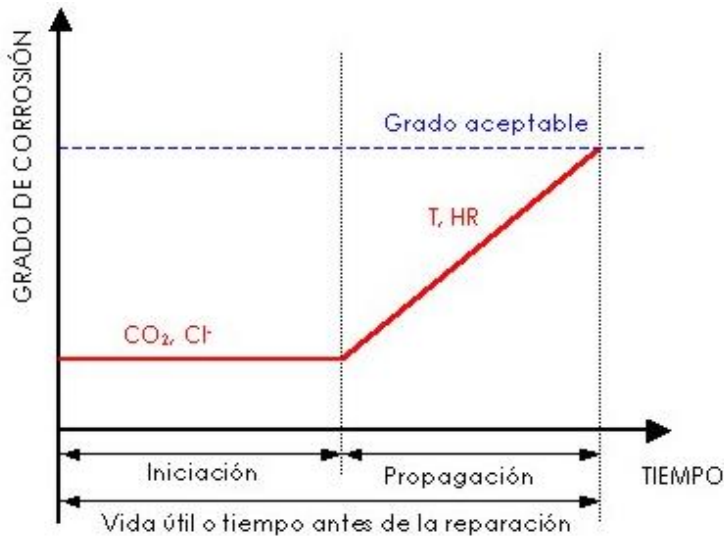


Figura 1.7. Modelo de vida útil propuesto por Tutti.^{23,44,46}

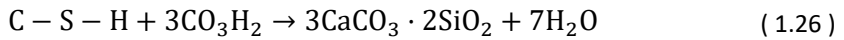
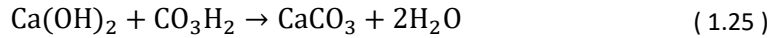
1.2.2.4. Corrosión inducida por Carbonatación

Una de las principales causas de despasivación se debe a la contaminación del hormigón con CO₂ atmosférico. Este agente penetra a través de la red porosa parcialmente saturada de agua para reaccionar inicialmente con el agua formando, ácido carbónico (CO₃H₂):

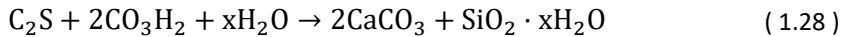
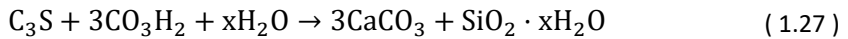


⁴⁶ V. Yepes. (2016). Aplicación de métodos matemáticos en la estimación de la vida útil de los puentes El blog de Víctor Yepes. [online] Victoryepes.blogs.upv.es. Recuperado de: <https://victoryepes.blogs.upv.es/2016/10/28/aplicacion-de-metodos-matematicos-en-la-estimacion-de-la-vida-util-de-los-puentes/> [Acceso el 11 de marzo de 2018].

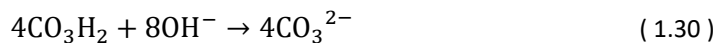
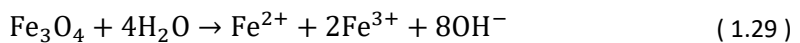
El ácido carbónico reacciona con los componentes alcalinos de la pasta cementante, Ca(OH)_2 y el C-S-H:⁴⁷



Los silicatos de calcio no hidratados, C_3S y C_2S , también pueden reaccionar con el CO_3H_2 :



El carbonato cálcico generado (CaCO_3) precipita en los poros reduciendo así su tamaño⁴⁸, pero aun así el CO_2 consigue penetrar, por lo que el CO_3H_2 sigue reaccionando hasta agotar las reservas de Ca(OH)_2 . Esto conlleva un descenso de la concentración de iones OH^- , situando el nivel de pH de la disolución de poro en valores cercanos a 8. Ante esta situación, la magnetita (Fe_3O_4) de la **capa pasiva** se transforma en óxidos/hidróxidos solubles más estables (ver Figura 1.6) para así generar los OH^- necesarios para la reacción del ácido carbónico:



Los productos de corrosión resultantes son muy variados, pero principalmente se generan los hidróxidos de hierro Fe(OH)_2 y Fe(OH)_3 , y carbonato de hierro (FeCO_3).

⁴⁷ S. Chinchón-Payá, C. Andrade and S. Chinchón, Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein, Cement and Concrete Research, 2016, Volume 82, pp. 87-91.

⁴⁸ M. Chemrouk. The deteriorations of reinforced concrete and the option of high performances reinforced concrete. Procedia Engineering, 2015, vol. 125, pp. 713-724.

Una vez se ha disuelto completamente la capa pasiva, el hierro metálico (Fe) tiende a oxidarse para dar especies termodinámicamente más estables (zona de *corrosión* en el diagrama de Pourbaix de la Figura 1.6).

1.2.2.5. Corrosión inducida por cloruros

El hormigón que protege las armaduras puede encontrarse contaminado con iones cloruro (Cl^-) debido a:

- ❖ *Inclusión de cloruros durante la fabricación del hormigón por incluir cloruro cálcico (CaCl_2) como acelerador del fraguado o por utilizar componentes (agua, árido, adiciones, etc.,) contaminados con Cl^- .*³⁴
- ❖ *Exposición a ambientes exteriores con alto contenido en cloruro (ambientes marinos, uso de sales de deshielo y aguas subterráneas salinas).*³²

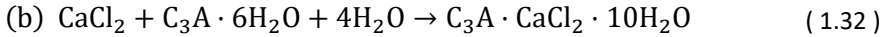
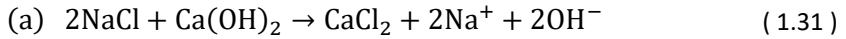
Cuando los cloruros alcanzan las armaduras en cuantía suficiente, la capa pasiva comienza a destruirse y se inicia la corrosión³². Sin embargo, hay que tener en cuenta que no todos los cloruros (Cl^- totales) están disueltos en la disolución de poro (Cl^- libres), si no que parte de ellos quedan retenidos en los productos de hidratación de la pasta cementante (Cl^- ligados)⁴³. Por tanto, la capacidad del hormigón para ligar cloruros puede llegar a ser un factor retardante de la despasivación de las armaduras.

Fijación de cloruros

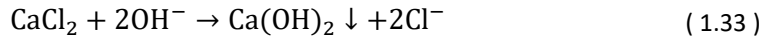
Los cloruros pueden ser retenidos en los hidratos del cemento por dos vías: fijación química y adsorción superficial en los productos de hidratación del cemento. La adsorción del ion cloruro consiste en una unión físico-química débil con el sustrato, y siempre es un paso previo a la reacción química.⁴⁹

⁴⁹ Z. Villagrán and C. Matiasich. Capacidad de fijación y adsorción de cloruros en morteros elaborados con distintos cementos. Ciencia y Tecnología del Hormigón. 2004, (11), pp. 59-71.

Parte de los cloruros presentes durante la fabricación del hormigón reaccionan, previa adsorción, con el aluminato tricálcico hidratado ($C_3A \cdot 6H_2O$) del cemento. Si la fuente de cloruros es la sal NaCl (aguas cloradas) la reacción será:⁵⁰



De esta forma, los Cl^- quedan incorporados de forma irreversible en el complejo clorado $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, conocido como monocloroaluminato o sal de Friedel⁴⁹. En consecuencia, se produce un intercambio iónico en la disolución de poro, donde los Cl^- enlazados (reacción b) son sustituidos por los OH^- liberados (reacción a), lo que supone un incremento del nivel de pH⁵¹. Habitualmente el cemento posee una mayor capacidad de fijación química de cloruros cuando estos proceden de la sal $CaCl_2$ (acelerador del fraguado), pues la formación de la sal de Friedel en estos casos (reacción b) es más rápida al no ser necesaria la reacción (a). De hecho, en presencia de $CaCl_2$ se produce la precipitación de $Ca(OH)_2$ y un descenso de pH asociado en la disolución de poro:⁵²



Desafortunadamente la fijación química de tipo irreversible solamente se produce para una pequeña fracción de los Cl^- enlazados. Una gran parte de los cloruros libres, independientemente de la sal de la que procedan, se adsorben directamente en la estructura de la sal de Friedel⁵⁰. Esto sucede porque las intercapas $[Ca_2Al(OH)_6 \cdot 2H_2O]^+$ que componen el monocloroaluminato poseen un exceso de carga positiva, consecuencia de reemplazar un Ca^{2+} por un Al^{3+} , que debe ser compensado

⁵⁰ R. Lannegrand, G. Ramos, and R. Talero, Estado del conocimiento sobre la sal de Friedel, Mater. Construcción, 2001, vol. 51, pp. 63–71.

⁵¹ H. Justnes. A review of chloride binding in cementitious systems, Nord. Concr. Res., 1998, pp. 1–16.

⁵² K. De Weerd, A. Colombo, L. Coppola, H. Justnes, and M. R. Geiker, Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste, Cem. Concr. Res., 2015, vol. 68, pp. 196–202.

adsorbiendo una carga negativa (Cl^-) que mantenga la neutralidad $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH}^-)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{Cl}^-$.^{50,53}

Otra gran parte de la capacidad del hormigón para inmovilizar cloruros depende principalmente del contenido de gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H)^{52,54,55}. Durante la hidratación del cemento este gel precipita en forma coloidal presentando una superficie muy elevada sobre la que pueden adsorberse los cloruros⁵⁶. Por tanto, el grado de hidratación alcanzado por el cemento determina la dimensión del C-S-H y, en consecuencia, la cantidad de cloruros adsorbidos.⁴⁹

Liberación de cloruros

La sal de Friedel es inestable en presencia de iones sulfato, ya que estos forman enlaces más fuertes con los aluminatos que los propios cloruros. En consecuencia, los cloruros son desplazados de los productos de hidratación y regresan a la disolución de poro⁴⁹. Por otro lado, los cloruros adsorbidos también pueden ser liberados si se produce la carbonatación del hormigón⁵⁵, pues un descenso de cargas negativas (OH^-) en la disolución de poros sería compensado retornando los Cl^- adsorbidos.^{49,52}

Por tanto, aunque la fijación de cloruros permite retrasar la penetración de estos iones agresivos, como contrapartida se genera una reserva de Cl^- que pueden ser

⁵³ M.R. Jones, D.E. Macphee, J.A. Chudek, G. Hunter, R. Lannegrand, R. Talero and S.N. Scrimgeour, Studies using 27Al MAS NMR of AFm and Aft phases and the formation of Friedel's salt, *Cem. Concr. Res.*, 2003, vol. 33, no. 2, pp. 177–182.

⁵⁴ T. Luping and L. O. Nilsson, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, *Cem. Concr. Res.*, 1993, vol. 23, no. 2, pp. 247–253.

⁵⁵ G.K. Glass, B. Reddy and N.R. Buenfeld, The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, *Corros. Sci.*, 2000, vol. 42, no. 11, pp. 2013–2021.

⁵⁶ M.J. Sánchez, P. Garcés and M. a. Climent, Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento, *Mater. Construcción*, 2006, vol. 56.

potencialmente peligrosos para las armaduras si se producen los cambios oportunos en las condiciones físico-químicas del hormigón.⁵⁵

Desde las pertinentes normativas se limita la cantidad de cloruros en el hormigón fresco. Es difícil fijar un límite por debajo del cual no exista riesgo de despasivación de las armaduras, ya que influyen distintas variables como el tipo y proporción de cemento, la relación a/c, la humedad relativa, etc.⁵⁷. La norma española EHE-08 establece el límite en un 0.4% del peso del cemento para hormigón armado, en un 0.2% para hormigón pretensado^{5,56} y entre un 0.14% y un 0.5% para hormigón endurecido en función de la clase de exposición⁵⁸.

Cloruros libres

Los **cloruros libres** son aquellos que finalmente quedan disueltos en la disolución de poro, y pueden proceder de:³⁹

- ❖ *Liberación de cloruros fijados en los productos de hidratación del cemento.*
- ❖ *Cloruros presentes en el medio exterior que penetran a través del hormigón endurecido por difusión o succión capilar para permanecer mayoritariamente desligados.*^{56,59}

Estos cloruros libres son capaces de despasivar las armaduras e iniciar la corrosión de forma localizada. Algunos trabajos afirman que un ratio Cl^-/OH^- igual a 0.6 es

⁵⁷ M. Fernández-Cánovas. Patología y Terapéutica del Hormigón Armado, 3ª. 1994.

⁵⁸ EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Anejo 9º: Consideraciones adicionales sobre durabilidad. Ministerio de Fomento 2008.

⁵⁹ C. Dehghanian, Study of surface irregularity on corrosion of steel in alkaline media, Cem. Concr. Res., 2003, vol. 33, no. 12, pp. 1963–1966.

suficiente para destruir la capa pasiva)⁶⁰, sin embargo, no existen evidencias experimentales suficientes que delimiten este contenido crítico de forma clara.^{43,61}

Despasivación y corrosión por picadura

La oxidación por picadura es el mecanismo en que los cloruros atacan a las armaduras. Se trata de macropilas de corrosión donde la disolución del metal se encuentra muy localizada (ánodos) y las reacciones de reducción se producen sobre una gran superficie (cátodos). Esta diferencia de superficies ánodo/cátodo se traduce en velocidades de corrosión elevadas que generan en poco tiempo pérdidas de sección críticas en las armaduras (ver Figura 1.8).⁶²



Figura 1.8. Armadura en la que tras limpiar los productos de corrosión adheridos se observa una picadura por ataque de cloruros. Fuente: propia

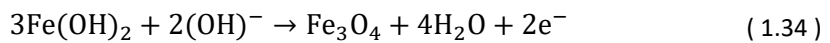
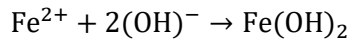
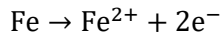
El proceso de formación de las picaduras suele dividirse en: *fase de nucleación*, *fase metaestable* y *fase de crecimiento estable*. La nucleación se produce en aquellas

⁶⁰ D.A. Hausmann. Steel corrosion in concrete--How does it occur? Materials protection, 1967.

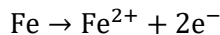
⁶¹ C. Alonso, M. Castellote, and C. Andrade, Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements, Electrochim. Acta, 2002, vol. 47, no. 21, pp. 3469–3481.

⁶² U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, and Ø. Vennesland, Chloride induced reinforcement corrosion: Rate limiting step of early pitting corrosion, Electrochim. Acta, 2011, vol. 56, no. 17, pp. 5877–5889.

zonas del metal donde la capa pasiva muestra alguna heterogeneidad o debilidad⁶³. En estos puntos, los iones OH^- tratan de regenerar la capa de óxido protector (magnetita- Fe_3O_4):



Esta actividad anódica favorece la adsorción de los cloruros sobre estas zonas, los cuales pueden llegar a desplazar a los hidroxilos iniciando así un proceso autocatalítico de corrosión (ver Figura 1.9)⁶⁴. Inicialmente los iones Cl^- reaccionan con los cationes Fe^{2+} , generados en la disolución del metal:⁶⁵



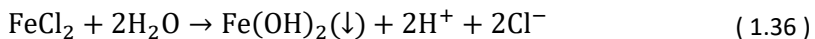
Los complejos solubles FeCl_2 formados difunden más allá de la picadura hasta alcanzar regiones donde el pH es más elevado. En estas condiciones el complejo FeCl_2 se disuelve y se forma el hidróxido de hierro que al ser poco soluble acaba precipitando:^{63,66}

⁶³ ACI-222R-01, Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. Reported by ACI Committee 222, Design, vol. 1, no. Reapproved, 2010, pp. 1–41.

⁶⁴ B. N. Popov, Corrosion of Structural Concrete. 2015.

⁶⁵ C. A. Apostolopoulos, S. Demis, and V. G. Papadakis, Chloride-induced corrosion of steel reinforcement - Mechanical performance and pit depth analysis, Constr. Build. Mater., 2013, vol. 38, pp. 139–146.

⁶⁶ P. Garcés, M.C. Andrade, A. Saez, M.C. Alonso, Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period, Corrosion Science, 2005, Vol. 47, Issue 2, pp. 289-306.



De esta forma, los cloruros se liberan y están nuevamente disponibles para continuar atacando al metal⁶³. Además, en el interior de la picadura se produce un exceso de carga positiva por acumulación de Fe^{2+} , lo que produce una fuerte atracción de más iones Cl^- . Si en su lugar son los iones OH^- quienes penetran al interior de la picadura, se producirá un incremento del pH y una regeneración de la capa pasiva. Además, la capa de óxidos que precipitan sobre la picadura actúa como barrera de difusión, por lo que su rotura o eliminación también supondría la repasivación de la armadura. De hecho, está aceptado que la mayoría de las picaduras nucleadas nunca llegan a estabilizarse realmente.⁶²

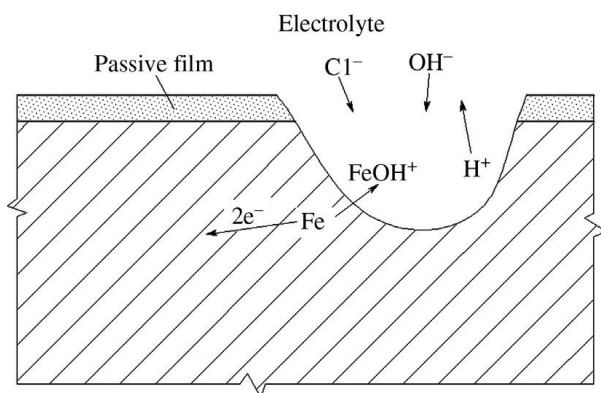
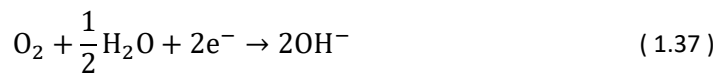
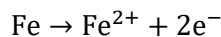


Figura 1.9. Corrosión por picadura del hierro debido al ataque por cloruros.²³

Por tanto, para que la picadura supere esta fase metaestable y pase así a la fase de crecimiento estable, deben mantenerse la agresividad de la disolución interna (pH bajo = analito) y la migración de Cl^- a su interior⁶². Si prosperan las picaduras, los hidróxidos de hierro precipitarán a gran velocidad en zonas muy localizadas de la armadura.

1.2.3. Mecanismos de corrosión de las armaduras

Como ya se explicó en el apartado 1.2.1 de “fundamentos termodinámicos previos”, la corrosión del acero es una reacción electroquímica de tipo redox, pues se produce de forma simultánea la oxidación del hierro metálico y, por norma general, la reducción del oxígeno.



Tal y como muestra la Figura 1.1 del apartado 1.2.1.1, ambas semirreacciones suceden en regiones adyacentes de la armadura que se comportan de forma anódica (oxidación) y catódica (reducción), respectivamente. La propia barra es quien establece la conducción eléctrica (flujo de electrones) y la disolución de poro permite la conducción iónica (movimiento de iones). El tamaño, separación y distribución de las zonas anódicas y catódicas definirá el tipo de *pila de corrosión* predominante (ver Figura 1.10).

Se considera la **micropila** como mecanismo de corrosión cuando las regiones anódicas y catódicas, así como la separación entre ellas, son microscópicas⁶⁷. Por tanto, es difícil distinguirlas con claridad pues, además, se encuentran aleatoriamente distribuidas a lo largo de toda la superficie metálica despasivada (ver Figura 1.10). El resultado es una corrosión de tipo *uniforme* en la zona de

⁶⁷ J. Gulikers, Development of a Galvanic Monitoring Probe to Improve Service Life Prediction of Reinforced Concrete Structures with Respect to Reinforcement Corrosion, *Construction Build. Materials*, 1997, vol. 11, no. 3, pp. 143–148.

armadura afectada, habitual en hormigones carbonatados en ausencia de iones agresivos como el cloruro (ver Figura 1.11).⁶⁸

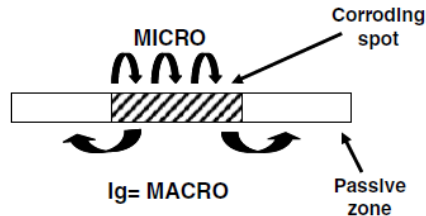


Figura 1.10. Representación de la macrocelda formada entre zonas activas, donde predomina un proceso de microcelda, y las zonas pasivas.⁶⁸



Figura 1.11. Armadura que presenta una zona de corrosión uniforme y otra zona no corroída. Fuente: propia

Cuando se produce corrosión por picadura (inducida por cloruros) la oxidación del metal se encuentra fuertemente localizada, por lo que es posible diferenciar las zonas anódicas (picaduras) de las zonas catódicas (superficie no corroída). De

⁶⁸ C. Andrade, P. Garcés, and I. Martínez, Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 10, pp. 2959–2964.

hecho, algunos autores utilizan el término **macropila** para diferenciar la corrosión por picaduras del mecanismo de micropila⁶⁷. Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 1.12, la picadura no es un ánodo ideal, pues en su interior se genera un efecto de micropila añadido⁶⁹ que solo puede obviarse si la superficie del ánodo es muy pequeña respecto a la del cátodo o si no existe suficiente oxígeno en la disolución interna (imprescindible en la reacción catódica).⁶⁸

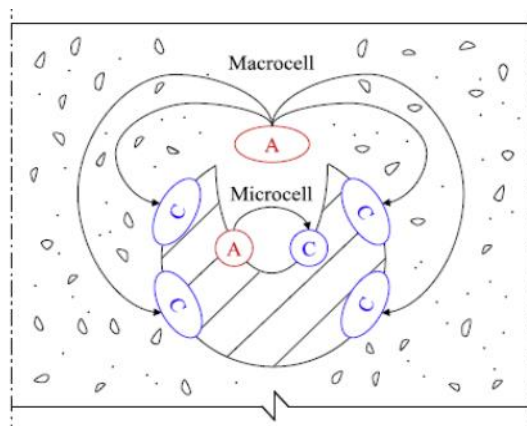


Figura 1.12. Esquema de una microcelda dentro de una picadura (macrocela).⁶⁹

Conforme el proceso de corrosión avanza las picaduras son cada vez más profundas, interconectándose unas con otras. En consecuencia, se genera una densa red de pequeñas macroceldas de corrosión que colma toda la zona de armadura despasivada. El resultado es una corrosión aparentemente uniforme en la superficie afectada, por lo que, desde un punto de vista macroscópico, no sería razonable tratar este tipo de ataque como macrocelda de corrosión.⁷⁰

⁶⁹ C. Cao and M. M. S. Cheung, Non-uniform rust expansion for chloride-induced pitting corrosion in RC structures, *Constr. Build. Mater.*, 2014, vol. 51, pp. 75–81.

⁷⁰ Y. S. Ji, W. Zhao, M. Zhou, H. R. Ma, and P. Zeng, Corrosion current distribution of macrocell and microcell of steel bar in concrete exposed to chloride environments, *Constr. Build. Mater.*, 2013, vol. 47, pp. 104–110.

Sí deben tratarse de forma inequívoca como **macropilas** aquellos casos en los que zonas activas (ánodos) y pasivas (catódos) de armadura son claramente diferenciables por su disposición y envergadura en una estructura de hormigón (ver Figura 1.10)^{71,72}. Aquí las causas habituales que originan macropilas de corrosión:⁷³

❖ *En estructuras aireadas:*

- I. Entre armaduras superficiales que ya han sido despasivadas por carbonatación o penetración de cloruros (macroánodo) y armaduras en zonas no expuestas o aquellas cuyo recubrimiento es mayor y/o de mejor calidad y por tanto aún están protegidas (macrocatodo) (ver Figura 1.13).
- II. En armaduras protegidas frente a la corrosión con imprimación de pintura epoxi. Caso de producirse carbonatación o contaminación por cloruros se formarán macropilas entre zonas donde la barra queda descubierta por un defecto o heterogeneidad en la capa de recubrimiento (ánodo) y el resto de armado adecuadamente protegido (macrocatodo).
- III. Consecuencia de una reparación mal planificada. Es habitual reponer el hormigón en aquellas partes de una estructura donde se detecta corrosión inducida por carbonatación y/o cloruros. De este modo se reduce la actividad anódica del armado en estas

⁷¹ C. Andrade, A. Macías, S. Feliu, M. L. Escudero, and J. A. González, Quantitative measurement of the corrosion rate using a small counter electrode in the boundary of passive and corroded zones of a long concrete beam, *Corros. Rates Steel Concr. ASTM Spec. Tech. Publ.*, 1990, 1065, no. 1065, pp. 134–142.

⁷² C. Andrade, I. R. Maribona, S. Feliu, J. A. González, and S. Feliu, The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements, *Corros. Sci.*, 1992, vol. 33, no. 2, pp. 237–249.

⁷³ L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri and R.B. Polder, *Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair. Chapter 8: Macrocells.* John Wiley & Sons, 2013.

zonas. Sin embargo, las regiones que antes conformaban el cátodo de la macropila quedan ahora desprotegidas al no recibir suficientes electrones. Como respuesta, aparecen nuevos ánodos en zonas donde no se repuso el hormigón pese a encontrarse carbonatado y/o contaminado por cloruros. Por tanto, la macropila de corrosión continuará oxidando otras partes de la estructura no tenidas en cuenta en la reparación.

❖ *En estructuras enterradas o sumergidas:*

- I. Por aireación diferencial entre distintas partes de estructuras enterradas y/o sumergidas. Como se observa en la Figura 1.13, las zonas más aireadas de la estructura actúan como cátodo, pues el oxígeno accede fácilmente hasta la armadura y consigue reducirse. La oxidación del metal se produce en aquellas partes de la estructura donde al oxígeno le cuesta mucho penetrar (terreno compacto y húmedo).⁷⁴

Indicar que el oxígeno accede más fácilmente bajo ciertas condiciones (humedad, porosidad, elevada compacidad del terreno y/o el hormigón).

❖ *Contacto con otros metales*

De igual modo que en las picaduras, no existen ánodos y cátodos ideales en este tipo de macroceldas, pues se trata básicamente de zonas de armado que presentan distinto grado de actividad anódica en sus respectivas redes de micropilas⁷³. Cuando ambas partes entran en contacto (a través de la armadura y el hormigón), los procesos anódicos se concentran en la parte activa y los catódicos en la zona de

⁷⁴ J. A. González and J. M. Miranda, Consideraciones sobre los posibles mecanismos de corrosión de las estructuras de hormigón armado y sobre los factores que controlan su cinética., Rev. Metal., 2004, vol. 40, no. 2, pp. 89–100.

armadura pasiva. La resistencia eléctrica del hormigón condicionará en gran medida el paso de corriente de corrosión a través de la macropila formada, y por tanto si el mecanismo de corrosión dominante en la estructura es el de macropila o el de micropila.

El mayor factor condicionante de la intensidad de macropila es la relación de superficies cátodo/ánodo, pues cuanto mayor sea la zona catódica mayor demanda habrá de electrones en la zona anódica.

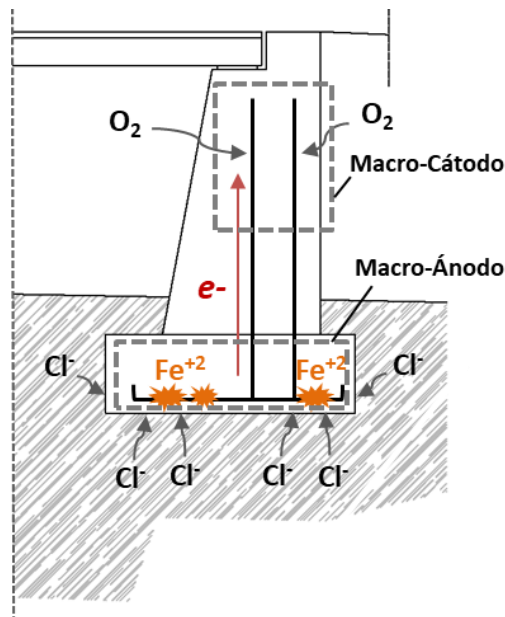


Figura 1.13. Ejemplo de formación de macrocelda en la pila de un puente, cuya zona enterrada se comporta como un macroánodo debido a la presencia de cloruros y la zona aireada conforma el macrocátodo debido a la facilidad de acceso del oxígeno. Fuente: propia

1.2.4. Productos de corrosión y sus consecuencias

Para satisfacer la demanda de electrones necesarios para la reducción del oxígeno disponible, el hierro metálico, Fe^0 , inicialmente se oxida a Fe^{2+} . Si la reacción catódica persiste, Fe^{2+} tiende a oxidarse a Fe^{3+} . Por tanto, el tipo de óxido/hidróxido

resultante depende principalmente del grado de humedad y de la disponibilidad de O_2 , tal y como se observa en el esquema de la Figura 1.14.⁷⁵

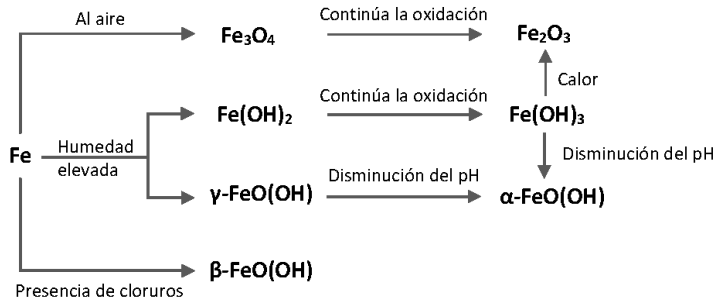


Figura 1.14. Esquema de los posibles óxidos que pueden derivar de la oxidación de hierro (Fe).²³

Los productos de corrosión del hierro son una amalgama de distintos tipos de estos óxidos/hidróxidos que precipitan y se acumulan en los poros y cavidades adyacentes a la interfase acero-hormigón⁶⁹. Es complicado determinar con precisión la cantidad y el tipo de óxidos/hidróxidos presentes en las armaduras embebidas afectadas por corrosión, pues la mayoría de ellos se transforman rápidamente al ser expuestos al aire.⁴³ Algunos autores han identificado principalmente magnetita (Fe_3O_4), geotita (α - $FeOOH$), lepidocrocita (γ - $FeOOH$), maghemita (γ - Fe_2O_3) o akaganéite (β - $FeOOH$), los cuales poseen un volumen específico entre 2.2 y 3.3 veces superior al del metal original.⁷⁶

1.2.4.1. Efectos sobre el hormigón

Los procesos expansivos que genera la formación de productos de corrosión ocasionan tensiones internas que provocan fisuras e incluso el desprendimiento de

⁷⁵ J.G. Castaño, and C. Arroyave. La funcionalidad de los óxidos de hierro. Revista de metalurgia 34.3, 1998, pp. 274-280.

⁷⁶ C. M. Hansson, An introduction to corrosion of engineering materials, Corros. Steel Concr. Struct., 2016, vol. 1, pp. 3-18.

la capa de recubrimiento de las armaduras (ver Figura 1.15)⁶³. En consecuencia, los óxidos/hidróxidos ya formados entran en contacto directo con el oxígeno y humedad ambiental para transformarse en herrumbre: un gel rojizo-amarronado formado por óxidos hidratados como el $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cuyo volumen específico es de hasta 6 veces superior al del hierro primario.⁴³



Figura 1.15. Pilar de hormigón armado donde la corrosión de las armaduras ha provocado el desprendimiento de parte de la capa de recubrimiento. Fuente: propia

No todos los productos de corrosión son responsables de este fenómeno expansivo, pues algunos de ellos simplemente van llenando la red porosa del hormigón junto a la armadura, pudiendo incluso migrar a través de la matriz cementante². Caso de alcanzar la superficie externa, reaccionarían rápidamente con el oxígeno y humedad presentes en la atmósfera para formar la ya descrita herrumbre, la cual habitualmente se manifiesta en forma de manchas marrones-anaranjadas.⁷⁶

1.2.4.2. Efectos sobre las armaduras

Además de alterar estéticamente la estructura afectada, la fisuración y desprendimiento de la capa de recubrimiento de hormigón supone facilitar el acceso a los agentes agresivos hasta las armaduras. Así mismo, se produce en la armadura una reducción de la sección resistente (ver Figura 1.16) que depende principalmente del tiempo transcurrido desde el inicio del periodo de propagación (despasivación de la armadura) (ver Figura 1.7), de la velocidad de corrosión promedio y del tipo de mecanismo de corrosión predominante (corrosión homogénea o localizada) (ver Figura 1.17).⁷⁷



Figura 1.16. Armadura con una gran pérdida de sección consecuencia de la corrosión.⁷⁸

En la Figura 1.18 se representa la pérdida de la sección, en tanto por ciento, de dos barras de 20 y 6 mm de diámetro en función del periodo de tiempo transcurrido desde el inicio del periodo de propagación, para una velocidad de corrosión elevada

⁷⁷ CONTECVECT. A validates User's Manual for assessing the residual service life of concrete structures. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. 2001.

⁷⁸ E. Martínez, (junio de 2014). Cómo reparar una estructura deteriorada por corrosión. (Blog Hidrodemolición). <http://blog.hidrodemolicion.com/2014/06/como-reparar-una-estructura-deteriorada.html>. [09/03/2018].

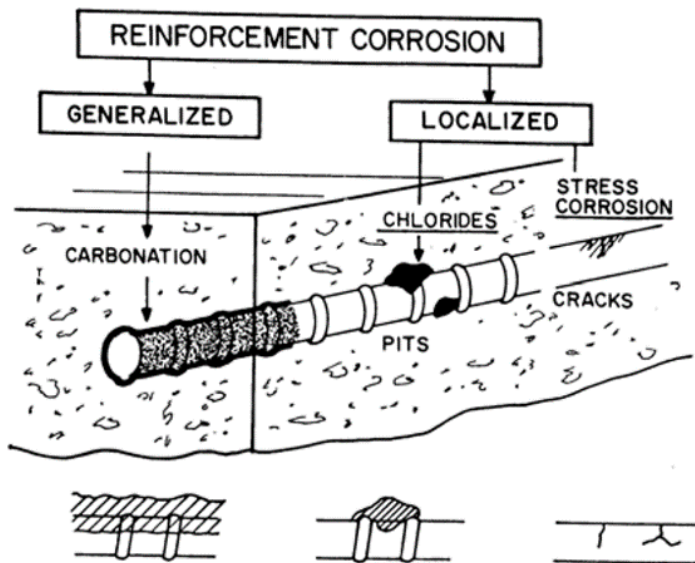


Figura 1.17. Principales mecanismos de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón.⁷⁷

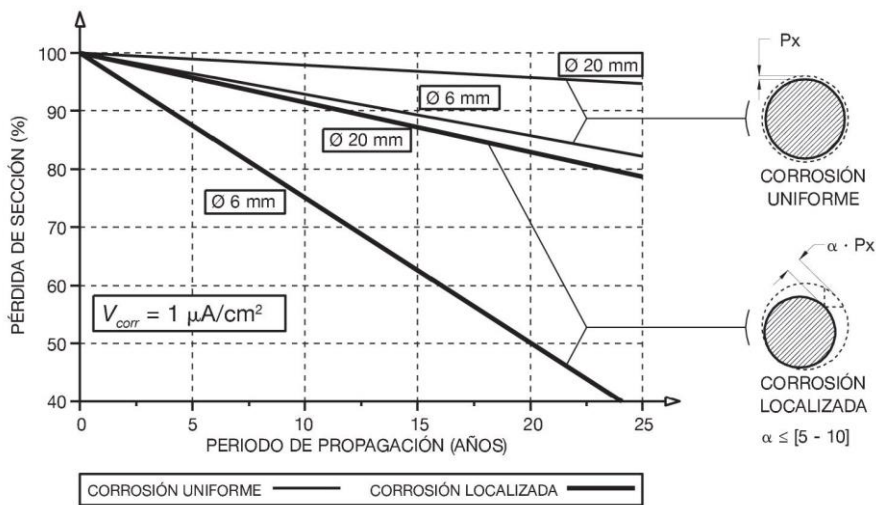


Figura 1.18. Diagrama de pérdida de sección de la armadura en función del tiempo.⁷⁹

($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \equiv 0.0116 \text{ mm}/\text{año}$)⁷⁹. Como se observa, si la corrosión se produce por picadura, la pérdida de sección, y por tanto la merma en la capacidad mecánica, puede llegar a ser realmente crítica en tan solo 20-25 años, especialmente en barras de pequeño diámetro. Además, el propio proceso de corrosión genera una acidificación local que favorece la fragilización por hidrógeno del acero. Esta pérdida de ductilidad incrementa considerablemente el riesgo de fallo de las armaduras.^{2,79}

1.2.4.3. Efecto sobre el sistema hormigón-acero

La aparición de productos de corrosión afecta a la adherencia entre las armaduras y el hormigón, de hecho, esta puede incluso verse favorecida con niveles de corrosión bajos. Sin embargo, estados avanzados de corrosión suponen una reducción de la altura de corruga, lo cual, sumado a la fisuración y desprendimiento del hormigón ya descritos, provoca una disminución drástica de la adherencia del sistema². Este aspecto es más crítico que la pérdida de sección de las armaduras.

En la práctica, existen pocos casos donde se produzcan fallos estructurales a causa de sobrecargas no consideradas en la fase de diseño. Sin embargo, sí existe un gran número de estructuras que han fallado de forma prematura como consecuencia de la corrosión de las armaduras.⁴

1.3. MÉTODOS DE MEDIDA DE LA CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO

Existe la posibilidad de implementar técnicas para **evaluar** el estado del recubrimiento de hormigón y así determinar si sus propiedades físico-químicas suponen un riesgo para la corrosión de las armaduras.

⁷⁹ J. Rodríguez, C. Andrade, D. Izquierdo and P. Tanner. El Eurocódigo 2 y la evaluación de estructuras de hormigón armado con armaduras corroídas. Hormigón y acero 272, 2014, pp. 123-132.

Por otro lado, existen técnicas que evalúan directamente el estado de las barras de refuerzo embebidas. Gracias al estudio de la *Termodinámica* de la corrosión se han desarrollado métodos para predecir el grado de espontaneidad de la reacción bajo unas condiciones específicas. Sin embargo, para determinar la velocidad a la que sucede dicha reacción deben emplearse las conocidas técnicas electroquímicas de polarización que aportan información acerca de la *Cinética* del proceso de corrosión.

1.3.1. Estado del recubrimiento de hormigón

1.3.1.1. Inspección visual

Por ser instantánea, no destructiva y no precisar instrumentación específica, la inspección visual es, para los técnicos especialistas, la forma más sencilla para evaluar la corrosión. Sin embargo, las armaduras al estar embebidas en hormigón no están visualmente accesibles, por lo que solamente se detecta la corrosión cuando se manifiestan los primeros síntomas externos en el hormigón (fisuras, grietas, desconchados), es decir, cuando el grado de deterioro y el coste de la reparación son probablemente demasiado elevados.⁸⁰

1.3.1.2. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$) de un material describe su capacidad para transportar carga. La resistencia eléctrica R (Ω) puede expresarse como el cociente entre la diferencia de potencial aplicada (V) entre los extremos del material conductor y la intensidad de corriente resultante (I).

$$R = \frac{V}{I} \quad (1.38)$$

⁸⁰ J. Slater, Corrosion of reinforcing steel in concrete: magnitude of the problem. *Materials Performance*. Jun. 1979, pp. 34-37.

Al multiplicar R por la constante de geometría *superficie conductor / longitud conductor*, (S_c / l), se obtiene la resistividad ρ :

$$\rho = R \cdot \frac{S_c}{l} \quad (1.39)$$

Para que la corrosión de las armaduras embebidas tenga lugar debe generarse la *pila redox* descrita en el apartado 1.2.1.1 Reacción Redox. El transporte iónico que se produce entre ánodo y cátodo es uno de los factores de control de la cinética global del proceso⁸¹. De este modo, la resistividad de un hormigón está relacionada con su capacidad para permitir el movimiento iónico, y por tanto, del tamaño y el grado de interconexión de las cavidades que conforman la red porosa del hormigón (función de la relación a/c empleada), y del grado de saturación entre otros factores.⁸²

Algunos trabajos han demostrado que existe una relación inversamente proporcional entre la resistividad del hormigón y la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas una vez estas han quedado despasivadas⁸². Sin embargo, tal y como se observa en la Tabla 1.3, parece no haber un consenso claro acerca de los umbrales asociados a los distintos grados de riesgo de corrosión^{82,86}. Es posible realizar mapeos de resistividad, pero esto solo permitirá identificar zonas potencialmente en riesgo de sufrir corrosión, sin poder determinar si la armadura realmente está en estado activo o pasivo⁸¹. Para obtener una información más útil acerca del estado de las armaduras es necesario implementar otros métodos de tipo cualitativo como la medida del potencial de corrosión o técnicas cuantitativas entre las que se encuentran los métodos de polarización electroquímica.⁸¹

⁸¹ R. B. Polder, Test methods for on-site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation, Constr. Build. Mater., 2001, vol. 15, no. 2–3, pp. 125–131.

⁸² K. Hornbostel, C. K. Larsen, and M. R. Geiker, Relationship between concrete resistivity and corrosion rate - A literature review, Cem. Concr. Compos., 2013, vol. 39, pp. 60–72.

Tabla 1.3. Criterio para determinar el riesgo de corrosión de las armaduras en función de la resistividad del hormigón.⁸²

Referencia	Riesgo de corrosión en función de la resistividad ($\Omega\cdot m$)			Mecanismo de corrosión
	Alto	Moderado	Bajo	
83	< 50	50-120	> 120	Cloruros
84	< 65	65-85	> 85	
85	< 70	70-300	> 300-400	
86	< 100	100-300	> 300	
87	< 200	200-1000	> 1000	
88	< 50	Bajo discusión	100-730	
89	< 100	100-1000	> 1000-2000	
81	< 100	100-1000	--	General
90	< 50	50-200	> 200	
91	< 80	80-120	> 120	

⁸³ P.G. Cavalier and P.R. Vassie. Investigation and repair of reinforcement corrosion in a bridge deck. PI Civil Eng Pt 1. 1981;70(Aug):461–80.

⁸⁴ BB. Hope, AKC. Ip and DG. Manning. Corrosion and electrical-impedance in concrete. Cem Concr Res 1985;15(3):525–34.

⁸⁵ W. López and J.A. González. Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement. Cem Concr Res 1993; 23:368–76.

⁸⁶ W. Morris, A. Vico, M. Vázquez and S.R. de Sánchez. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. Corros Sci 2002;44(1):81–99.

⁸⁷ J.A. González, J.M. Miranda and S. Feliu. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. Corros Sci 2004;46(10):2467–85.

⁸⁸ W. Elkey, E.J. Sellevold. Electrical resistivity of concrete. Publication No. 80. Oslo: Norwegian Road Research Laboratory; 1995.

⁸⁹ C. Andrade and C. Alonso. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. Constr Build Mater 1996;10(5):315–28.

⁹⁰ J. Broomfield and S. Millard. Measuring concrete resistivity to assess corrosion rates. Concrete; 2002 [Current Practice Sheet No. 128:37-9].

⁹¹ K.M. Smith, A.J. Schokker and P.J. Tikalsky. Performance of supplementary cementitious materials in concrete resistivity and corrosion monitoring evaluations. ACI Mater J 2004;101(5):385–90.

Método directo

Es posible medir la resistividad de la capa de recubrimiento de las armaduras de una estructura de forma no destructiva colocando únicamente dos electrodos sobre la superficie del hormigón. Sin embargo, el tamaño y forma de los electrodos (habitualmente planchas de acero inoxidable) influye considerablemente en la distribución de las líneas del campo eléctrico, lo que lo convierte en un método poco recomendable para medidas in situ⁸¹. En cambio, sí es factible implementar este método en probetas de hormigón siguiendo las indicaciones de la norma UNE 83988-1.⁹²

Método Wenner o de cuatro puntas

Este es el método más utilizado para medir la resistividad in situ. Para ello deben utilizarse cuatro electrodos en forma de punta y alineados sobre la superficie de hormigón. Como se muestra en la Figura 1.19, se induce el paso de corriente (I) entre los dos electrodos extremos y se mide la diferencia de potencial (V) entre los centrales. Teniendo en cuenta que se encuentran separados entre sí a una distancia “a”, la resistividad se calcula según la siguiente ecuación:

$$\rho = 2\pi \cdot a \cdot \Delta V / I \quad (1.40)$$

Por lo general en este tipo de medidas se aplica una señal sinusoidal de corriente alterna con una frecuencia de entre 50 y 1000 Hz.⁸¹

La norma UNE 83988-2:2014 establece las directrices para calcular la resistividad en probetas de hormigón endurecido mediante este método.⁹³

⁹² UNE 83988-1:2008, Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método directo (método de referencia), Aenor, 2008.

⁹³ UNE 83988-2:2014, Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner, Aenor, 2014.

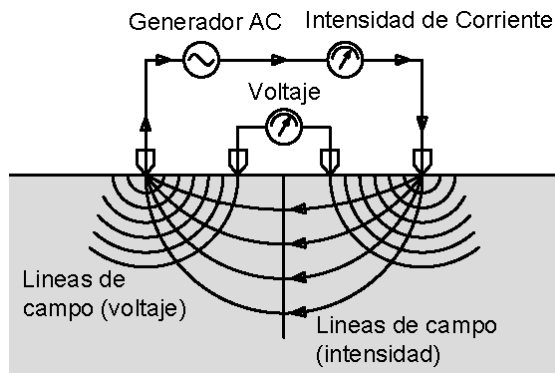


Figura 1.19. Esquema de la medida de la resistividad in situ mediante el método de Wenner. Fuente: propia

Métodos alternativos

Investigadores de la Universidad Politécnica de Valencia, entre los que se encuentra el autor de esta tesis, han propuesto dos métodos alternativos para determinar la resistividad eléctrica en elementos de hormigón⁹⁴. En la práctica, las medidas de resistividad in situ se realizan empleando electrodos metálicos de menor sección que la pieza a evaluar. En estos casos deben emplearse ecuaciones alternativas a la ecuación 1.39 para el cálculo de la resistividad real de la pieza de hormigón.⁹⁵

El primero de los métodos se basa en hallar la pendiente de la recta de regresión de los valores de *resistencia eléctrica–distancia* obtenidos empleando una pareja de electrodos iguales alineados y colocados a distinta separación entre sí (ver Figura 1.20). La resistividad se calcula como el producto de la resistencia real obtenida (pendiente de la recta) por la sección de la probeta de hormigón (S_c):

⁹⁴ J.M. Gandía-Romero, J.E. Ramón, R. Bataller, D.G. Palaci, M. Valcuende, and J. Soto, Influence of the area and distance between electrodes on resistivity measurements of concrete, *Mater. Struct.*, 2017, vol. 50, no. 1, p. 71.

⁹⁵ R. Bataller, J.M. Gandía-Romero, E. García-Breijo, M. Alcañiz-Fillol and J. Soto. A study of the importance of the cell geometry in non-Faradaic systems. A new definition of the cell constant for conductivity measurement. *Electrochimica Acta*, 153 (20), 2015, pp. 263-272.

$$\rho = \text{pendiente} * S_C \quad (1.41)$$

En el segundo método debe hallarse la resistividad utilizando dos o más parejas de electrodos con distinta área colocados a distancia fija. La ordenada en el origen de

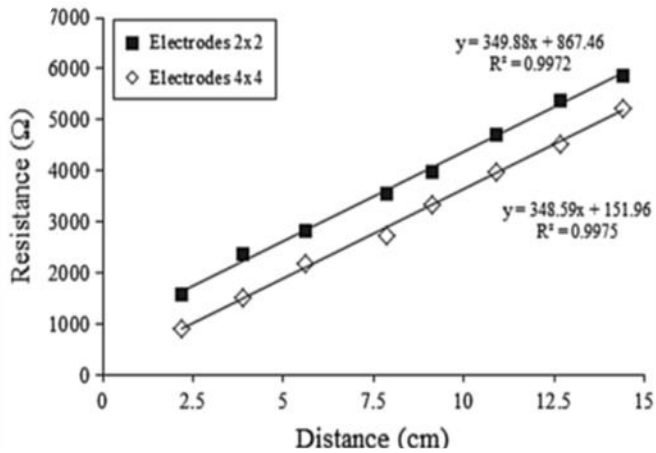


Figura 1.20. Variación de la resistencia eléctrica en función de la distancia entre una pareja de electrodos.⁹⁴

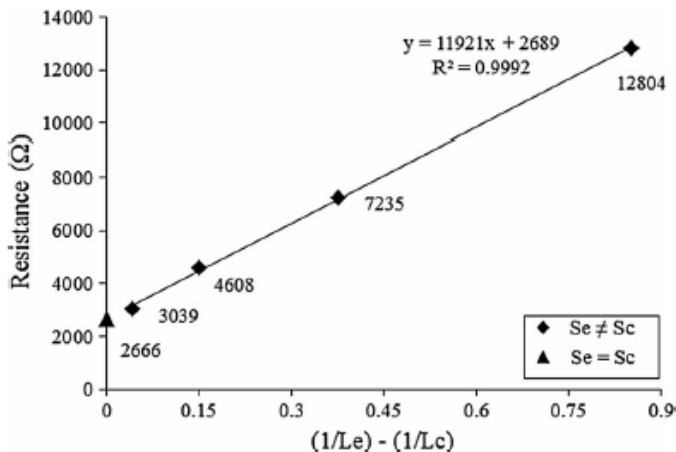


Figura 1.21. Variación de la Resistencia en función del área de la pareja de electrodos utilizada en una pieza prismática de hormigón.⁹⁴

la recta de regresión de la *resistencia eléctrica vs la relación de lados (1/Le) - (1/Lc)* coincide con la resistencia real de la pieza de hormigón (Le: longitud lado del electrodo; Lc: longitud lado de la probeta) (ver Figura 1.21). La resistividad real de la pieza de hormigón se obtiene aplicando directamente la ecuación 1.39.

1.3.2. Estado de las armaduras embebidas

Sin duda, las técnicas más efectivas son aquellas que permiten conocer directamente el estado de las armaduras embebidas. El método gravimétrico se ha empleado tradicionalmente para cuantificar la corrosión de distintos metales y aleaciones. Se trata de determinar la pérdida de peso sufrida por corrosión (Δm) durante un determinado periodo de tiempo (t), lo cual implica extraer tantas muestras como medidas se deseen realizar, por lo que trata de un método lento y destructivo⁸⁹. Además, cuando las pérdidas de masa son pequeñas, el propio procedimiento de limpieza para eliminar los óxidos genera una gran imprecisión en la medida⁹⁶. Por todos estos motivos, este método empezó a ser remplazado en los años 70 por las técnicas electroquímicas de mayor fiabilidad, precisión y rapidez. Actualmente, el método gravimétrico se utiliza como técnica de referencia a la hora de contrastar los resultados obtenidos con técnicas innovadoras.⁸⁹

A continuación, se realiza una revisión de los métodos electroquímicos más empleados actualmente para evaluar la corrosión del acero embebido en estructuras de hormigón. Principalmente se puede diferenciar entre técnicas de tipo cualitativo y cuantitativo, siendo, obviamente, estas últimas las que mayor información aportan acerca del proceso de corrosión.

⁹⁶ P. Rodriguez, E. Ramirez, and J. Gonzalez, Methods for studying corrosion in reinforced concrete, Mag. Concr. Res., 1994, vol. 46, no. 167, pp. 81–90.

1.3.2.1. Medida del potencial de corrosión

En los fundamentos termodinámicos previos de la primera parte de este trabajo ya se introdujo el concepto del potencial de corrosión (E_{CORR}). Se trata de un potencial *mixto* o de equilibrio al que, según la teoría de Wagner y Traud³⁰, las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar sobre la barra de acero suceden a igual velocidad.

La medida del E_{CORR} es el método electroquímico más utilizado para evaluar el estado de las armaduras por su simplicidad y rapidez. Esta técnica fue introducida hacia 1950 por Richard F. Stratfull en Norte América^{97,98,99} y por el *Danish Corrosion Center* en Europa¹⁰⁰. Actualmente, las normas ASTM-C876¹⁰¹ y UNE 112083:2010¹⁰² establecen los criterios de uso de esta técnica e interpretación de resultados. Básicamente se trata de medir la diferencia de potencial eléctrico (ΔE) entre la armadura y un electrodo de referencia estándar que se coloca sobre la superficie de hormigón (ver Figura 1.22).

La Tabla 1.4 recoge el criterio que las normas ASTM y UNE citadas establecen para asignar el riesgo de corrosión de la armadura en función del E_{CORR} medido frente al

⁹⁷ R.F. Stratfull. The corrosion of steel in a reinforced concrete bridge. *Corrosion* 13, 1954, pp. 173-178.

⁹⁸ R.F. Stratfull. Laboratory Corrosion Test of Steel in Concrete. Sacramento, California, California division of highways, State of California, 1968.

⁹⁹ R.F. Stratfull. Half-Cell Potential and the Corrosion of Steel in Concrete. Sacramento, California, California division of highways, State of California, 1972.

¹⁰⁰ F. Gronvold, H. Arup. Localization of corroding reinforcement by electrochemical potential surveys. In: RILEM Symposium on Quality Control of Concrete Structures, Sweden, 1979.

¹⁰¹ ASTM C876-09: Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, 2009, 03.02, pp. 446-451.

¹⁰² UNE 112083-2010, Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado, Aenor, 2010.

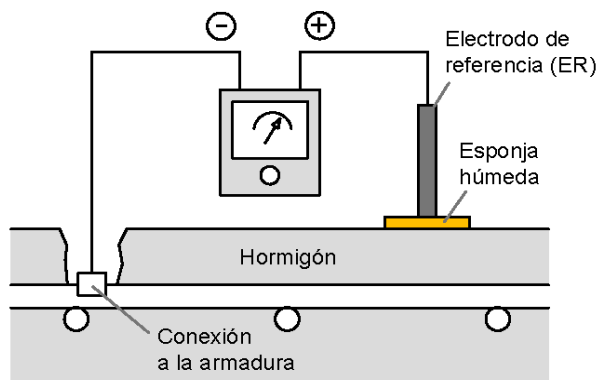


Figura 1.22. Esquema de la medida del E_{CORR} de armaduras embebidas. Fuente: propia

electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$), habitualmente empleado en medidas in situ. Es habitual presentar las medidas de E_{CORR} en forma de mapa de isolíneas en intervalos de 50 mV (ver Figura 1.23) para así identificar las zonas con mayor riesgo de corrosión en la estructura. Este método debe complementarse con otros ensayos adicionales¹⁰³, ya que únicamente aporta información cualitativa acerca del proceso de corrosión, tal y como se deduce de los fundamentos termodinámicos previos.

Tabla 1.4. Valores límite de referencia del potencial de corrosión para determinar el riesgo de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón.^{101,102}

Riesgo de corrosión	E_{CORR} (mV) vs $Cu/CuSO_4$
Alto (90 %)	< -350
Moderado (50 %)	-200 / -350
Bajo (10 %)	> -200

¹⁰³ K. Videm, Corrosion of reinforcement in concrete. Monitoring, prevention and rehabilitation. Chapter 10. EFC no. 25. London, 1998, pp. 104–121.

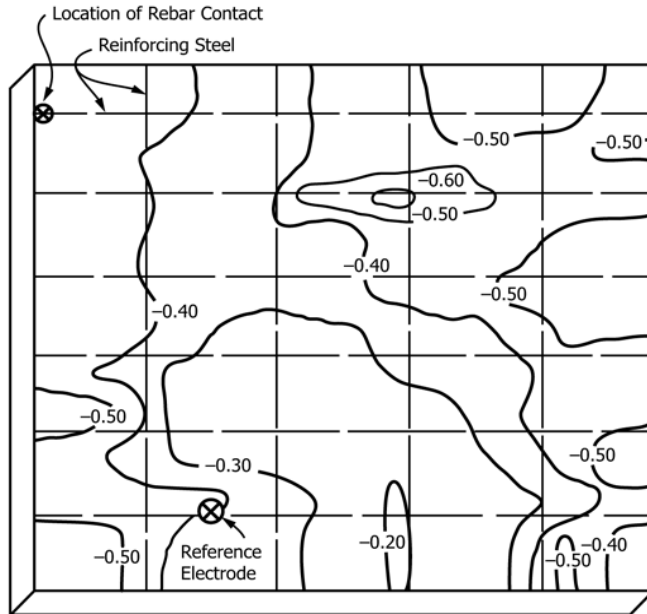


Figura 1.23. Ejemplo de mapeo de potencial de corrosión en una estructura con aislóneas en intervalos de 100 mV.¹⁰¹

1.3.2.2. Determinación de la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas

Técnicas como la determinación de la resistividad del hormigón y la medida del potencial de corrosión están limitadas por su carácter cualitativo, pues únicamente determinan la probabilidad de que las armaduras embebidas en cierta zona se estén corroyendo o no. Gracias al desarrollo de las técnicas de polarización es posible estudiar la cinética de la corrosión, es decir, permiten cuantificarla⁸⁹. Ya en 1949, Pourbaix llevó a cabo ciertos ensayos de polarización sobre barras sumergidas en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁴. Poco después, hacia 1959,

¹⁰⁴ M. Pourbaix. Lectures on Electrochemical Corrosion, Plenum Press, New York, 1973.

Kaesche¹⁰⁵ y Bäümel y Engell¹⁰⁶ realizaron experimentos similares en muestras de mortero. Sin embargo, la implementación de las técnicas de medida que hoy se conocen, como la resistencia a la polarización y la espectroscopía de impedancia, no se produjo hasta las décadas de los setenta y los ochenta.⁸⁹

A diferencia de la medida del potencial de corrosión (E_{CORR}), este tipo de técnicas registran la respuesta electroquímica del sistema al aplicarle una perturbación que lo desplace de la situación de equilibrio. Para realizar tal labor, la celda de medida básica debe incluir al menos los siguientes elementos (ver Figura 1.24):¹⁰⁷

- ❖ **Electrodo de trabajo (ET)**, cuyo estado se pretende averiguar, en este caso se corresponde con la armadura embebida.
- ❖ **Electrodo de referencia (ER)**, cuyo potencial electroquímico es conocido e invariable. Se utiliza para controlar el potencial del ET.
- ❖ **Electrodo auxiliar o Contraelectrodo (CE)**, el cual debe permitir el paso de corriente (material conductor) y su potencial electroquímico debe permanecer invariable durante la medida. Para satisfacer estos condicionantes, se emplean electrodos metálicos con una elevada resistencia a la corrosión (como el acero inoxidable o el grafito) y con una superficie considerablemente mayor respecto a la del ET.
- ❖ **Electrolito**, en este caso la disolución de poro del hormigón en el que se encuentra embebido el ET, que además impone las condiciones electroquímicas. Además, para poder aplicar las distintas técnicas de medida, el hormigón debe permitir el flujo de corriente entre los electrodos

¹⁰⁵ H. Kaesche. Testing corrosion danger of steel reinforcement due to admixtures in concrete. Zement-Ku/k-Gips. 1973, (7), p. 289.

¹⁰⁶ A. Bäümel. The effect of additives on the corrosion behaviour of steel in concrete. Zement-Kalk-Gips, 1959 (7), p. 294

¹⁰⁷ W.J. McCarter and Ø. Vennesland, Sensor systems for use in reinforced concrete structures, Constr. Build. Mater., 2004, vol. 18, no. 6, pp. 351–358.

de la celda. La resistencia del hormigón al paso de corriente depende principalmente de la configuración y el grado de saturación de su red porosa, así como de la capacidad de movimiento de los iones disueltos en el seno de la disolución de poro.

- ❖ **Equipo de medida**, encargado de aplicar de forma controlada la señal eléctrica que perturbe el sistema de electrodos y de registrar la señal eléctrica respuesta. Habitualmente se emplea un potenciostato /galvanostato.

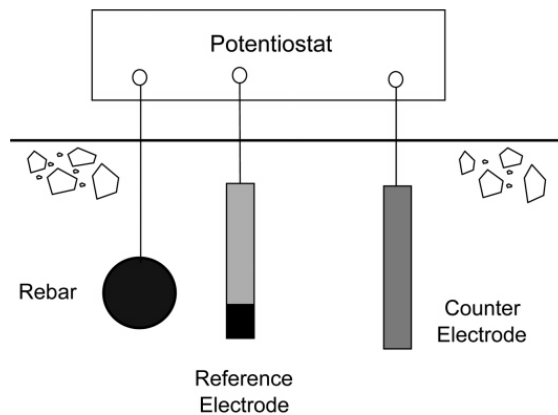


Figura 1.24. Esquema de la celda empleada para la medida de la velocidad de corrosión de las armaduras.¹⁰⁷

Si se realiza un montaje superficial de la celda, debe asegurarse un buen contacto eléctrico entre los electrodos (ER y CE) y el hormigón en que el quedan apoyados. Además, bien estén embebidos o bien colocados superficialmente, es conveniente que los electrodos estén emplazados lo más cerca posible entre sí. De no ser así, la resistencia eléctrica del hormigón que los separa será demasiado elevada, lo que generará una caída de potencial considerable entre los electrodos (conocida como

caída óhmica)¹⁰⁸. Si este fenómeno no es convenientemente compensado, la señal eléctrica registrada al aplicar la técnica de medida puede ser interpretada de forma errónea, avocando así al técnico hacia conclusiones erróneas.¹⁰⁹

Dependiendo del tipo de polarización aplicada se registra la intensidad (ΔI) o el potencial (ΔE) resultante, habitualmente representados frente al parámetro bajo control (E o I). A estas curvas ΔE - ΔI se les conoce como curvas de polarización⁴³. Caso de aplicar la excitación en forma de pulso potencioestático o galvanostático, la respuesta se registra en función del parámetro tiempo (t)^{96,110}. Del análisis de este tipo de curvas se obtiene la densidad de corrosión (i_{CORR}) del ET normalmente referida en $\mu A/cm^2$, a partir de la cual es posible calcular la velocidad de corrosión (V_{CORR}) que representa la pérdida de volumen por unidad de superficie metálica y unidad de tiempo. La norma ASTM G102 recoge la ecuación que permite obtener V_{CORR} expresado en $\mu m \cdot año^{-1}$.¹¹¹

$$V_{CORR}(\mu m \cdot año^{-1}) = 3.27 \cdot \frac{i_{CORR}(\mu A \cdot cm^{-2}) \cdot M}{\rho \cdot n} \quad (1.42)$$

donde M es la masa atómica del metal en g/mol, ρ su densidad en g/cm³ y n el número de electrones que participan en la reacción (2 en el caso del hierro).

La Tabla 1.5 recoge los valores típicos para estos dos parámetros en función del grado de corrosión de la armadura.¹⁰⁷

¹⁰⁸ D.A. Jones. Measurement and Prevention of Corrosion by Electrochemical Methods. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 11.1 1972, pp. 12-23.

¹⁰⁹ S. Ahmad. Effect of Ohmic Drop on Accuracy of Reinforcement Corrosion Rate Measured Using Different Setups. Journal of Testing and Evaluation 42.4, 2014, pp. 872-880.

¹¹⁰ J. R. Scully, Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, Corrosion, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199-218.

¹¹¹ ASTM G102-89(2015)e1, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken, PA, 2015.

Tabla 1.5. Valores de densidad de corrosión (i_{CORR}) y velocidad de corrosión de las armaduras (v_{CORR}) en función del nivel de corrosión de las armaduras.¹⁰⁷

Nivel de corrosión	i_{CORR} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)	v_{CORR} ($\mu m \cdot año^{-1}$)
Alto	> 1.0	> 11.60
Moderado	0.5 - 1.0	5.80 - 11.60
Bajo	0.1 - 0.5	1.16 - 5.80
Despreciable	< 0.1	< 1.16

A continuación, se realiza una breve revisión de los fundamentos cinéticos, así como de las técnicas de medida más empleadas en el campo del hormigón armado.

Leyes de Faraday y ecuación de Warner y Traud

La corrosión es un proceso en el que suceden de forma simultánea dos semirreacciones en la interface metal-electrolito; 1) la semirreacción anódica (oxidación) donde se produce la disolución del metal para liberar electrones que son adquiridos en 2) la semirreacción catódica (reducción) por las especies presentes en el electrolito, tales como O_2 , H_2O o los iones H^+ presentes en disoluciones acidas¹¹². Por tanto, se produce un flujo de electrones de las zonas anódicas a las zonas catódicas que genera una intensidad de corriente, más conocida como intensidad de corrosión (i_{CORR}).

En 1834, el físico y químico inglés Michael Faraday publica las leyes de la electrolisis donde establece que la cantidad de metal corroído de un electrodo en disolución es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del

¹¹² E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 7: Kinetics of Corrosion, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

electrolito¹¹³, es decir, a la intensidad de corrosión, I_{CORR} . Partiendo de esta afirmación Faraday establece una ecuación para cuantificar la cantidad de metal corroído (Δm), en gramos, durante un periodo de tiempo t (segundos),

$$\Delta m = \frac{I_{CORR} \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad (1.43)$$

donde M es la masa atómica del metal en g/mol, n el número de electrones liberados/adquiridos en el proceso y F la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). La corrosión de un metal suele expresarse en términos de densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}), en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, obtenida de dividir I_{CORR} por la superficie del metal.

Cuando el proceso de corrosión se encuentra en estado estacionario o de equilibrio el potencial eléctrico del sistema se encuentra situado entre el potencial de las regiones anódicas (E_A) y el de las regiones catódicas (E_C). Este parámetro es conocido como potencial mixto o de corrosión, E_{CORR} . Para el sistema en estas condiciones las corrientes de reducción (I_C) y de oxidación (I_A) son iguales y de distinto signo¹¹². Por tanto, bastaría con determinar cualquiera de ellas (I_A o I_C) para obtener I_{CORR} ,

$$I_{CORR} = I_A = -I_C \quad (1.44)$$

Sin embargo, instrumentalmente solo es posible registrar la corriente neta (I_{NET}) que atraviesa el sistema, la cual siempre resulta nula.

$$I_{NET} = I_A - I_C = 0 \quad (1.45)$$

Por tanto, para obtener I_{CORR} , es necesario imponer una polarización al sistema que altere la situación de equilibrio²⁰. Esto se logra aplicando un sobrepotencial ($\eta = \Delta E$) que desplace su E_{CORR} hasta un nuevo valor de potencial ($E_{CORR} + \eta$), lo cual genera una I_{NET} medible.

¹¹³ R. G. Ehl and A. J. Ihde, Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights, J. Chem. Educ., 1954, vol. 31, no. 5, p. 226.

$$I_{\text{NET}} = I_A - I_C = f(E) \quad (1.46)$$

En 1938, Wagner y Traud establecen, a partir de los trabajos de Butler¹¹⁴ y Erdey-Grúz y Volmer¹¹⁵, la relación entre el sobrepotencial η aplicado a un electrodo y la intensidad neta (I_{NET}) que atraviesa el sistema, cuando la transferencia de carga en la interfase metal/disolución es la etapa limitante³⁰,

$$I_{\text{NET}} = I_A - I_C = I_{\text{CORR}} \left[e^{-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} - e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} \right] \quad (1.47)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga para la semirreacción anódica, $1-\alpha$ el coeficiente de transferencia de carga para la semirreacción catódica (α entre 0 y 1, usualmente 0.5), R la constante de los gases perfectos ($8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y T la temperatura absoluta (K).

El método de Extrapolación de Tafel

Si el sobrepotencial η aplicado sobre el sistema metal/electrolito es suficientemente elevado, uno de los términos de la ecuación Wagner-Traud (ecuación 1.47) puede despreciarse por considerarse insignificante la corriente de la semirreacción opuesta (anódica o catódica)^{29,112}. Según sea el sentido de la polarización, anódica o catódica (η_A o η_C), la respectiva intensidad neta, $I_{\text{NET-A}}$ e $I_{\text{NET-C}}$, resulta:

$$I_{\text{NET-A}} = I_{\text{CORR}} \left[e^{\alpha nF\eta_A/RT} \right] \quad (1.48)$$

$$I_{\text{NET-C}} = I_{\text{CORR}} \left[-e^{-(1-\alpha)nF\eta_C/RT} \right] \quad (1.49)$$

¹¹⁴ J. A. V Butler. Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force, Trans. Faraday Soc., 1924, vol. 19, pp. 729–733.

¹¹⁵ T. Erdey-Gruz and M. Volmer. Ztschr. Phys. Chem., 1930, vol. 150, no. A., p. 203.

Tomando logaritmos en base 10 en las expresiones anteriores se obtienen las ecuaciones deducidas por Tafel en 1905 para las ramas anódica y catódica de la curva de polarización ($\log |I|$ vs. η) de un sistema metal/electrolito^{116,117},

$$\eta_A = a_A + b_A \log I \quad (1.50)$$

$$\eta_C = a_C + b_C \log |I| \quad (1.51)$$

donde a_A y a_C son las constantes anódica y catódica de Tafel,

$$a_A = -\frac{2.303 RT}{\alpha nF} \cdot \log I_{CORR} \quad (1.52)$$

$$a_C = \frac{2.303 RT}{(1 - \alpha) nF} \cdot \log I_{CORR} \quad (1.53)$$

y b_A y b_C son los coeficientes anódico y catódico de Tafel cuya unidad es voltios por década de intensidad de corriente (V/dec.),

$$b_A = \frac{\Delta E}{\Delta \log I} = \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \quad (1.54)$$

$$b_C = \frac{\Delta E}{\Delta \log |I|} = -\frac{2.303 RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (1.55)$$

En una curva de polarización experimental en coordenadas semilogarítmicas ($\log |I|$ vs. η) (ver Figura 1.25), b_A y b_C se corresponden con las pendientes de los tramos rectos que se aprecian respectivamente en las ramas anódica y catódica a partir de

¹¹⁶ J. Tafel. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, Zeitschrift für Phys. Chemie, 1905, vol. 50, no. 1, pp. 641–712.

¹¹⁷ D. R. Gabe. The centenary of Tafel's equation, Trans. Inst. Met. Finish., 2005, vol. 83, no. 3, pp. 121–124.

un valor de η suficientemente elevado (desde $E_{\text{CORR}} \pm 0.059 \text{ V}$ aprox.). Si estas rectas de dominio de Tafel se extrapolan a $\eta = 0 \text{ V}$, es decir a E_{CORR} , se obtiene el valor de I_{CORR} .

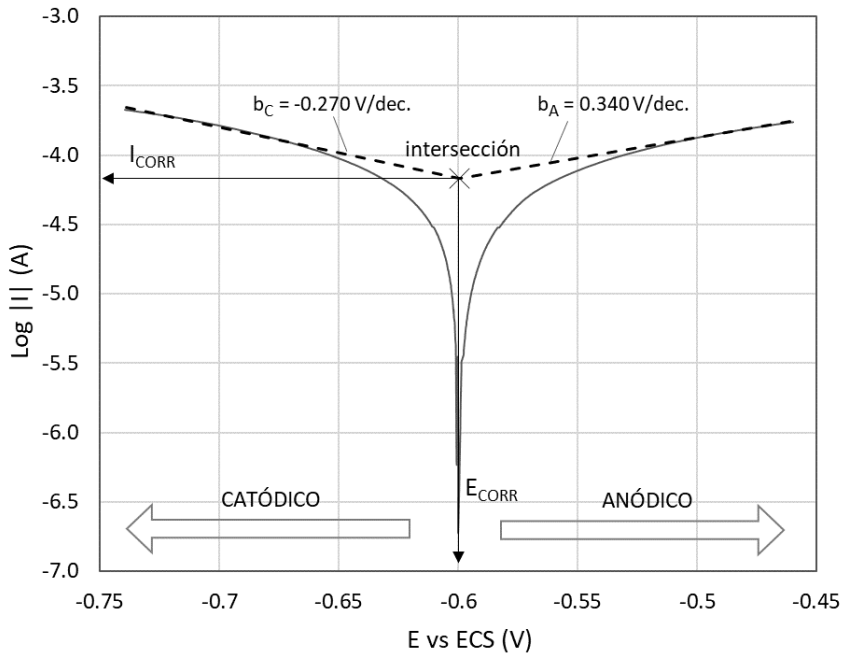


Figura 1.25. Determinación de la intensidad de corrosión empleando el método de Extrapolación de Tafel en los tramos rectos de la curva de polarización. Fuente: propia

Este procedimiento para determinar I_{CORR} es conocido como método de extrapolación de Tafel y su fundamento teórico es considerado como una de las leyes más importantes de la electroquímica¹¹⁸. Para obtener en las curvas de polarización ($\log |I|$ vs. η) los tramos rectos necesarios deben aplicarse sobrepotenciales elevados. Esto supone un consumo de tiempo considerable además de producir modificaciones irreversibles en la superficie metálica del

¹¹⁸ E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corros. Sci., 2005, vol. 47, no. 12, pp. 3202–3215.

electrodo¹¹⁹. Por tanto, no es conveniente aplicar el método de extrapolación de Tafel repetidas veces sobre una misma muestra, pues para ello habría que esperar hasta que el E_{CORR} retorne aproximadamente a su valor inicial. En el caso de acero embebido en hormigón el tiempo de recuperación tras un barrido anódico puede ser de hasta 3 días.¹²⁰

El método de la Resistencia a la Polarización Lineal

Las limitaciones que presenta el método de Tafel son solventadas por el método de la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) propuesto por Stern y Geary¹²¹. En la curva de polarización de un metal/electrolito se observa que la intensidad neta (I_{NET}) en las inmediaciones del E_{CORR} guarda una relación lineal con el potencial aplicado ($E_{APP} = E_{CORR} + \eta$) (ver Figura 1.26)¹¹⁹. Este fenómeno se debe a que las semirreacciones anódica y catódica son aproximadamente del mismo orden cerca del E_{CORR} . El rango para el cual se mantiene esta relación lineal depende principalmente del valor de los coeficientes b_A y b_C ¹¹². Aplicando la serie de Maclaurin sobre los exponenciales de la ecuación de Wagner-Traud cuando $\eta \approx 0$ e introduciendo las pendientes de Tafel, b_A y b_C , en la expresión se obtiene,

$$I_{NET} = 2.303 I_{CORR} \left[\frac{1}{b_A} + \frac{1}{-b_C} \right] \eta \quad (1.56)$$

¹¹⁹ F. Mansfeld. The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, in *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6*, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Eds. Boston, MA: Springer US, 1976, pp. 163–262.

¹²⁰ Z.T. Chang, B. Cherry and M. Marosszeky. Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 2, pp. 357–364.

¹²¹ M. Stern and A.L. Geary. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, vol. 104, no. 1, pp. 56–63.

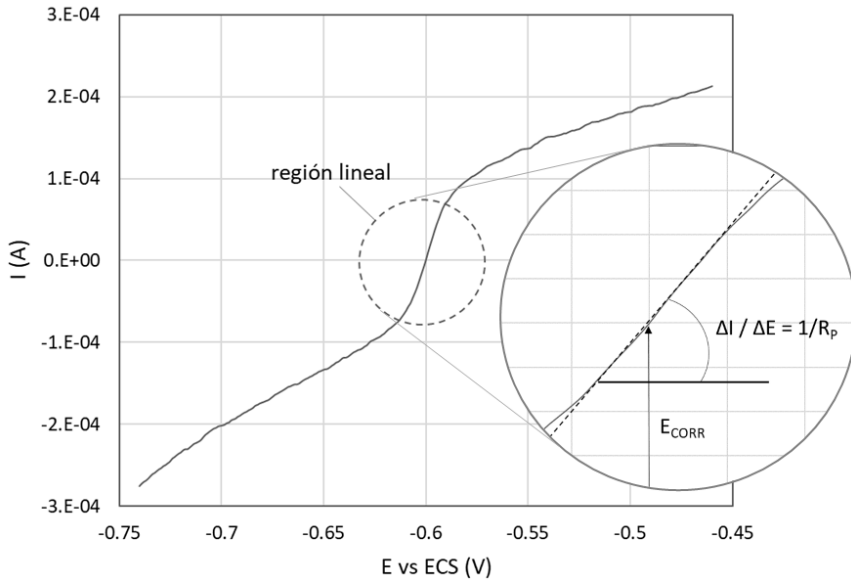


Figura 1.26. Obtención de la resistencia a la polarización a partir de la pendiente del tramo lineal que aparece en la curva de polarización entorno al E_{CORR} . Fuente: propia

Despejando en la ecuación anterior I_{NET} / η y tomando diferenciales resulta,

$$\left(\frac{d\eta}{dI_{NET}} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{1}{2.303 I_{CORR} \left(\frac{1}{b_A} + \frac{1}{|b_C|} \right)} \quad (1.57)$$

El término diferencial de la ecuación anterior es la denominada resistencia a la polarización R_p , cuyo valor coincide con el de la pendiente del tramo lineal observado en las inmediaciones del E_{CORR} .

$$\left(\frac{d\eta}{dI_{NET}} \right)_{\eta \rightarrow 0} \equiv R_p \quad (1.58)$$

Despejando I_{CORR} en la ecuación 1.57 e introduciendo el término R_p se obtiene,

$$I_{CORR} = \frac{b_A |b_C|}{2.303 (b_A + |b_C|)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (1.59)$$

Esta expresión fue publicada por Stern en 1957 tomando como base los trabajos previos de Bonhoeffer y Jena¹²², Simmons¹²³ y Skold y Larson¹²⁴, quienes ya observaron que existía cierta relación lineal entre el valor de R_p y la intensidad de corrosión. A partir de esta ecuación queda definida la relación entre I_{CORR} y R_p de forma semejante a la ley de Ohm,

$$I_{CORR} = \frac{B}{R_p} \quad (1.60)$$

donde la constante B es,

$$B = \frac{b_A b_C}{2.303(b_A + b_C)} \quad (1.61)$$

De este modo, empleando la ecuación 1.60 es posible obtener la intensidad de corrosión, I_{CORR} , aplicando una pequeña polarización al sistema metal/electrolito. Para el caso de acero embebido en hormigón basta con aplicar un sobrepotencial de ± 10 mV entorno al E_{CORR} .^{20,125,126}

El éxito cosechado por el método de la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) en los últimos 50 años se debe a su capacidad para estimar I_{CORR} sin necesidad de determinar experimentalmente la constante B mediante ensayos como el método de Tafel, susceptibles de alterar el electrodo^{29,87}. De esta forma resulta viable

¹²² K.F. Bonhoeffer and W. Jena. Über das elektromotorische Verhalten, Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie, 1951, vol. 55, no. 2, pp. 151–154.

¹²³ E.J. Simmons. Use of the Pearson Bridge in Corrosion Inhibitor Evaluation, Corrosion-National Association of Corrosion Engineers, 1955, vol. 11, no. 6. pp. 255–260.

¹²⁴ R.V. Skold and T. E. Larson. Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarization data, Corrosion, 1957, vol. 13, no. 2, pp. 139–142.

¹²⁵ UNE 112072:2011, Laboratory measurement of corrosion speed using the polarization resistance technique, Aenor, 2011.

¹²⁶ Y. Schiegg. 2 - Monitoring of corrosion in reinforced concrete structures, in Corrosion in Reinforced Concrete Structures, H. Böhni, Ed. Woodhead Publishing, 2005, pp. 46–70.

aplicar el método LPR repetidas veces sobre una misma muestra, pues tanto el procedimiento de ensayo como el procedimiento de análisis son relativamente sencillos y rápidos.

Trabajos de diversos autores^{71,119,127,128} han llegado a la conclusión de que B oscila de 13 a 52 mV para la mayoría de sistemas metal/electrolito. El valor adoptado depende de si el sistema se encuentra en estado activo o pasivo¹²⁹. Adoptando un valor medio entre los posibles, 26 mV, sin ninguna información previa, se puede estimar I_{CORR} con un factor de error de 2, como máximo, en la predicción¹³⁰. Este grado de precisión resulta más que aceptable para aquellas aplicaciones donde prima la practicidad y la sencillez de implementación. Este es el caso de la medida de la velocidad de corrosión de armaduras embebidas en hormigón.¹⁹

Métodos alternativos para medir la Resistencia a la Polarización

□ *Método potenciodinámico*

Determinar la Resistencia a la Polarización, R_p , es la forma más rápida y sencilla para estimar la velocidad de corrosión de un metal. Tal y como contemplan las normas UNE 112072:2011¹²⁵ y ASTM G59-97 (2014)¹³¹, el barrido potenciodinámico es uno de los métodos de corriente directa (dc) más extendidos para determinar R_p experimentalmente. Se trata de aplicar un

¹²⁷ C. Andrade and J. A. González. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Mater. Corros.*, 1978, vol. 29, no. 8, pp. 515–519.

¹²⁸ J.A. González, J. Albéniz, and S. Feliu. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes, *Rev. Metal.*, 1996, vol. 32, no. 1, pp. 10–17.

¹²⁹ J.P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair*, 1st ed. London: E & FN Spon (Chapman & Hall), 1997.

¹³⁰ M. Stern and E.D. Weisert. Experimental Observations on the Relation between Polarization Resistance and Corrosion Rate, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 1959, vol. 59, pp. 1280–1290.

¹³¹ ASTM G59-97(2014), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. West Conshohocken, PA, 2014.

barrido de potencial de pequeño rango (entre $\pm 10\text{mV}$ y $\pm 30\text{mV}$) entorno al E_{CORR} a una velocidad de barrido baja, usualmente $0.125 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir de la pendiente del tramo lineal que la curva de polarización $\Delta E\text{-}\Delta I$ registrada presenta en las inmediaciones del E_{CORR} es posible obtener R_p .

Aunque en la práctica el barrido potenciodinámico es el método más usado para determinar la R_p de los sistemas metal/electrolito, existen una serie de factores limitantes que han sido expuestos por distintos autores.^{19,110}

Macdonald¹³² y Townley¹³³ plantearon el uso de un circuito equivalente cuya respuesta eléctrica describiese lo más aproximadamente posible el comportamiento de un sistema electroquímico al aplicar un barrido de potencial de pequeño rango. Por su simplicidad, se utiliza el circuito propuesto por Randles en 1947 (ver Figura 1.27)¹³⁴, formado por dos resistencias y un condensador que representan la resistencia a la polarización (R_p), la resistencia eléctrica del sistema (R_s) y la capacidad interfacial metal/electrolito (C_{dl}).

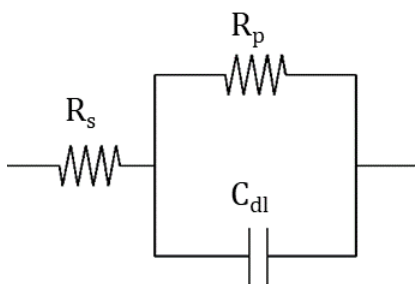


Figura 1.27. Circuito eléctrico equivalente propuesto por Randles para modelizar el comportamiento de la interfaz acero-hormigón.¹³⁴

¹³² D.D. MacDonald, J. Electrochem. Soc. 125, 1978, p. 1443.

¹³³ D.W. Townley, Corrosion 47, 1991, p. 737.

¹³⁴ J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, Discuss. Faraday Soc., 1947, vol. 1, no. 0, pp. 11–19.

Empleando este circuito, Townley obtuvo la siguiente ecuación para describir la resistencia aparente (R_A) medida a partir de la pendiente del tramo lineal de la curva de polarización en función del potencial aplicado ΔE_{APP} y la velocidad de barrido (v),

$$\frac{1}{R_A} = \frac{1}{R_S + R_P} + \left(\frac{R_P}{R_S(R_S + R_P)} \right) e^{-\frac{t}{\tau_V}} \quad (1.62)$$

$$t = \Delta E_{APP}/v \quad (1.63)$$

$$\tau_V = \frac{1}{R_S C_{dl}} + \frac{1}{R_P C_{dl}} \quad (1.64)$$

donde τ_V es la constante de tiempo. Para $t \approx \infty$ se alcanza un régimen estacionario donde la ecuación 1.62 se simplifica a,

$$\frac{1}{R_{T\infty}} = \frac{1}{R_S + R_P} \quad (1.65)$$

Para aproximarse a esta situación estacionaria ($t \approx \infty$) debe emplearse una velocidad de barrido suficientemente baja tal y como se deduce de la ecuación 1.63. Aun así, alcanzar la simplificación propuesta en la ecuación 1.65 también depende del valor de τ_V y por tanto de la magnitud de R_S y R_P (ecuación 1.64). Caso de llegar al estado estacionario, se obtiene una resistencia aparente, R_A , que incorpora R_S y R_P . Solamente si $R_P \gg R_S$ puede considerarse $R_A \approx R_P$. Por tanto, las principales limitaciones del método de barrido potenciodinámico son los tiempos largos hasta alcanzar el régimen estacionario y la necesidad de compensar la resistencia óhmica del sistema R_S para obtener R_P de forma precisa. Para solventar esta última limitación, González utiliza un barrido potenciodinámico cíclico para obtener una curva de polarización o voltograma en forma de paralelogramo (ver Figura 1.28).¹⁹

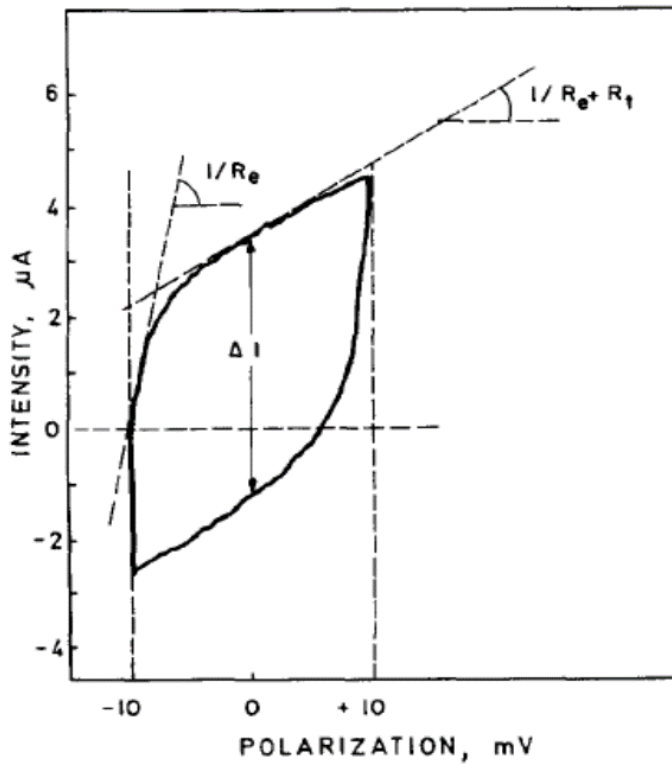


Figura 1.28. Respuesta obtenida por González al aplicar un barrido potenciodinámico de $E_{CORR} \pm 10$ mV a un sistema de corrosión.¹⁹

El parámetro R_s (R_e en la Figura 1.28) se obtiene de la pendiente de la recta tangente a los tramos curvos asociados a la carga y descarga del condensador de la doble capa C_{dl} . Este parámetro también puede hallarse a partir de la distancia (ΔI) en el E_{CORR} entre los tramos rectos que aparecen en el voltograma (ver Figura 1.28) según la siguiente expresión,

$$C_{dl} = \frac{\Delta I}{2v} \quad (1.66)$$

El análisis de tipo gráfico utilizado para hallar el valor de la resistencia óhmica (R_s) puede inducir un error considerable en la estimación final de R_p . De hecho,

algunos autores han encontrado cierta dificultad para acotar en la curva de polarización un tramo con una tendencia lineal clara.^{110,135,136}

□ *Métodos de análisis de la respuesta transitoria (TR). Determinación de la constante de tiempo*

Distintos métodos alternativos han sido propuestos a lo largo de los últimos 50 años para tratar de solventar los problemas que presenta el método potenciodinámico^{96,110,137}. Uno de los más estudiados es el análisis de la respuesta transitoria (TR) de un sistema al aplicarle un pequeño escalón de corriente (galvanostático) o potencial (potenciostático). En el caso de aplicar un pulso galvanostático de intensidad I_{APP} la respuesta transitoria de potencial (E_t) de un sistema equivalente al representado por el circuito de Randles puede ser expresada como,

$$E_t = I_{APP}R_S + I_{APP}R_P[1 - e^{(-t/\tau_P)}] \quad (1.67)$$

$$\tau_P = R_P C_{dl} \quad (1.68)$$

donde τ_P es la constante de tiempo para la caída del potencial. Si por el contrario se aplica un pulso potenciostático (ΔE) la respuesta transitoria de corriente (I_t) resulta,

$$I_t = \frac{\Delta E}{R_P + R_S} \left(1 + \frac{R_P}{R_S} e^{-t/\tau_C} \right) \quad (1.69)$$

¹³⁵ G. W. Walter. Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements, *Corros. Sci.*, 1977, vol. 17, no. 12, pp. 983–993.

¹³⁶ G. W. Walter and M. A. D. Madurasinghe. Corrosion rates from low polarization data calculated by a galvanostatic, non-linear curve fitting method, *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 8, pp. 1039–1055.

¹³⁷ K. Videm. Phenomena disturbing electrochemical corrosion rate measurements for steel in alkaline environments. *Electrochemical acta*, 2001, vol. 46, no 24-25, pp. 3895-3903.

$$\tau_C = \frac{R_P R_S}{R_P + R_S} C_{dl} \quad (1.70)$$

donde τ_C es la constante de tiempo para la caída de la corriente.

De forma análoga al método potenciodinámico, si el escalón se aplica durante un intervalo de tiempo suficientemente largo ($t \approx \infty$) la respuesta alcanza el régimen estacionario donde la variable respuesta alcanza un valor máximo constante que depende de R_S y R_P ,

$$E_\infty = I_{APP}(R_S + R_P) \quad (1.71)$$

$$I_\infty = \Delta E / (R_P + R_S) \quad (1.72)$$

La simplicidad de cálculo ofrecida las ecuaciones 1.71 y 1.72, ha llevado a algunos autores a tratar de determinar R_P a través de la respuesta del sistema en régimen estacionario (ver Figura 1.29). Sin embargo, como ha sido discutido por distintos autores, para alcanzar un estado cuasiestacionario con este tipo de técnicas los intervalos de tiempo necesarios son entre 4 y 5 superiores a la constante de tiempo^{19,110,138}. Tomando como referencia el sistema acero-hormigón, donde $R_P \gg R_S$, la constante de tiempo para un pulso potencioestático ecuación 1.70 puede reducirse a,

$$\tau_C = R_S C_{dl} \quad (1.73)$$

A partir de las ecuaciones 1.68 y 1.73 se deduce que el tiempo para alcanzar el estado cuasiestacionario con un pulso galvanostático es proporcional a R_P mientras que con un pulso potencioestático depende de R_S . En sistemas como el acero-hormigón R_P varía considerablemente en función de si el acero se encuentra en estado pasivo o activo, sin embargo, el valor de R_S es más

¹³⁸ S. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade and V. Feliu. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method, Corros. Sci., 1986, vol. 26, no. 11, pp. 961–970.

homogéneo¹³⁹. En consecuencia, el tiempo para alcanzar el estado cuasiestacionario con un pulso potencioestático será siempre menor y menos variable que el necesario al emplear un pulso galvanostático. Algunos trabajos apuntan tiempos de 30–60 segundos para pulsos potencioestáticos¹⁴⁰ y superiores a 120 segundos para pulsos galvanostáticos^{141,142}. A pesar de las aparentes ventajas que presenta el uso del pulso potencioestático en sistemas con elevada R_p , en un principio se aplicó de forma muy limitada por considerarse dificultoso el análisis de los datos experimentales obtenidos^{138,143,144}. En su lugar, el uso del pulso galvanostático alcanzó una mayor repercusión.

Hacia mitad de la década de los 60, Jones y Greene emplearon el pulso galvanostático para estudiar la corrosión de electrodos de acero inoxidable inmersos en H₂SO₄1N¹⁴⁵. Al observar que para alcanzar el régimen estacionario era necesario un tiempo de medida superior a 4 horas propusieron dos métodos que permitían obtener valores de R_p en menos de 20 minutos. En el primero de los métodos el valor del potencial en régimen estacionario (E_∞) se

¹³⁹ G.K. Glass, C.L. Page, N. R. Short and J. Z. Zhang. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1657–1663.

¹⁴⁰ C. Andrade and I. Martínez. 14 - Techniques for measuring the corrosion rate (polarization resistance) and the corrosion potential of reinforced concrete structures, in *Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures*, vol. 2, C. Maierhofer, H.-W. Reinhardt, and G. Dobmann, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 284–316.

¹⁴¹ G.K. Glass, C. L. Page, N.R. Short and S.W. Yu. An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1993, vol. 35, no. 5–8, pp. 1585–1592.

¹⁴² K. Videm and R. Myrdal, *Corrosion* 53, 1997, p. 734.

¹⁴³ C.J. Newton and J. M. Sykes. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete, *Corros. Sci.*, 1988, vol. 28, no. 11, pp. 1051–1074.

¹⁴⁴ S.A. Barnett, T.A. Strivens and D.E.A. Williams-Wyn, *JOCCA* 67, 1984, p. 275.

¹⁴⁵ D.A. Jones and N.D. Greene. Electrochemical Measurements of Low Corrosion Rates, *Corrosion*, 1966, vol. 22, no. 7. pp. 198–205.

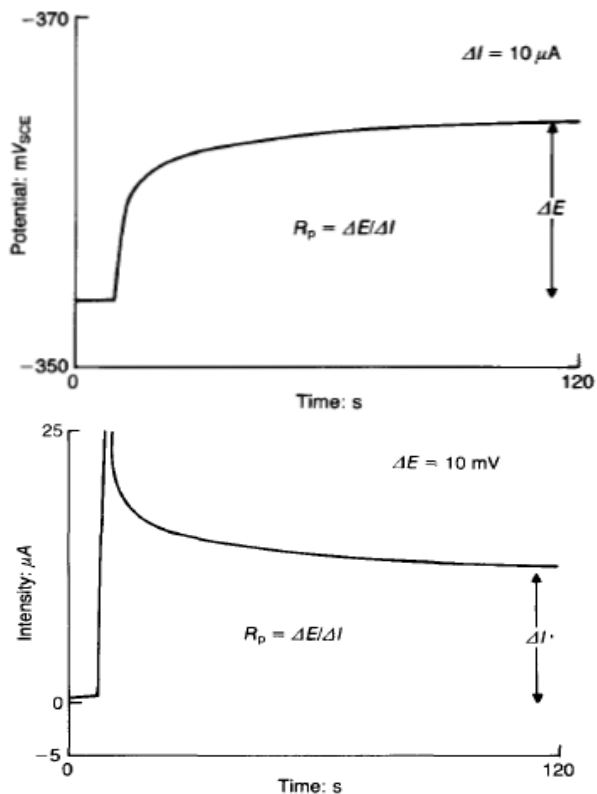


Figura 1.29. Medida de R_p a partir de la respuesta en régimen cuasiestacionario de un sistema de corrosión a un pulso galvanostático (arriba) y a un potenciostático (abajo).⁹⁶

obtiene a partir del análisis de la curva de carga (η_t vs t) registrada al aplicar un pequeño escalón de corriente (I_{APP}). Se trata de un método gráfico de prueba-error, pues debe hallarse aquel valor de $I_{APP}R_T$ que convierta el gráfico $\log I_{APP}R_T / (I_{APP}R_T - \eta_t)$ vs t en lineal (ver Figura 1.30).

El segundo método consiste en aplicar una serie de pulsos galvanostáticos de distinto I_{APP} . A tiempo fijo, antes de llegar a estado estacionario, se determina en cada una de las curvas de carga resultantes el valor del sobrepotencial ($\eta_t = E_t - E_{CORR}$). De la pendiente del gráfico I_{APP} vs η_t se obtiene R_T . Con ambos métodos, como ocurre con el método potenciodinámico, el valor R_T no es R_p , si no que $R_T = R_S + R_p$.

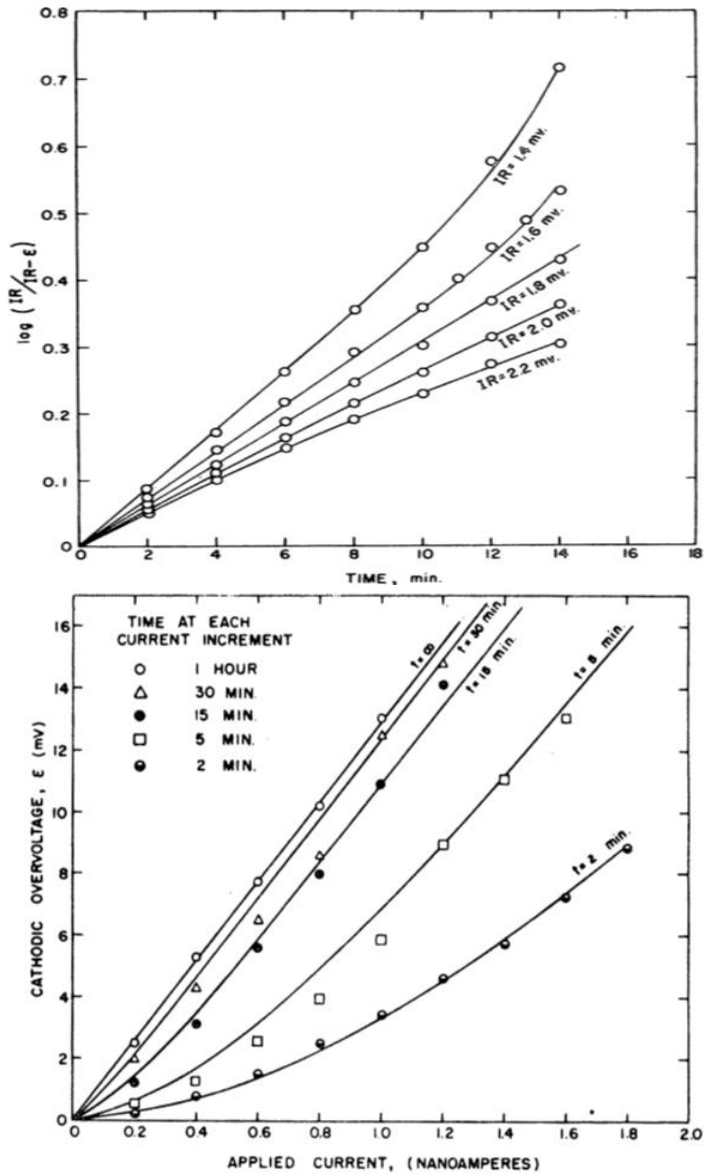


Figura 1.30. Método prueba-error (arriba) y método de pulsos galvanostáticos a distinta amplitud (abajo) para la obtención de R_p propuestos por Jones.¹⁴⁵

Para hacer frente a este inconveniente, a principios de los años 80, Suzuki¹⁴⁶ y Newton¹⁴³ proponen linealizar la curva de carga (η_t vs t) para obtener de forma independiente los parámetros R_p , R_s y C_{dl} (ver Figura 1.31). Al representar el logaritmo del sobrepotencial ($\eta_t = E_t - E_{CORR}$) frente al tiempo (t) se observa un tramo recto que obedece a la siguiente ecuación,

$$\ln(\eta_t) = \ln(I_{APP}R_p) - \frac{t}{\tau_p} \quad (1.74)$$

La pendiente de este tramo recto se corresponde con la inversa de la constante de tiempo ($\tau_p = C_{dl}R_p$) y al extrapolar a $t = 0$ se obtiene $I_{APP}R_p$. Conocido I_{APP} se obtiene directamente el valor de R_p y C_{dl} . Por otro lado, el incremento instantáneo que sufre el potencial justo al inicio del pulso se corresponde con $I_{APP}R_s$, la caída óhmica del sistema, de donde se extrae R_s (ver Figura 1.31).

La capacidad de este método para obtener el valor de R_p de forma rápida sin alterar sustancialmente el sistema ha extendido su uso al campo del hormigón^{147,148,149,150,151}. De hecho, los equipos Galvapulse® y CorroMap®,

¹⁴⁶ M. Suzuki, K. Kanno and Y. Sato. *Werkstoffe und Korros.* 1980, 31, p. 364.

¹⁴⁷ S.G. Millard, K.R. Gowers, and J.H. Bungey. *Galvanostatic pulse techniques: A rapid method of assessing corrosion rates of steel in concrete structures*, NACE International, Houston, TX (United States), 1995.

¹⁴⁸ K.R. Gowers, J.H. Bungey and S.G. Millard. *Galvanostatic pulse transient analysis for determining concrete reinforcement corrosion rates*. Special Publication-Royal Society of Chemistry 183, 1996, pp. 249-263.

¹⁴⁹ D.W. Law, S.G. Millard and J.H. Bungey. *The use of Galvanostatic Pulse measurements to determine Corrosion Parameters*. *Durability of Building Materials and Components 8: Service life and durability of materials and components 1*, 1999, p. 310.

¹⁵⁰ T. Frølund, M.F. Jensen and R. Bassler. *Determination of reinforcement corrosion rate by means of the galvanostatic pulse technique*. *First International Conference on Bridge Maintenance, Safety and Management IABMAS*. 2002.

¹⁵¹ C. Alvarez. *Development of the Technique of Pulse Galvanostatic for Measurement of Corrosion on Interphase Steel - concrete*, *Sci. Tech. Sci. Tech.* Año XIII, 2007, vol. 36, no. 36, pp. 579–584.

instrumentos de medida portátiles reconocidos, emplean este método para evaluar la velocidad de corrosión de las armaduras de refuerzo.^{152,153}

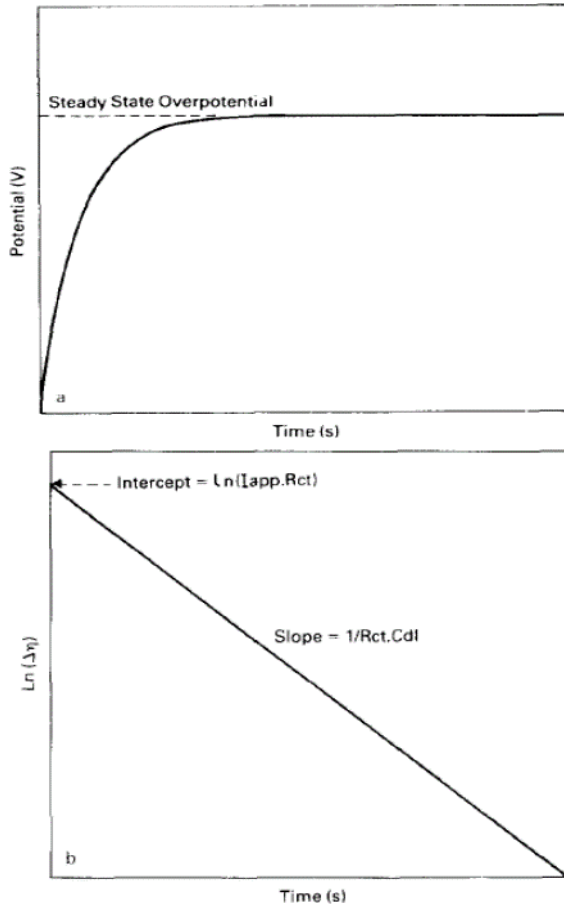


Figura 1.31. Análisis de la transformación logarítmica de la curva de carga obtenida al aplicar un pulso galvanostático para obtener R_p y C_{dl} .¹⁴³

¹⁵² A. Poursaeed and C.M. Hansson. Galvanostatic pulse technique with the current confinement guard ring: The laboratory and finite element analysis, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 10, pp. 2739–2746.

¹⁵³ Y.T. Dou, B.H. Hao, B. Meng, J. Xie, M.L. Dong and A.L. Zhang. The Study to the Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete by Using Galvanostatic Pulse Technique, *Appl. Mech. Mater.*, 2014, vol. 501–504, pp. 916–919.

Un método similar es el propuesto por Delahay¹⁵⁴ a principios de los años 60 y posteriormente desarrollado una década más tarde por Kanno¹⁵⁵. En este caso, en lugar de la curva de carga, se linealiza la curva de relajación del potencial tras aplicar un pulso corto de baja amplitud.

Igualmente se provoca la polarización del sistema hasta un sobrepotencial máximo ($\eta_{\text{MAX}} = E_{\text{MAX}} - E_{\text{CORR}}$) al final de la perturbación. Tras interrumpir el pulso la caída óhmica ($\Delta I \cdot R_s$) provoca un descenso instantáneo del potencial desde E_{MAX} hasta un valor E_0 que refleja la polarización real del sistema ($\eta_0 = E_{\text{MAX}} - E_0$). A continuación, el potencial tiende a retornar a E_{CORR} , consumiéndose gradualmente toda la carga adquirida en la reacción de corrosión. El sobrepotencial de un electrodo tras interrumpir el estímulo ($\eta_t = E_0 - E_t$), una vez ha tenido lugar la caída óhmica, sigue un descenso de tipo exponencial en el tiempo (t) (ver Figura 1.32) acorde a la ecuación,

$$\frac{\eta_t}{\eta_0} = e^{\frac{-t}{\tau_P}} \quad (1.75)$$

o bien,

$$\eta_t = \eta_0 e^{\frac{-t}{\tau_P}} \quad (1.76)$$

Tomando logaritmos en la ecuación anterior se obtiene,

$$\ln(\eta_t) = \ln(\eta_0) - \frac{t}{\tau_P} \quad (1.77)$$

¹⁵⁴ P. Delahay. Coulostatic method for the kinetic study of fast electrode processes. I. Theory, J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, no. 7, pp. 2204–2207.

¹⁵⁵ K.I. Kanno, M. Suzuki, and Y. Sato. Coulostatic Method for Rapid Estimation of Corrosion Rate; Application to SB46 in 1N H₂SO₄ and SS41 in Distilled Water, Boshoku Gijutsu, 1977, vol. 26, pp. 697–701.

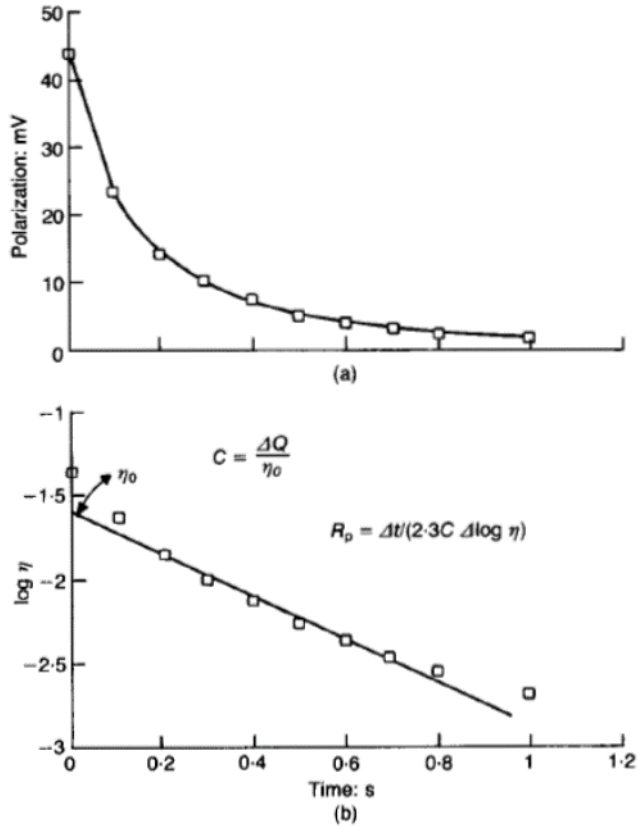


Figura 1.32. Curva de relajación del potencial tras aplicar un pulso coulombiano (a) y su linealización (b) para obtener R_p y C_{dl} mediante el método de Kanno.¹⁵⁵

Esta ecuación es muy similar a la obtenida para la curva de carga (ecuación 1.74). En este caso, la pendiente de este tramo recto también se corresponde con la inversa de la constante de tiempo ($\tau_p = C_{dl}R_p$). Al extrapolar a $t = 0$ se obtiene el sobrepotencial real del sistema η_0 una vez se ha eliminado el efecto de la caída óhmica expresado como $I_{APP}R_p$ en la ecuación 1.74 (ver Figura 1.32). En este caso, el pulso propuesto por Delahay y Kanno para polarizar el sistema es de tipo coulombiano, por lo que se conoce la cantidad de carga (Δq) aplicada. De este modo, conocido η_0 , resulta sencillo obtener C_{dl} :

$$C_{dl} = \frac{\Delta q}{\eta_0} \quad (1.78)$$

y también R_p , ya que se conoce el valor de $\tau_p = C_{dl}R_p$.

Este método de análisis de las curvas de relajación presenta la ventaja de ser rápido, provocando así una mínima perturbación en el sistema, además de mostrarse insensible al efecto de la caída óhmica. Estos aspectos lo colocan entre los métodos preferidos por un número de autores para estimar la velocidad de corrosión en sistemas acero-hormigón.^{96,156,157,158}

Sin embargo, algunos estudios apuntan cierta complejidad para analizar las curvas linealizadas, tanto de carga como de descarga, caso de que el proceso de corrosión presente diferentes procesos parciales con distinta constante de tiempo ($\tau_p = C_{dl}R_p$)^{143,149}. Para solventar esta limitación, González et al.¹⁵⁹ proponen un método alternativo que consiste medir la constante de tiempo $C_{dl}R_p$ directamente sobre la curva de relajación del potencial registrada tras interrumpir un pulso galvanostático corto. Para ello se toman dos puntos concretos consecutivos de la curva de relajación del potencial, η_1 y η_2 , lo que transforma la ecuación 1.75 en:

¹⁵⁶ M.A. Sánchez, G.F. Paus, J.J. Podená. Estudio comparativo de los métodos de pulso galvanostático e impulso coulóstático en la determinación de los parámetros del circuito equivalente de Grahame. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia, 1987, vol. 10, no 1, pp. 29-31.

¹⁵⁷ P. Rodriguez and J.A. González. Use of the coulostatic method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete, Mag. Concr. Res., 1994, vol. 46, no. 167, pp. 91-97.

¹⁵⁸ A.M. Hassanein, G.K. Glass and N.R. Buenfeld. The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete, NDT&E Int., 1998, vol. 31, no. 4, pp. 265-272.

¹⁵⁹ J.A. Gonzalez, A. Cobo, M.N. Gonzalez and S. Feliu. On-site determination of corrosion rate unreinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses, Corros. Sci., 2001, vol. 43, pp. 611-625.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = e^{\frac{-\Delta t}{\tau_p}} \quad (1.79)$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 \quad (1.80)$$

donde Δt es el intervalo de tiempo entre los puntos 1 y 2, que al sustituirse por la constante de tiempo τ_p que se desea medir resulta:

$$\Delta t = \tau_p = C_{dl}R_p \quad (1.81)$$

De este modo, la ecuación 1.79 se convierte en:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = e^{(-1)} = 0.37 \quad (1.82)$$

Por tanto, de la ecuación anterior se deduce que la constante de tiempo puede ser determinada midiendo el intervalo de tiempo necesario para que η_t disminuya hasta el 37% de η_0 (ver Figura 1.33). Si τ_p es demasiado largo es preferible determinar el intervalo de tiempo para que η_t disminuya hasta el 61% de η_0 , en cuyo caso $\tau_p = 2\Delta t$. Despejando la ecuación 1.81 se obtiene el valor de R_p :

$$R_p = \frac{\tau_p}{C_{dl}} \quad (1.83)$$

Este método presenta la desventaja de que, para obtener R_p , precisa presuponer el valor de C_{dl} o determinarlo en un ensayo aparte, pues los métodos propuestos no permiten su cálculo directo. Algunos autores utilizan la pendiente en el inicio de la curva de carga obtenida con un pulso galvanostático (I_{APP}) tras vencer la caída óhmica del sistema (ver Figura 1.33) para obtener el valor de C_{dl} según la siguiente expresión:^{156,159}

$$C_{dl} = \frac{I_{APP}}{(\Delta\eta_t/\Delta t)_{t \rightarrow 0}} \quad (1.84)$$

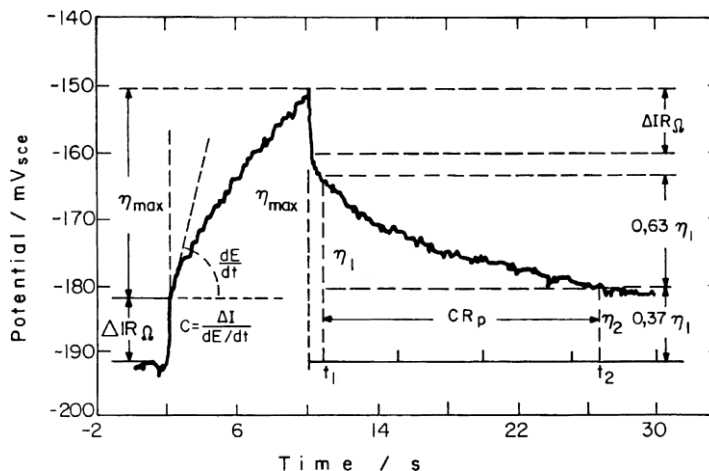


Figura 1.33. Principio del método propuesto por González de medida de la constante de tiempo sobre la curva de relajación del potencial tras un pulso galvanostático para obtener R_p .¹⁵⁹

Aunque esta última propuesta evita tener que asignar un valor teórico a C_{dl} , la selección del tramo sobre el que hallar la pendiente ($\Delta\eta / \Delta t$) puede ser subjetiva e inducir cierto error.

Aun así, González et al. apuestan por este método para medidas in situ, pues dado que la constante de tiempo ($\tau_p = C_{dl}R_p$) es independiente del área polarizada, es posible estimar la R_p en elementos de hormigón armado donde se desconoce el área de armadura ensayada^{159,160}. Aun así, el principal inconveniente es seleccionar el nivel de corriente aplicado (I_{APP}) para generar una polarización adecuada del sistema dentro de la zona de comportamiento lineal descrita por Stern y Geary. Como solución, Bastidas propone sustituir el

¹⁶⁰ J. A. González, J. M. Miranda, and S. Feliu. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete, *Corros. Sci.*, 2004, vol. 46, no. 10, pp. 2467–2485.

pulso galvanostático por uno de tipo potencioestático que permita controlar el nivel de polarización alcanzado (η_{MAX}).¹⁶¹

Los dos métodos de análisis de las curvas η vs t tras aplicar un pulso corto (linealización de la curva y medida de la constante de tiempo) permiten estimar el valor de R_p de forma relativamente rápida, pues no precisan registrar la respuesta del sistema en estado estacionario. Sin embargo, resulta difícil obtener en un mismo ensayo el valor de R_s , R_p y C_{dl} , componentes básicos del circuito de Randles que describen de forma básica el proceso de corrosión de cualquier sistema metal/electrolito. Además, en ambos métodos, la obtención de este tipo de parámetros implica cierto grado de subjetividad, pues se debe identificar el tramo correspondiente a la caída óhmica e identificar en el tramo restante, de forma gráfica, la posible presencia de distintos procesos parciales en la reacción global de corrosión.

□ *Métodos de ajuste a modelos teóricos*

Una alternativa para obtener toda esta información de forma simultánea y fiable es el ajuste de las curvas experimentales a modelos teóricos para predecir la respuesta del sistema en estado estacionario.¹⁶²

Los modelos teóricos no son más que circuitos eléctricos compuestos por resistencias y condensadores, entre otros, cuya respuesta al aplicar la perturbación en cuestión se asimile lo máximo posible a la del sistema

¹⁶¹ D. M. Bastidas, J. A. González, S. Feliu, A. Cobo, and J. M. Miranda. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses, *Corrosion*, 2007, vol. 63, no. 12, pp. 1094–1100.

¹⁶² N. Birbilis, K. M. Nairn and M. Forsyth. On the electrochemical response and interfacial properties of Steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostatic pulses, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 25, pp. 4331–4339.

estudiado¹⁶³. Habitualmente se realiza un ajuste iterativo por mínimos cuadrados para obtener los parámetros de las ecuaciones que modelizan la respuesta eléctrica de dichos circuitos equivalentes¹³⁹. El valor de estos parámetros correspondiente al mejor ajuste permite, bien de forma directa o indirecta, el cálculo de R_s , R_p y C_{dl} .

❖ *Espectroscopía de Impedancia*

La espectroscopía de impedancia (EIS) es una de las técnicas de medida con mayor trayectoria en este campo¹⁶⁴. Se trata de una técnica de corriente alterna (ca), pues se aplica al electrodo un estímulo de potencial sinusoidal de baja amplitud ($E_{CORR} \pm 10-20$ mV) a distintas frecuencias¹⁴⁰. A partir del desfase y la amplitud de la señal de corriente respuesta se obtienen los valores de impedancia correspondientes a las distintas frecuencias.

Por definición la impedancia (Z) es la oposición al flujo de corriente alterna y puede expresarse como la suma vectorial de la resistencia (con valor constante e independiente de la frecuencia aplicada) y de la reactancia (oposición al paso de la corriente alterna por inductores y condensadores). En notación compleja la parte real (R) es la resistencia y la parte imaginaria (X) es la reactancia,

$$Z = R + jX \quad (1.85)$$

donde j es la unidad imaginaria. Principalmente hay dos tipos de reactancias (X), la reactancia de una bobina o inductor (X_L) y la reactancia capacitiva propia de un condensador (X_C),

¹⁶³ V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 975–993.

¹⁶⁴ G. Qiao and J. Ou, Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 28, pp. 8008–8019.

$$X_L = 2\pi fL \quad (1.86)$$

$$X_C = \frac{1}{2\pi fC} \quad (1.87)$$

donde f es la frecuencia en hercios, L la inductancia de la bobina y C la capacitancia del condensador. En una representación vectorial, la reactancia inductiva y la capacitiva tienen sentido opuesto sobre el eje imaginario, siendo las respectivas impedancias jX_L y $-jX_C$. Por tanto, la reactancia total se calcula como $X = X_L - X_C$. La magnitud de la impedancia, o módulo ($|Z|$), (longitud del vector) se expresa como:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (1.88)$$

Y el ángulo o fase de la impedancia (θ) es,

$$\theta = \tan^{-1} \frac{X}{R} \quad (1.89)$$

Para reportar los resultados obtenidos con la técnica EIS se utilizan principalmente el gráfico Nyquist, donde se representa la componente real de Z ($R = Z'$) frente a la componente imaginaria de Z ($X = Z''$), y los gráficos Bode, en los que se representa $|Z|$ y el ángulo ϑ frente a la frecuencia angular, $\omega=2\pi f$, respectivamente (ver Figura 1.34).

Existe la posibilidad de analizar de forma gráfica este tipo de representaciones, asociando la morfología de las curvas a los distintos parámetros del proceso de corrosión (R_s , C_{dl} y R_p) (ver Figura 1.34)¹⁶⁵. Aunque este puede ser un paso previo, resulta de mayor interés ajustar los

¹⁶⁵ J. Mendoza, J. Durán and R. Genesca. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química UNAM. (sf), 2008.

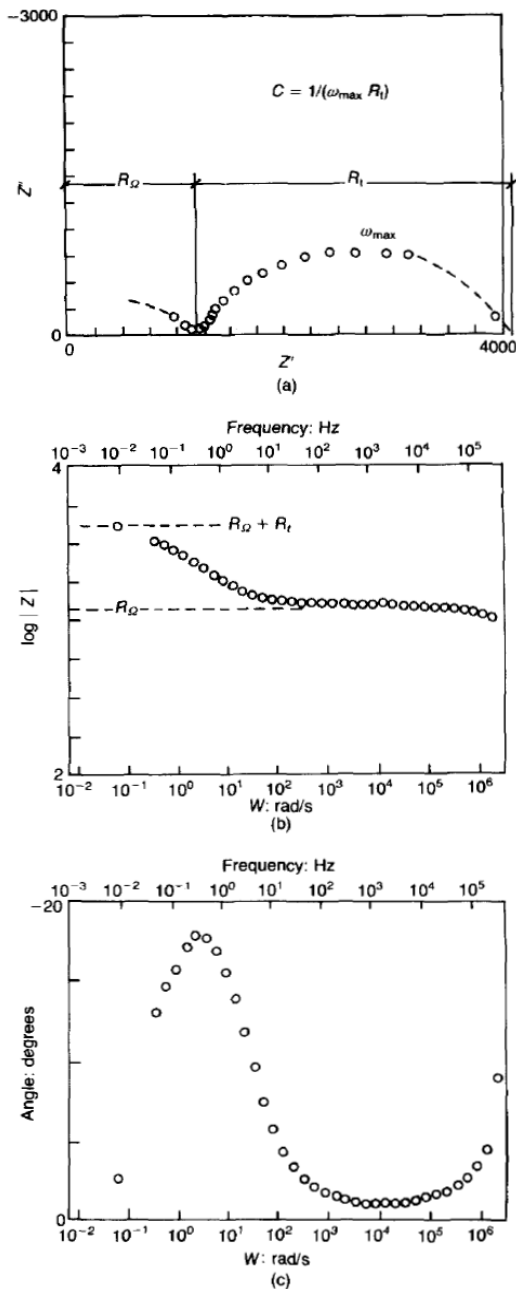


Figura 1.34. Ejemplo de gráficos Nyquist (arriba) y Bode obtenidos con espectroscopía de impedancia a partir de los cuales se obtiene R_s , R_p y C_{dl} .⁹⁶

espectros de impedancia a la función de transferencia de carga de un circuito equivalente con una respuesta eléctrica lo más aproximada posible a los datos experimentales.^{163,166}

Habitualmente los diagramas de impedancia revelan comportamientos que no pueden ser explicados por circuitos tan simples como el de Randles (ver Figura 1.27). Por ejemplo, se observa que la impedancia obtenida difiere de la respuesta ideal que ofrece un capacitor estándar. Este efecto en un circuito equivalente se representa a través de un elemento de fase constante (CPE) cuya impedancia característica obedece a,

$$Z_{\text{CPE}} = Z_0 \frac{1}{(j\omega)^n} \quad (1.90)$$

donde n es el coeficiente de idealidad y es independiente de la frecuencia. Dependiendo de n , el CPE puede representar una resistencia ($n = 0$) con valor $R = Z_0$, una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg ($n = 0.5$). Este último elemento se utiliza para representar los fenómenos de difusión, adsorción o desorción presentes en la mayoría de procesos de corrosión. La impedancia de Warburg es un caso particular de CPE en el que tanto la componente real como la imaginaria se muestran iguales a cualquier frecuencia si se considera infinito el espesor de la capa de difusión,

$$Z_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (1.91)$$

Empleando este tipo de elementos, múltiples variantes del circuito de Randles han sido propuestas para mejorar el ajuste de los datos

¹⁶⁶ C. Andrade, J. Sanchez, I. Martinez, and N. Rebolledo. Analogue circuit of the inductive polarization resistance, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1874–1880.

experimentales de EIS^{167,168,169}. El circuito recogido en la Figura 1.35 es uno de los más comunes. En él se incluye una impedancia de Warburg en serie con la R_p para simular los procesos de difusión y se utiliza un CPE para representar el comportamiento no ideal del capacitor de la doble capa. Este fenómeno se atribuye a la carga y descarga de la interfase acero-hormigón la cual no es totalmente homogénea, pues tanto la superficie de las armaduras como el propio hormigón presentan niveles de heterogeneidad considerables.¹⁶³

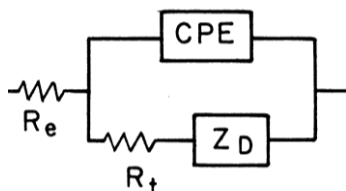


Figura 1.35. Circuito de Randles modificado (Z_D = elemento Warburg) empleado para modelizar la respuesta de sistemas de corrosión a perturbaciones de corriente alterna (espectroscopía de impedancia).¹⁶³

Es habitual encontrar modificaciones de este circuito donde se disponen uno o más sistemas de resistencia-condensador en paralelo (RC) para representar los distintos factores que pueden afectar a la cinética de corrosión de los sistemas acero-hormigón (velocidad de corrosión variable a lo largo de la superficie metálica, productos de corrosión, geometría del

¹⁶⁷ D. G. John, P. C. Searson and J. L. Dawson. Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Conditions, Br. Corros. J., 1981, vol. 16, no. 2, pp. 102–106.

¹⁶⁸ L. Lemoine, F. Wenger and J. Galland. Study of the Corrosion of Concrete Reinforcement by Electrochemical Impedance Measurement, Corros. Rates Steel Concr. 1990, ASTM STP 1065, pp. 118–133.

¹⁶⁹ I. Martínez and C. Andrade. Application of EIS to cathodically protected steel: Tests in sodium chloride solution and in chloride contaminated concrete, Corros. Sci., 2008, vol. 50, no. 10, pp. 2948–2958.

electrodo, etc.) (ver Figura 1.36)^{170,171}. Con este tipo de circuitos se mejora considerablemente la calidad de ajuste de los resultados experimentales. Sin embargo, en ocasiones resulta complicado interpretar el significado físico-químico de todos sus componentes eléctricos^{147,172}, por lo que también se complica la tarea de obtener R_s , R_p y C_{dl} .

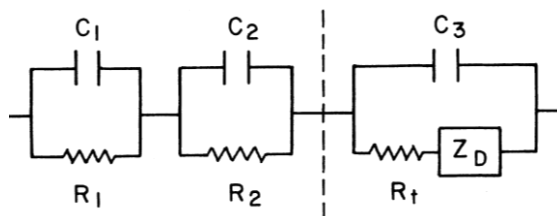


Figura 1.36. Circuito eléctrico que incorpora varios sistemas resistencia-condensador en paralelo para mejorar el ajuste de la respuesta experimental de sistemas electroquímicos (Z_D = elemento Warburg).¹⁷¹

En cualquier caso, para poder obtener de forma fiable R_p debe registrarse la respuesta del sistema a bajas frecuencias, lo cual implica largos tiempos de medida (cerca de una hora) para obtener un espectro de impedancias completo (habitualmente desde 1×10^{-3} Hz a 1×10^6 Hz)^{140,173}. Al igual que con el método de Tafel, esta forma de proceder puede producir alteraciones irreversibles en la muestra analizada¹⁶². Aunque este tipo de técnicas se vieron considerablemente mejoradas a partir de los años 80, aún hoy la

¹⁷⁰ R. Vedalakshmi and K. Thangavel, Reliability of Electrochemical Techniques to Predict the Corrosion Rate of Steel in Concrete Structures, Arab. J. Sci. Eng., 2011, vol. 36, no. 5, pp. 769–783.

¹⁷¹ V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, Corros. Sci., 1998, vol. 40, no. 6, pp. 995–1006.

¹⁷² J. A. González, J. M. Miranda, N. Birbilis and S. Feliu, Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Reinforcing Steel: Limitations and Advantages, Corrosion, 2005, vol. 61, no. 1, pp. 37–50.

¹⁷³ ASTM G106-99(2015), Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. West Conshohocken, PA, 2015.

instrumentación necesaria para registrar espectros de forma precisa es altamente sofisticada¹⁷⁴. Esto limita la aplicación del método EIS en medidas de campo, pues es susceptible de captar altos niveles de ruido.¹⁵

❖ *Ajuste de curvas de respuesta transitoria*

A día de hoy los métodos de análisis de la respuesta transitoria (TR) son la principal opción para medidas de campo, tales como inspección de estructuras de hormigón armado, dada su rapidez en la medida y sencillez en la instrumentación. Al igual que con la EIS, con este tipo de técnicas también es posible emplear métodos de ajuste a modelos teóricos. Algunos autores han apostado por la practicidad frente a la precisión y han optado por ajustar la respuesta transitoria a pulsos galvanostáticos^{175,176} y potencioestáticos^{139,177} a la ecuación que describe el comportamiento del circuito básico de Randles en dominio tiempo (ecuaciones 1.67 y 1.69). Lakshminarayanan utilizó este tipo de modelo para analizar la respuesta obtenida al aplicar perturbaciones de corriente¹⁷⁸ y potencial¹⁷⁹ en forma exponencial controlada. Sin embargo, de las conclusiones de la mayoría de

¹⁷⁴ E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 14: AC Impedance, New York: Springer Science & Business Media, 2010.

¹⁷⁵ H.B.B. Elsener, O. Klinghoffer, T. Frolund, E. Rislund and Y. Schiegg, Assessment of Reinforcement Corrosion by Means of Galvanostatic Pulse Technique, Int. Conf. Repair Concr. Struct. Svolvær, 1997, Norw., no. July, pp. 1–10.

¹⁷⁶ L. Tang. A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. Proceedings of the 9th International Conference on the Durability of Building Materials and Components, March. 2002.

¹⁷⁷ L.J. Kong, G.F. Qiao, T. Zhang and G.P. Song. Steel Bar Corrosion Monitoring by Potentiostatic Pulse Method, Adv. Mater. Res., 2010, vol. 163–167, pp. 2941–2944.

¹⁷⁸ V. Lakshminarayanan. Applications of exponential relaxation methods for corrosion studies and corrosion rate measurement. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 1986, Vol. 97, Nos 3 & 4, pp. 465–477.

¹⁷⁹ V. Lakshminarayanan and S.R. Rajagopalan. A potential controlled transient technique for corrosion studies, J. Electroanal. Chem., 1991, vol. 303, no. 1–2, pp. 95–104.

estos trabajos se deduce que la bondad de ajuste obtenida con este modelo simple no resultó satisfactoria (ver Figura 1.37). Autores como Feliu y Newton, pronto llegaron a la conclusión de que para modelizar correctamente la respuesta transitoria de los sistemas acero-hormigón se necesitaban circuitos más complejos.^{138,143}

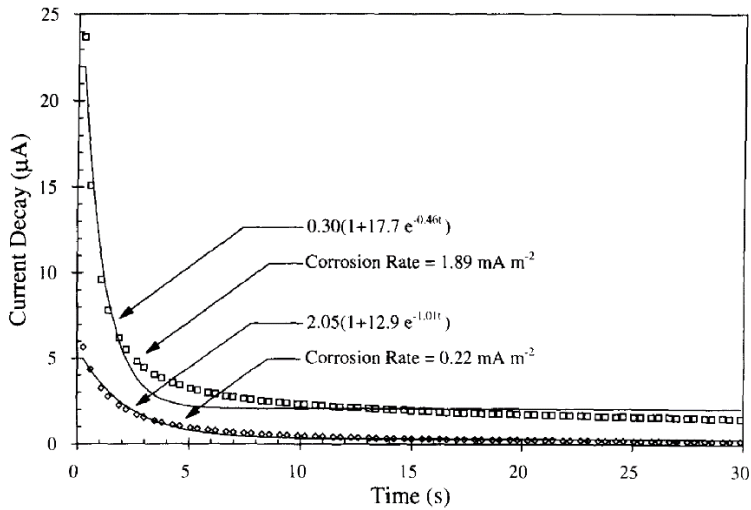


Figura 1.37. Ajuste de las curvas intensidad-tiempo obtenidas por Glass al aplicar un pulso galvanostático sobre una muestra de hormigón en estado activo y pasivo respectivamente.¹³⁹

Newton propuso un circuito que combinaba varios sistemas de resistencia-condensador en paralelo (RC) similar al de la Figura 1.36 para modelizar las curvas $\log \eta_t$ vs t obtenidas de forma galvanostática en muestras de hormigón¹⁴³. Por otro lado, Feliu empleó un circuito de Randles con una rama adicional en paralelo a R_p que incluía una resistencia y un condensador en serie (ver Figura 1.38)¹³⁸. Estos circuitos mejoraban el ajuste respecto al circuito básico, sin embargo, no se encontró una significancia físico-química clara para todos los componentes añadidos.

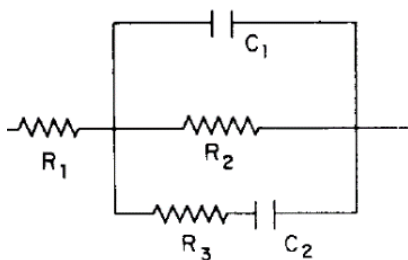


Figura 1.38. Circuito de Randles modificado para empleado por Feliu para ajustar la respuesta de sistemas acero-hormigón al aplicar un pulso potencioestático.¹³⁸

En trabajos posteriores, el propio Feliu estudió la posibilidad de utilizar circuitos muy similares a los empleados para modelizar los espectros de impedancia de la técnica EIS^{163,171}. Sin embargo, la complejidad de los cálculos matemáticos que implican la inclusión de elementos como la impedancia de Warburg obligan a simplificar este tipo de circuitos para aplicaciones reales¹⁸⁰. En la mayoría de los casos se propone sustituir el capacitor del circuito de Randles por un CPE (ver Figura 1.39).

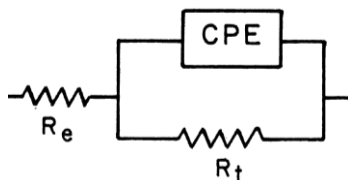


Figura 1.39. Circuito básico de Randles modificado, donde se sustituye el condensador por un CPE, obtenido de la simplificación de modelos más complejos.¹⁶³

Para modelizar la respuesta no exponencial de este tipo de capacitor en el dominio tiempo Birbilis y Deo emplean el formalismo Kohlrausch–

¹⁸⁰ V. Feliu, J. A. González and S. Feliu. Corrosion estimates from the transient response to a potential step, Corros. Sci., 2007, vol. 49, no. 8, pp. 3241–3255.

Williams–Watt (KWW)^{181,182}, mientras que Glass¹⁴¹ aplica la ecuación desarrollada previamente por Reinmuth¹⁸³ para el análisis de transitorios coulóstáticos. De forma alternativa, autores como Hassanein, Lu y Christodoulou proponen distintos algoritmos numéricos para transformar las curvas de carga-descarga de potencial de sistemas acero-hormigón en espectros de impedancia a partir de los cuales obtener los parámetros de corrosión^{158,184,185}. Por otro lado, Feliu propone el mismo circuito equivalente para modelizar la respuesta transitoria a un pulso potencioestático pero utilizando un algoritmo que, aunque también transforma los datos al dominio de frecuencias, permite obtener los parámetros relacionados con el proceso de corrosión sin necesidad de analizar los espectros de impedancia.¹⁸⁰

Por tanto, los métodos de ajuste de las curvas de respuesta transitoria permiten obtener de forma rápida y simultánea el valor de R_p e información complementaria acerca de la interfase acero-hormigón. Además, el uso de modelos teóricos limita sustancialmente los errores atribuidos a tareas de carácter subjetivo durante el análisis de los datos experimentales, como por ejemplo la selección del tramo de la curva donde hallar la constante de tiempo $R_p C_{dl}$.

¹⁸¹ N. Birbilis, K.M. Nairn, and M. Forsyth. Transient response analysis of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 2003, vol. 45, no. 9, pp. 1895–1902.

¹⁸² R.N. Deo, N. Birbilis and J.P. Cull. Measurement of corrosion in soil using the galvanostatic pulse technique, *Corros. Sci.*, 2014, vol. 80, pp. 339–349.

¹⁸³ W.R. Reinmuth. Theory of Diffusion Limited Charge-Transfer Processes in Electroanalytical Techniques. *Analytical Chemistry*, 1962, vol. 34, no 11, p. 1446-1454.

¹⁸⁴ C. Lu and Y. Peiyu. An algorithm of galvanostatic pulse method to determine the corrosion status of reinforcement in concrete, *Corros. Sci.*, 2000, vol. 42, no. 4, pp. 675–686.

¹⁸⁵ C. Christodoulou et. al. On-site transient analysis for the corrosion assessment of reinforced concrete. *Corrosion Science* 62, 2012, pp. 176-183.

Sin embargo, la principal desventaja de los métodos de ajuste reside en la selección de un modelo equivalente que, sin ser demasiado complejo, sea representativo del sistema electroquímico estudiado y todos sus componentes (resistencias, condensadores, impedancias, etc.) estén asociadas a procesos físico-químico reales¹⁶³. Desafortunadamente, los circuitos eléctricos que mejor ajuste presentan son, habitualmente, los de más difícil interpretación¹⁸⁰. Esto ha limitado el uso de este tipo de técnicas para medidas de campo en estructuras de hormigón armado.

Métodos para la determinación directa de I_{CORR}

En la práctica los métodos basados en la obtención del parámetro R_p son los más usados para medidas de velocidad de corrosión de estructuras de hormigón armado in situ. El principal motivo es que son métodos que apuestan por la rapidez en la medida y la sencillez en la instrumentación^{15,180}. A cambio, se pierde cierta precisión, pues con estos métodos se desconoce el valor de la constante B necesaria para determinar la intensidad de corrosión, I_{CORR} , a partir del valor de R_p (ecuación 1.60). Aunque el error cometido al asignar a B un valor entre 13 y 52 mV puede ser asumido para la mayoría de aplicaciones prácticas¹⁸⁶, a lo largo de los años han surgido distintos métodos alternativos para tratar obtener I_{CORR} con una fiabilidad superior, similar a la obtenida con el método de Extrapolación de Tafel, pero manteniendo la condición de no perturbar de forma importante el sistema.

□ *Primeros métodos*

Ya en 1958, Engell propuso un método sencillo que consistía en aplicar dos pulsos potencioestáticos cortos de baja amplitud con sobrepotencial η y $-\eta$ y registrar la respuesta transitoria de intensidad¹⁸⁷. Los parámetros I_{CORR} y b_A se

¹⁸⁶ J.A. González, S. Feliu, P. Rodriguez, E. Ramirez, C. Alonso and C. Andrade. Some questions on the corrosion of steel in concrete Part I: when, how and how much steel corrodes, Mater. Struct. / Matériaux Constr., 1996, vol. 29, no. 1, pp. 40–46.

¹⁸⁷ H.J. Engell, Arch. EisenhilttWes., 1958, 29, p. 553.

obtienen al sustituir los respectivos valores de intensidad al final de cada pulso, I_{η} y $I_{-\eta}$, en un sistema de ecuaciones simple deducido a partir de la ecuación de Wagner-Traud. Este método solo es aplicable a sistemas donde la semirreacción catódica está limitada por difusión ($b_c \rightarrow \infty$)¹¹⁹. De forma prácticamente paralela, Johnson y Barnartt comenzaron a utilizar en los años 60 un método al que denominaron “ratio method”^{188,189}. Básicamente consiste en determinar en la curva intensidad-tiempo, resultante de aplicar un pulso potencioestático de baja amplitud, el valor de la intensidad a dos tiempos distintos, t y $4t$. Introduciendo el valor del ratio $I(t) / I(4t)$ y la pendiente e intersección del tramo lineal del gráfico I vs $t^{1/2}$ en una serie de ecuaciones teóricas que describen los procesos de carga y descarga de electrodos metálicos se obtiene I_{CORR} .

Siguiendo la estela del “ratio method”, el propio Barnartt introdujo pocos años más tarde dos nuevos procedimientos a los que denominó como “two-point method” y “three-point method”¹⁹⁰. En el primero de estos métodos es similar al propuesto por Engell, pues se aplican dos pulsos con igual amplitud y signo contrario (η y $-\eta$). En el segundo método se aplican tres pulsos con sobrepotencial η , 2η y -2η . Al igual que el “ratio method”, se obtienen distintos ratios a partir de los valores de intensidad de corriente registrados al final de cada pulso, pero en este caso el sistema de ecuaciones empleado permite, además de I_{CORR} , obtener b_A y b_C . El “four-point method”, la última versión de

¹⁸⁸ C.A. Johnson, S. Barnartt. Constant-potential reactions simultaneously controlled by charge-transfer and mass-transfer polarization at planar, spherical, and cylindrical electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, vol. 71, no 6, pp. 1637-1646.

¹⁸⁹ C.A. Johnson, S. Barnartt. On the Ratio Method of Analysis of Potentiostatic Current-Time Curves for Planar Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 12, pp. 1256–1257.

¹⁹⁰ S. Barnartt. Two-point and three-point methods for the investigation of electrode reaction mechanisms, *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, no. 8, pp. 1313–1324.

esta saga, fue presentada por Jankowski pocos años después¹⁹¹. En este caso el número de pulsos potencioestáticos aplicados es cuatro (η , 2η , $-\eta$ y -2η) y el sistema de ecuaciones propuesto para obtener I_{CORR} , b_A y b_C es algo más sencillo.

Existen otros métodos que también se basan en la medida del valor de la intensidad de corriente a distintos sobrepotenciales (η), pero en lugar de utilizar pulsos emplean directamente las curvas de polarización obtenidas con un barrido potenciodinámico cíclico de baja amplitud. Periassamy propone determinar I_{CORR} a partir de una serie de ecuaciones en las que se introduce la pendiente e intersección de dos gráficos lineales construidos a partir del valor de la intensidad anódica (I_A) y catódica (I_C) a 5 valores distintos de η ¹⁹². Para el cálculo de I_{CORR} este método precisa obtener R_p mediante el método “tradicional” (pendiente de la tangente a la curva en el E_{CORR}). El mismo inconveniente presenta el método de Bandy, sin embargo, con el sistema de ecuaciones propuesto solamente es necesario determinar I_A/I_C a un único valor de η ¹⁹³. Este mismo autor modifica este método, empleando η y $-\eta$, para obtener directamente de las ecuaciones R_p e I_{CORR} , pero sin determinar el valor de las pendientes de Tafel b_A y b_C .

Los cálculos necesarios para resolver las ecuaciones de la mayoría de estos métodos son considerablemente laboriosos, aunque actualmente podrían

¹⁹¹ J. Jankowski and R. Juchniewicz. A four-point method for corrosion rate determination, *Corros. Sci.*, 1980, vol. 20, no. 7, pp. 841–851.

¹⁹² M. Periassamy and P. R. Krishnaswamy. Corrosion rate and tafel slopes from polarization curves, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 61, no. 3, pp. 349–352.

¹⁹³ R. Bandy. The simultaneous determination of tafel constants and corrosion rate—a new method. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, no 8-9, p. 1017-1028.

agilizarse mediante el uso de programas informáticos¹⁹⁴. Sin embargo, muchas de estas ecuaciones solamente son aplicables bajo condiciones muy específicas, lo que obliga a conocer el mecanismo del proceso estudiado de antemano.¹⁹⁵

□ *Métodos gráficos*

Mucho más simple es el método de análisis gráfico propuesto por Oldham y Mansfeld a principios de los años 70¹⁹⁶. Estos autores defienden la no linealidad de la curva de polarización en las inmediaciones del E_{CORR} . Para analizar esta zona no lineal emplean una serie de comprobaciones gráficas para obtener unos coeficientes que permiten determinar I_{CORR} a partir de unas tablas construidas previamente por los propios autores. Aunque este método no precisa cálculos complejos, el proceso de análisis es bastante costoso y además viene condicionado por los posibles errores de imprecisión propios de cualquier método de tipo gráfico¹⁹¹. Este método, al igual que el de Bandy¹⁹³, está pensado para obtener I_{CORR} sin necesidad de determinar las pendientes de Tafel, b_A y b_C , lo cual, según los autores, simplifica y agiliza la monitorización de los procesos de corrosión en aplicaciones industriales. Sin embargo, según el propio Mansfeld, a partir de las pendientes de Tafel es posible extraer conclusiones importantes acerca de los mecanismos de corrosión de los sistemas estudiados.¹⁹⁷

¹⁹⁴ V.S. Beleevskii et. al. Estimating corrosion current and Tafel constants from the curvature of voltammetric curves near the free-corrosion potential. *Protection of metals*, 2004, vol. 40, no 6, pp. 566-569.

¹⁹⁵ P. J. Moreland and J. C. Rowlands. Technique and Instrumentation for Polarisation Resistance Measurements: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on 'Physicochemical Testing Methods of Corrosion—Fundamentals and Application,' *Br. Corros. J.*, 1977, vol. 12, no. 2, pp. 72–79.

¹⁹⁶ K. B. Oldham and F. Mansfeld. Corrosion rates from polarization curves: A new method, *Corros. Sci.*, 1973, vol. 13, no. 10, pp. 813–819.

¹⁹⁷ F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion*, 1973, vol. 29, no 10, pp. 397-402.

El método coulométrico propuesto por Kanno pocos años más tarde resuelve parte del problema, pues mantiene la simplicidad de cálculo permitiendo obtener las pendientes de Tafel¹⁹⁸. Para ello aplica dos pulsos coulométricos de igual magnitud y distinto signo (ΔQ y $-\Delta Q$). A partir del método de linealización de la curva de relajación del potencial (η vs t) utilizado previamente por el propio Kanno se obtiene R_p ¹⁵⁵. Se hallan los intervalos de tiempo, t_1 , t_2 y t_3 , correspondientes a tres puntos de la curva η vs t que cumplan $\Delta\eta = \Delta\eta_1 - \Delta\eta_2 = \Delta\eta_2 - \Delta\eta_3 \leq 10$ mV (ver Figura 1.40). Sustituyendo $\Delta\eta$, t_1 , t_2 y t_3 en una ecuación sencilla se obtiene tanto b_A , tomando los valores de la curva anódica, como b_C , tomando los valores de la curva catódica. Conocido R_p , b_A y b_C el cálculo de I_{CORR} es inmediato (ecuación 1.59). Aunque este método es rápido y sencillo está sujeto a las limitaciones propias de un método gráfico. De hecho, Kanno observó que los resultados de I_{CORR} obtenidos son aproximadamente un 25% superiores respecto al método de Extrapolación de Tafel.

□ *Métodos de ajuste*

Una alternativa a los métodos gráficos es el método de ajuste de las curvas de polarización desarrollado por Mansfeld hacia 1973¹⁹⁷. Previa determinación de R_p por el método “tradicional”, obtiene las pendientes de Tafel mediante el ajuste por mínimos cuadrados de la curva experimental $2.3 R_p \Delta I$ vs η a un set de curvas teóricas calculadas con distintos valores de b_A y b_C . Para que este método no resulte demasiado costoso y lento deben emplearse métodos de cálculo iterativos integrados en programas informáticos sofisticados, entre los

¹⁹⁸ Kanno, K.; Suzuki, M; Sato, Y. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulometric method. Corrosion science, 1980, vol. 20, no 8-9, p. 1059-1066.

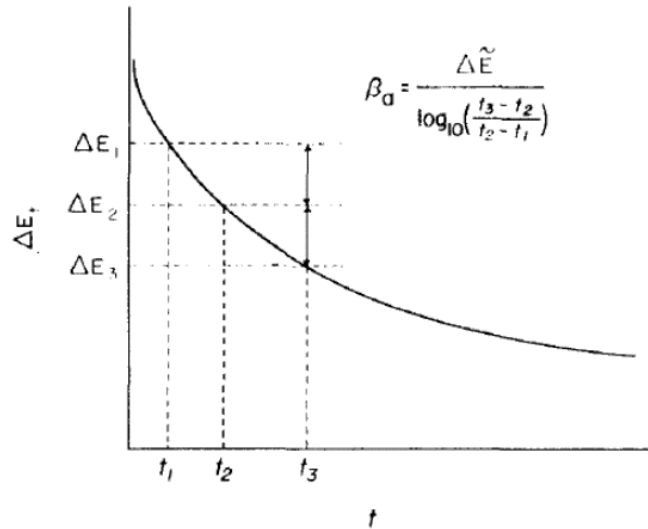


Figura 1.40. Método propuesto por Kanno para obtener las pendientes de Tafel a partir del análisis gráfico de la curva de relajación del potencial tras aplicar un pulso coulométrico.¹⁹⁸

que se encuentran los desarrollados por Gerchakov¹⁹⁹, Walter¹³⁶, Rocchini²⁰⁰ o el propio Mansfeld²⁰¹, todos ellos basados en la idea de no linealidad de la curva de polarización en las inmediaciones del E_{CORR} . La propuesta de Walter consiste en ajustar por mínimos cuadrados la diferencia de los potenciales de una curva experimental obtenida mediante pulsos galvanostáticos cortos de distinta amplitud y la curva teórica construida con la ecuación de Wagner-Traud¹³⁶. El método de aproximaciones sucesivas desarrollado por Rocchini es algo más complejo, pues, aunque también ajusta la curva al modelo teórico de Wagner-

¹⁹⁹ S. M. Gerchakov, L. R. Udey and F. Mansfeld. Improved Method for Analysis of Polarization Resistance Data., Corrosion, 1981, vol. 37, no. 12, pp. 696–700.

²⁰⁰ G. Rocchini. The determination of Tafel slopes by the successive approximation method, Corros. Sci., 1995, vol. 37, no. 6, pp. 987–1003.

²⁰¹ F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, Corros. Sci., 2005, vol. 47, no. 12, pp. 3178–3186.

Traud, emplea ecuaciones polinómicas de cuarto orden de cuyos coeficientes obtiene I_{CORR} , b_A y b_C .²⁰⁰

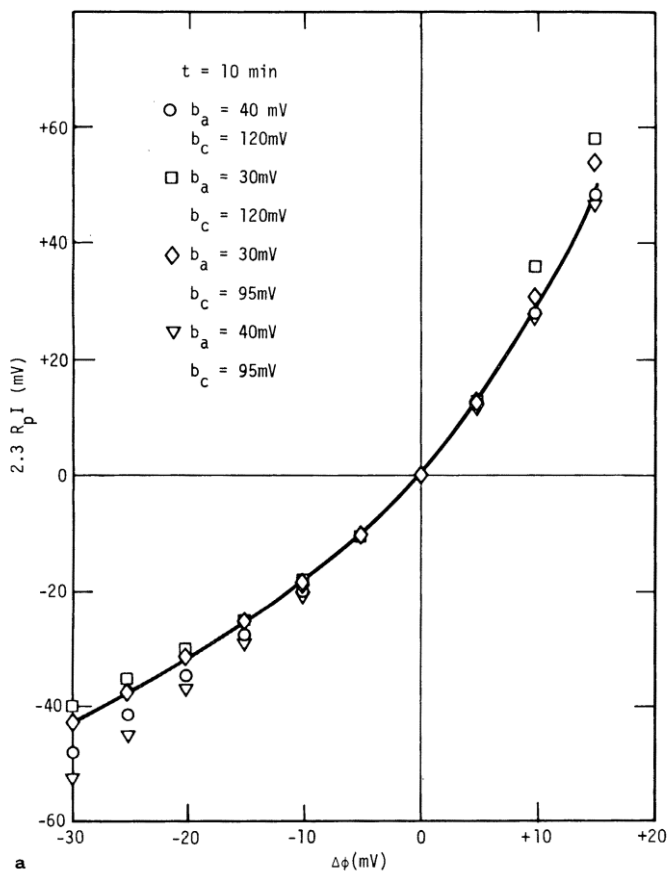


Figura 1.41. Método propuesto por Mansfeld donde la curva experimental (línea sólida) se superpone gráficamente con varias curvas teóricas (símbolos). Se toma el valor de las pendientes de Tafel del modelo teórico que más se acerque a los datos experimentales.¹⁹⁷

La ventaja de este tipo de métodos de ajuste es que permiten automatizar, en cierto grado, el proceso de análisis de resultados. Sin embargo, se ha demostrado que algunos de estos programas de análisis arrojan resultados

incoherentes, o directamente no encuentran una solución, si los datos experimentales presentan cierto nivel de ruido o las curvas presentan una morfología distinta a la esperada para procesos de corrosión no demasiado complejos^{199,201}. Para solventar este problema algunos softwares incluyen una base de datos con valores experimentales de los distintos parámetros a ajustar^{197,199,200,201}. De esta forma, si durante el ajuste no se encuentra solución apropiada para alguno de ellos se toma directamente de este listado el valor más adecuado al tipo de sistema estudiado. En estos casos se obtendrían valores de I_{CORR} , b_A y b_C más bien aproximados.

□ *Método de aproximación a la región de Tafel*

Una alternativa interesante es el método LAERT (Large Amplitude Exponential Relaxation Technique) presentado por Lakshminarayanan en 1986¹⁷⁸. Se trata básicamente en construir aquellas partes de la curva de polarización necesarias para obtener b_A , b_C y I_{CORR} a través del método de Extrapolación de Tafel. El tipo de perturbación empleado es un transitorio de corriente con forma $\Delta I \cdot e^{(-t/\tau_C)}$ y se registra respuesta η vs t (ver Figura 1.42).

La primera vertiente del método consiste en aplicar varias perturbaciones, tanto anódica como catódicas, con distinto ΔI y una constante de tiempo τ_C fija. Al final de cada pulso, cuando $t = t_{MAX}$, se determina el valor de $\eta(t_{MAX})$ e $I(t_{MAX})$. Del gráfico $\log |I(t_{MAX})|$ vs $\eta(t_{MAX})$ se obtienen las pendientes de Tafel e I_{CORR} .

La segunda variante del método se basa en la morfología creciente-decreciente de la curva η vs t . Para un tramo concreto de esta curva se repite un mismo valor de sobrepotencial a dos tiempos distintos (t_1 y t_2). Sustituyendo t_1 y t_2 , junto con los valores de intensidad exponencial aplicada (I_1 y I_2) correspondientes, en una serie de ecuaciones se obtiene la corriente farádica I_F para cada valor de sobrepotencial (η_t) registrado. Representando $\log |I_F|$ vs η_t para una perturbación anódica y otra catódica se obtiene de nuevo el gráfico necesario para la Extrapolación de Tafel.

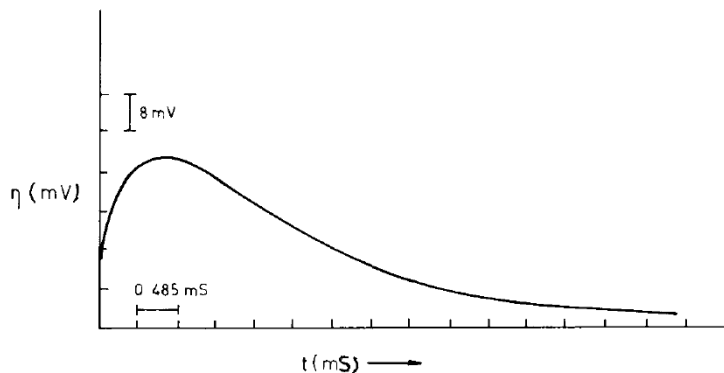


Figura 1.42. Curva sobrepotencial-tiempo obtenida por Lakshminarayanan al aplicar un pulso de intensidad en forma exponencial de relajación.¹⁷⁸

En este tipo de métodos los valores de ΔI aplicada deben seleccionarse con cautela. La perturbación debe ser suficientemente elevada para obtener los tramos lineales de la curva de polarización, pero si resultase excesiva la muestra podría sufrir alteraciones irreversibles. Por desgracia, los transitorios de corriente exponencial de relajación empleados en estos métodos no permiten controlar fácilmente el nivel de polarización al que se somete a la muestra. Además, para interpretar correctamente las curvas η vs t debe compensarse el efecto de la caída óhmica previamente.¹⁷⁸

□ *Otros métodos recientes*

Entre los métodos más recientes se encuentra el propuesto por Sathiyarayanan²⁰². El procedimiento empleado para determinar I_{CORR} consiste en aplicar un pulso galvanostático anódico (I_{APP}) y determinar en la curva de relajación del potencial (η vs t) el punto inmediatamente posterior a la caída abrupta del potencial consecuencia de la caída óhmica (ver Figura

²⁰² S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan and G. Venkatachari. Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique, *Cem. Concr. Compos.*, 2006, vol. 28, no. 7, pp. 630–637.

1.43). Al valor de sobrepotencial correspondiente lo denomina *OFF-potential* y considera que $\eta_A = \text{OFF-potential}$. De este modo, particularizando la ecuación de Wagner-Traud para la reacción anódica calcular I_{CORR} como,

$$I_{\text{CORR}} = \frac{I_{\text{APP}}}{[e^{2.3 \eta_A/b_A}]} \quad (1.92)$$

Aunque este método presenta la ventaja de compensar la caída óhmica del sistema, el tener que asignar un valor teórico a la pendiente de Tafel anódica b_A supone una limitación importante.

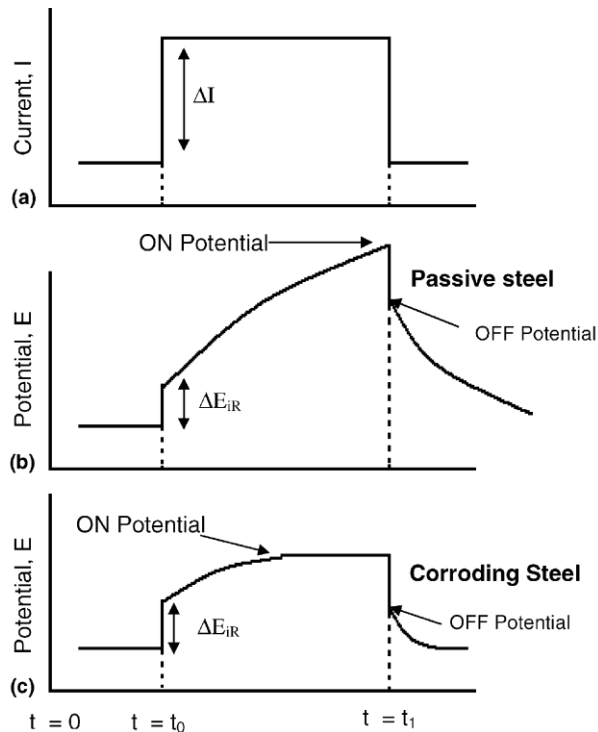


Figura 1.43. Ejemplo en una muestra pasiva (b) y otra activa (c) del método propuesto por Sathiyarayanan para la obtención de I_{CORR} a partir del valor del potencial registrado tras superarse la caída óhmica (OFF-Potential) en la curva de relajación de potencial (a) obtenida tras un pulso galvanostático.²⁰²

Otra alternativa reciente es el método propuesto por Poursaee²⁰³. Es un método sencillo en el que se aplica un pulso potencioestático de baja amplitud, $\eta_{APP} = 20$ mV, durante 150 segundos y se registra la señal ΔI vs t . Al integrar esta curva se obtiene la carga total, q_T , consumida por el sistema durante la polarización. Si la capacitancia del condensador de la doble capa, C_{dl} , es conocida se puede obtener la cantidad de carga invertida en el proceso de corrosión durante la polarización, q_{CORR} ,

$$q_{CORR} = q_T - C_{dl} \eta_{APP} \quad (1.93)$$

La pérdida de masa, Δm , durante el tiempo de polarización se determina a partir de la Ley de Faraday,

$$\Delta m \text{ (g)} = \frac{q_{CORR} M}{n F} \quad (1.94)$$

donde, M es la masa atómica del acero ($\approx 55.845 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), n es el número de electrones que participan en el proceso farádico (en este caso 2) y F es la constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Extrapolando el valor de Δm puede obtener la pérdida de masa durante un año, Δm_Y , que puede ser expresada como pérdida de sección por año, lo que habitualmente se conoce como velocidad de corrosión, V_{CORR} ,

$$V_{CORR} (\mu\text{m} \cdot \text{año}^{-1}) = \frac{\Delta m_Y}{\rho A} \cdot 10 \quad (1.95)$$

siendo ρ la densidad del acero ($7.875 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) y A el área en cm^2 del electrodo metálico estudiado. Conocido este parámetro se puede particularizar la ecuación 1.42 para el caso del acero y así determinar fácilmente la densidad de corrosión, i_{CORR} ,

²⁰³ A. Poursaee, Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2010, vol. 40, no. 9, pp. 1451–1458.

$$i_{\text{CORR}} (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) = \frac{V_{\text{CORR}}}{0.116} \cdot 10^2 \quad (1.96)$$

Este método, aunque es relativamente rápido y sencillo, presenta la principal desventaja de tener que asignar un valor de C_{dl} teórico o determinar su valor real con algún ensayo adicional. Además, también debe obtenerse el valor de R_s , pues debe compensarse la caída óhmica del sistema. Otro de los inconvenientes es que no permite conocer el valor de las pendientes de Tafel.

1.3.3. Sistemas de monitorización de la corrosión en estructuras de hormigón armado

1.3.3.1. Sistemas portátiles para la medida in situ

Resistividad

Los equipos para la medida de la resistividad in situ se basan en el método de Wenner o de 4 puntas. Esto permite crear equipos sencillos de fácil implementación sobre la superficie de la estructura. Entre los más utilizados se encuentran el equipo desarrollado por Geocisa y el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc)²⁰⁴, y el dispositivo Resipod comercializado por la empresa Proceq (ver Figura 1.44)²⁰⁵.



Figura 1.44. Dispositivo Resipod de la empresa Proceq para medir la resistividad del hormigón in situ.²⁰⁵

²⁰⁴ C. Andrade. "La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y su durabilidad", Interempresas.net, n.p., (23/12/2009), www.interempresas.net/Construccion/Articulos/36554-La-resistividad-electrica-como-parametro-de-control-del-hormigon-y-su-durabilidad. [10/03/2018].

²⁰⁵ Concrete Resistivity Meter - Resipod | PCTE. [online] Pcte.com.au. Available at: <http://www.pcte.com.au/resipod-resistivity-meter> [Accessed 10 Mar. 2018].

Potencial de corrosión

Los equipos para realizar medidas del potencial de corrosión son relativamente sencillos, pues únicamente se precisa un voltímetro que mida la diferencia de potencial entre la armadura y el electrodo de referencia. Los electrodos de calomelanos saturado (ECS); de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl); y de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄) son los que suelen emplearse para medidas in situ dado que exhiben un potencial constante y reproducible frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Entre los equipos más sofisticados para este tipo de pruebas se encuentra el Profometer de la empresa Proceq²⁰⁶. Aunque emplea el electrodo de cobre/sulfato de cobre permite la conexión de otros tipos de electrodos de referencia habituales. Para mapeos en grandes superficies ha desarrollado electrodos integrados en sistemas rodantes como los ilustrados en la Figura 1.45.

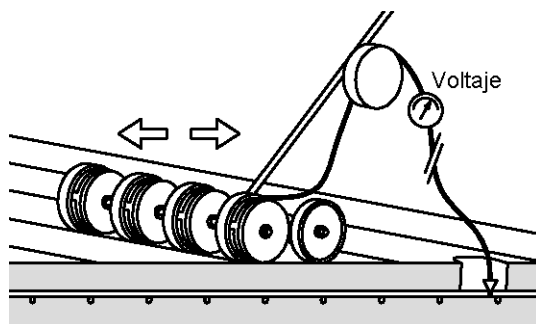


Figura 1.45. Sistema rodante de electrodos de referencia comercializado por Proceq para realizar mapeos de potencial de corrosión en grandes superficies.²⁰⁶

²⁰⁶ Profometer Corrosion - Half Cell Potential Meter - PCTE. [online] Available at: <http://www.pcte.com.au/profometer-corrosion> [Accessed 10 Mar. 2018].

El novedoso dispositivo XCell comercializado por Giatec incorpora una aplicación para Smartphone o Tablet que permite recoger y gestionar, vía Bluetooth, toda la información recogida durante la inspección.²⁰⁷

Velocidad de corrosión

La principal dificultad para determinar la velocidad de corrosión in situ de las armaduras embebidas es acotar el tramo de armadura a ensayar. En medidas sobre probetas el tamaño del contraelectrodo (CE) siempre es superior al del electrodo de trabajo (ET), sin embargo, en medidas sobre estructuras, habitualmente de gran tamaño, se da la situación contraria. En consecuencia, la corriente aplicada sobre la armadura no se distribuye de forma uniforme. De hecho, se produce una atenuación de la señal a medida que aumenta la distancia respecto al CE. Por tanto, no es posible determinar con precisión la superficie afectada por la polarización. Ante esta situación se plantean dos posibilidades, bien calcular la distancia máxima alcanzada de forma efectiva por el campo eléctrico, o bien confinar la señal aplicada a una zona delimitada.¹⁴⁰

La distancia máxima se determina como la longitud, medida a partir del borde del contraelectrodo colocado superficialmente, donde la corriente aplicada se mantiene en un 90% de su magnitud inicial (ver Figura 1.46)²⁰⁸. Este factor, habitualmente denominado longitud crítica (L_{CRIT}), depende del ratio R_p/R_s y es independiente del tamaño del CE. El valor de L_{CRIT} no es constante por lo que debe calcularse, según modelos lineales²⁰⁹, antes de cada medida. Además, se han observado valores de en torno a 10 cm para este parámetro, lo que impide

²⁰⁷ Giatec Scientific Inc. (2018). XCell™ | Half-Cell Corrosion Mapping | Giatec Scientific Inc. [online] Available at: <https://www.giatecscientific.com/corrosion/xcell/> [Accessed 12 Mar. 2018].

²⁰⁸ C. Andrade et. al. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Mater. Struct. Constr., 2004, vol. 37, no. 273, pp. 623–643.

²⁰⁹ S. Feliu et. al. On-site determination of the polarization resistance in a reinforced concrete beam. Corrosion, 1988, vol. 44, no 10, p. 761-765.

identificar de forma precisa zonas donde la corrosión es localizada²⁰⁹. Estas desventajas limitan la aplicación de esta metodología para medidas in situ.

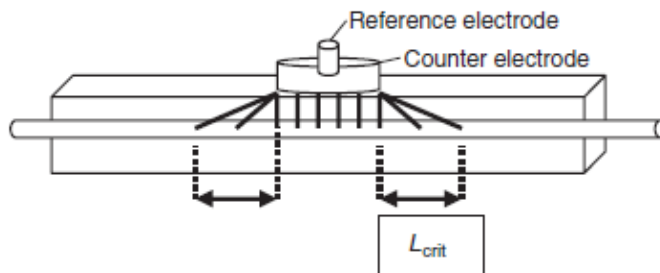


Figura 1.46. Medida sin confinamiento de la señal donde la señal aplicada se distribuye de forma cuasihomogénea hasta el área delimitada por la longitud crítica (L_{CRIT}).¹⁴⁰

Los equipos portátiles incorporan un potencióstato/galvanostato de reducida dimensión capaz de aplicar el tipo de perturbación correspondiente de forma controlada y de registrar la señal respuesta con suficiente precisión¹⁴⁰. Además, presentan la gran ventaja de que permiten conocer con suficiente precisión la superficie de armadura ensayada. Para ello incorporan un electrodo auxiliar en forma de anillo que rodea al electrodo de referencia (ER) y al contraelectrodo (CE) (ver Figura 1.47). Su función es la de confinar la señal de corriente aplicada al tramo de armadura situado justo debajo del CE. Esto se consigue aplicando una segunda corriente desde el anillo de guarda a la armadura que repele y concentra las líneas de campo entre el CE y el ET.¹⁵²

Los instrumentos GalvaPulse® de Germann Instruments y Gecor 08® de la empresa Geocisa emplean el tipo de configuración descrita para determinar la velocidad de corrosión. Ambos métodos se basan en la determinación del parámetro R_p a partir de la curva de carga (potencial-tiempo) obtenida al aplicar un pulso galvanostático (ver Figura 1.48). El dispositivo GalvaPulse® emplea un electrodo de referencia Ag/AgCl y, tanto el anillo de guarda como el CE, son de zinc. La longitud de armadura

polarizada es de aproximadamente 70 mm²¹⁰. El equipo Gecor 08® incorpora dos electrodos de referencia adicionales, llamados "controladores de anillo". Su función es equilibrar las corrientes interna (CE-ET) y externa (anillo de guarda-ET) para optimizar el confinamiento.^{3,210}

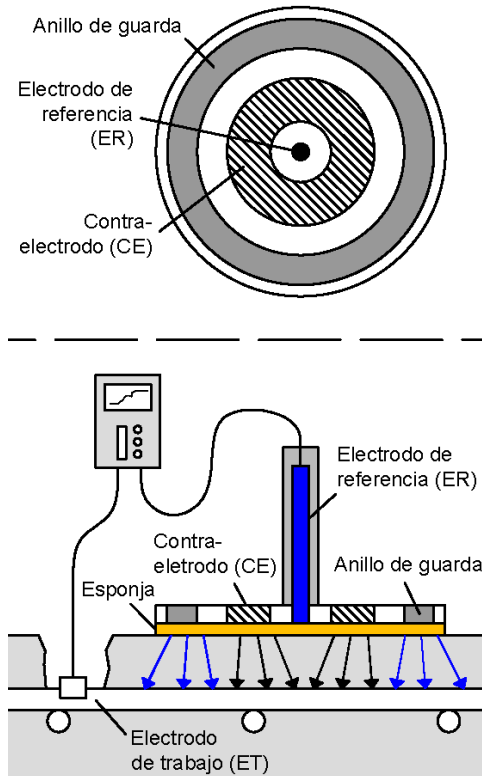


Figura 1.47. Configuración estándar empleada por los equipos de medida portátiles de la velocidad de corrosión de las armaduras.²⁰⁸

²¹⁰ C. Andrade, I. Martínez Sierra, C. Alonso and J. Fullea. Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, Mater. Construcción, 2001, vol. 51, no. c, pp. 97–107.

Hay que tener en cuenta que en ocasiones el confinamiento puede verse afectado por factores como la resistencia eléctrica o la geometría del elemento²¹¹. Por otro lado, la inspección sobre elementos ya construidos implica el acceso a las armaduras, lo que implica identificar previamente su posición e ir realizando catas en cada zona de la estructura a evaluar con estos equipos portátiles (ver Figura 1.47).

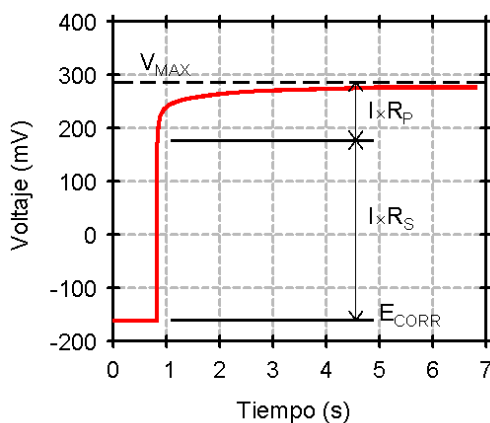


Figura 1.48. Método de análisis de la curva de carga (potencial-tiempo) obtenida al aplicar un pulso galvanostático empleado por los instrumentos portátiles para estimar la velocidad de corrosión de las armaduras.¹⁷⁵

1.3.3.2. Monitorización mediante sensores embebidos

Desde hace décadas existe un gran interés por el uso de sensores embebidos para monitorizar en tiempo real y a largo plazo la durabilidad de las estructuras de hormigón armado. Este tipo de sistemas permiten detectar con suficiente antelación la aparición de procesos de corrosión. De esta forma es posible trazar estrategias de mantenimiento y/o de intervención eficientes que impidan que la

²¹¹ S. Feliu, J. A. González, J. M. Miranda and V. Feliu. Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, no. 1, pp. 217–238.

estructura alcance niveles de deterioro que afecten a su durabilidad. Los principales atractivos de este tipo de sistemas son la reducción progresiva de los costes de implementación, la minimización de las operaciones de revisión y mantenimiento, y automatización de la adquisición y análisis de datos pudiendo así prescindir de personal cualificado.^{3,43}

Electrodos de referencia

Uno de los elementos más importantes de cualquier sistema de sensores es el electrodo de referencia, pues debe ser lo suficientemente robusto para ser embebido y mantener un potencial estable a largo plazo. Los electrodos de Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂ and Cu/CuSO₄ no pueden ser utilizados en sistemas embebidos, pues en su interior contienen una disolución que fácilmente puede pasar al hormigón contaminándolo con los cloruros o sulfatos disueltos que podrían provocar la corrosión local de la armadura.²¹²

Hacia finales de 1970 comenzaron a desarrollarse los primeros electrodos de referencia embebidos para controlar el potencial de corrosión de estructuras sometidas a sistemas de protección catódica^{213,214}. Sin embargo, han sido necesarias varias décadas de trabajo para conseguir electrodos suficientemente fiables. Principalmente existen dos categorías: las pseudorreferencias y las referencias en estado sólido. El potencial de las pseudorreferencias solamente es totalmente estable bajo unas condiciones muy específicas. Alambres de Pt, Mo, Ag

²¹² V. Maruthapandian, V. Saraswathy and S. Muralidharan. Development of solid state embeddable reference electrode for corrosion monitoring of steel in reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, 2016, vol. 74, pp. 100–108.

²¹³ M. Raupach, B. Elsener, R. Polder and J. Mietz. *Corrosion of Reinforcement in Concrete: Mechanisms, Monitoring, Inhibitors and Rehabilitation Techniques*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2007; ISBN 1-84569-210-1.

²¹⁴ G. Schuten, J. Leggedoor, R. Polder and W.H.A. Peelen. 24—Renovation of the cathodic protection system of a concrete bridge after 12 years of operation. In *Corrosion of Reinforcement in Concrete*; Raupach, M., Ed.; European Federation of Corrosion (EFC) Series; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2007; pp. 300–306, ISBN 978-1-84569-210-0.

anodizados han sido utilizados como pseudorreferencias²¹². Las referencias en estado sólido presentan una mayor estabilidad a medio/largo plazo. Además, no requieren mantenimiento lo que permite su uso como electrodo de referencia embebido. Concretamente, los sensores de tipo metal/metal-óxido (MMO) son los que mayores garantías ofrecen. Entre los MMO más utilizados se encuentran los electrodos de Mn/MnO₂, Mn/MnO₃²¹² NiFe₂O₄²¹⁵ y Ti/TiO₂^{216,217}.

Durante la rehabilitación de las cubiertas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid se implementaron una serie de referencias de Mn/MnO para monitorizar el potencial de corrosión (E_{CORR}) de la estructura.²¹⁸

Sensores de corrosión

Los dispositivos más modernos han sido diseñados para determinar la velocidad de corrosión. Para ello, estos sistemas incorporan, además del electrodo de referencia (ER), un contraelectrodo (CE) y un electrodo de trabajo (ET). La configuración de este tipo de sistemas depende del estado de la estructura a monitorizar¹⁶. En estructuras existentes suelen emplearse sistemas de montaje superficial en los que únicamente se deja embebido el ER¹⁴⁰. Uno de los dispositivos más utilizados en estos casos es el CorroEye® de Germann Instruments en el que, aunque se deja una

²¹⁵ S. J. Kwon, H. S. Lee and D. J. Park. A novel in-situ corrosion monitoring electrode for reinforced concrete structures, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 259, pp. 1129–1144.

²¹⁶ S. Muralidharan, T.H. Ha, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee and D.K. Kim. A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures. *Measurement*, 2007, 40 (6), pp. 600–606.

²¹⁷ S. Dong, C. Lin, R. Hu, L. Li and R. Du. Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor. *Electrochimica Acta* 2008, 56, pp. 1881–1888.

²¹⁸ A. Castillo, C. Andrade, I. Martínez, N. Rebolledo, L. Fernández-Troyano, G. Ayuso, J. Cuervo, J. Junquera, C. Santana and J. Delgado, Evaluación y monitorización de la durabilidad de las cubiertas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid, *Assess. Monit. Durab. shell Struct. Zarzuela Racecourse Madrid*, 2011, vol. 63, no. 524, pp. 33–41.

referencia de Mn/MnO₂ embebida, el CE se integra en un sistema de anillo de guarda y el ET sigue siendo la propia armadura (ver Figura 1.49).²¹⁹

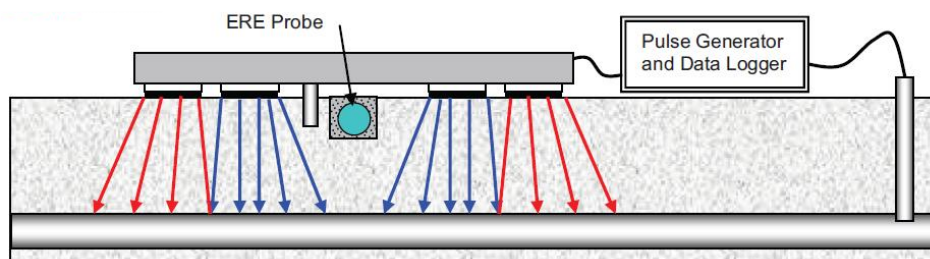


Figura 1.49. Esquema de la configuración utilizada por el equipo CorroEye® de Germann Instruments.²¹⁹

Si se trata de una estructura en construcción todos los electrodos que componen el sistema quedan embebidos cerca de las armaduras (en la zona de recubrimiento)²¹⁰ y deben ser lo suficientemente robustos para soportar el proceso de hormigonado¹⁴⁰. Como ET suelen emplearse una o varias piezas de acero, de similar composición a las armaduras, cuya superficie es conocida. El reducido tamaño de estos ET permite utilizar un CE también de dimensiones reducidas, habitualmente de acero inoxidable³. El sensor propuesto por Poursaei utiliza barras de grafito como CE y ER. Sin embargo, el grafito como ER no es suficientemente estable a largo plazo.²²⁰

La configuración de 3 electrodos de estos sistemas permite aplicar cualquiera de las técnicas de polarización descritas en el apartado 1.3.2.2 “Determinación de la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas”. La práctica habitual

²¹⁹ Avantech.in. (2018). Germann Instruments, Denmark | Business Alliance | Avantech Engineering Consortium Pvt. Ltd. [online] Available at: <http://www.avantech.in/business-alliances/germann-instruments.aspx> [Accessed 11 Mar. 2018].

²²⁰ A. Poursaei. Automatic system for monitoring corrosion of steel in concrete. *Advances in Engineering Software*, 2009, vol. 40, no 11, p. 1179-1182.

consiste en estimar la velocidad de corrosión (i_{CORR} o V_{CORR}) a partir de la resistencia a la polarización (R_p).

Un ejemplo es el sensor diseñado por Xu et al., el cual está preparado para determinar, en distintos frentes, la velocidad de corrosión mediante el método de la resistencia a la polarización lineal (LPR)²²¹. Como se aprecia en la Figura 1.50, utiliza pequeñas piezas de acero negro como ET, ensambladas junto a un CE de acero inoxidable y un ER de Ti/TiO₂.

El dispositivo desarrollado por Pereira et al. incorpora el mismo tipo de electrodos, pero en este caso la configuración es más sencilla para reducir su tamaño y así poderlo implementar en estructuras existentes (ver Figura 1.51)²²². Además, plantea una configuración alternativa en la que utiliza la propia armadura como ET, para lo cual debe cortar el tramo a utilizar como electrodo y conectar un cable eléctrico. Estos métodos propuestos por Pereira et al. estiman la velocidad de corrosión a partir de la resistencia a la polarización obtenida a partir de la intensidad registrada al aplicar un pulso potencioestático.¹⁶

Sensores galvánicos

Un sensor galvánico está formado por una pareja de electrodos de distinto grado de nobleza²²³. De este modo, cuando los agentes agresivos, como cloruros o CO₂, difunden por la estructura y alcanzan el sensor se forma una macrocelda entre el metal menos noble (ánodo) y el metal más noble (cátodo). Por tanto, la intensidad

²²¹ C. Xu, Z. Li, W. Jin. A new corrosion sensor to determine the start and development of embedded rebar corrosion process at coastal concrete. *Sensors*, 2013, vol. 13, no 10, p. 13258-13275.

²²² E.V. Pereira, R.B. Figueira, M.M. Salta and I.T.E. Fonseca. Embedded Sensors for Corrosion Monitoring of Existing Reinforced Concrete Structures, *Mater. Sci. Forum*, 2008, vol. 587–588, no. June, pp. 677–6818.

²²³ J.P. Broomfield. *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair*, 1st ed. London: E & FN Spon (Chapman & Hall), 1997.

galvánica (I_{GAL}) medida entre los electrodos de cada pareja puede asociarse con la presencia de iones agresivos que desencadenan el proceso de corrosión.^{16,223}

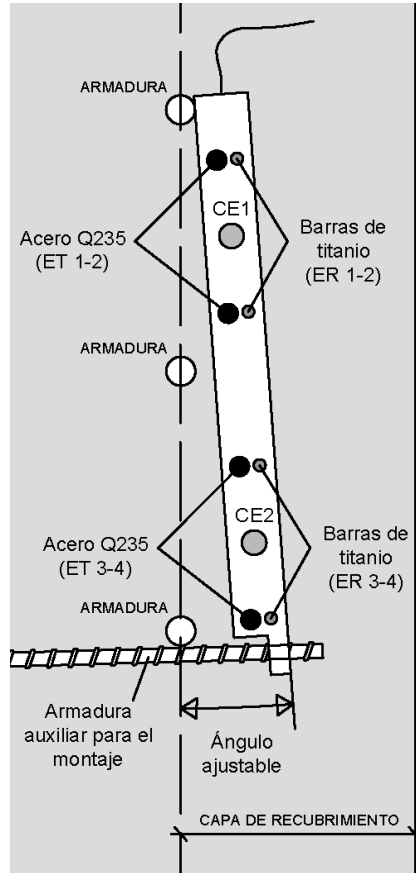


Figura 1.50. Esquema del sensor de corrosión desarrollado por Xu et al.²²¹

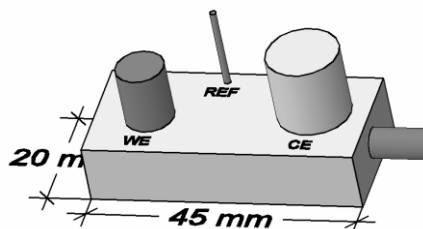


Figura 1.51. Esquema del sensor de corrosión desarrollado por Pereira et al.²²²

Habitualmente se distribuyen varias piezas de acero al carbono (ánodos) a lo largo de la capa de recubrimiento junto un cátodo de acero inoxidable o de zinc (ver Figura 1.52)²²⁴. De esta forma es posible monitorizar el avance de los agentes agresivos, anticipando así su llegada a la armadura.¹⁶

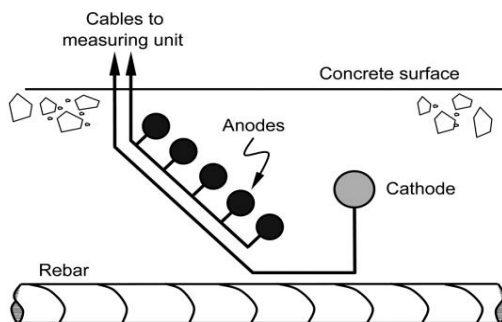


Figura 1.52. Ejemplo de sensor galvánico.¹⁰⁷

El sistema CorroWatch® de la empresa FORCE se basa en la medida de corrientes galvánicas para detectar el inicio de la corrosión en estructuras de nueva planta. Esta misma empresa comercializa el equipo CorroRisk® para la monitorización de estructuras existentes.²²⁵

Sensores potenciométricos para pH y cloruros

En los últimos años se han comenzado a desarrollar sensores potenciométricos para monitorizar el acceso de cloruros o el avance de la carbonatación en estructuras de hormigón. El potencial electroquímico de estos sensores es sensible a estos fenómenos. Por tanto, un seguimiento en continuo del potencial de los

²²⁴ T. Park, Y.S. Choy, J.G. Kim and L. Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structure: Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete. Cement and concrete research, 2005, vol. 35, no 9, pp. 1814-1819.

²²⁵ Forcetechnology.com. (2018). Probes and measuring equipment for corrosion monitoring of steel reinforcement. [online] Available at: <https://forcetechnology.com/en/maritime-industry/ports-harbours/probes-and-measuring-equipment-for-corrosion-monitoring-of-steel-reinforcement> [Accessed 11 Mar. 2018].

sensores permite detectar cambios en la concentración de cloruros o en el pH (ver Figura 1.53).²²⁶

Variantes del electrodo Ag/AgCl han sido embebidos en elementos de hormigón para la detección de cloruros, presentando una vida útil de entre 4 y 4.5 años. La implementación en hormigón armado de sensores para la medida del pH es poco habitual. Recientemente se han desarrollado sensores de tipo óptico con los que se han obtenido buenos resultados, pero su respuesta a largo plazo está por determinar.²²⁶

Una alternativa interesante es el uso de sensores fabricados por deposición del elemento activo sobre un sustrato a partir de las técnicas de capa fina (thin-film) y de capa gruesa (thick-film)²²⁶. Recientemente se ha desarrollado un sensor resistivo de capa fina de Ag-Fe para detectar el acceso de cloruros en hormigones²²⁷. La tecnología thick-film ha sido empleada para fabricar sensores potenciométricos. Gandía et al. han desarrollado sensores Ag/AgCl para la medida de la concentración de cloruros²²⁸ y sensores Ag/Ag₂O, Ti/TiO₂ y Ru/RuO₂ para determinar cambios en el pH²²⁹. Estos dispositivos son de un tamaño reducido e integran varios electrodos en el mismo soporte, adoptando diversas configuraciones (matriciales, alineadas, etc.), de forma que se puede determinar simultáneamente el pH a diferentes profundidades y con varias repeticiones en cada nivel (ver Figura 1.53 y Figura 1.54).

²²⁶ J.M. Gandía-Romero. Tesis doctoral: Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado, Universitat Politècnica de València, 2014.

²²⁷ W.J. Park, H.S. Lee, S.H. Joh and H.S. Lee. Monitoring method for the chloride ion penetration in mortar by a thin-film sensor reacting to chloride ion, *Construc.Build. Mat.* 2014, 53, pp. 403–410.

²²⁸ J.M. Gandía-Romero, R. Bataller, P. Monzón, I. Campos, E. García-Breijo, M. Valcuende and J. Soto, Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2016, vol. 222, pp. 407–418.

²²⁹ J.M. Gandía-Romero, I. Campos, M. Valcuende, E. García-Breijo, M.D. Marcos, J. Payá and J. Soto, Potentiometric thick-film sensors for measuring the pH of concrete, *Cem. Concr. Compos.*, 2016, vol. 68, pp. 66–76.

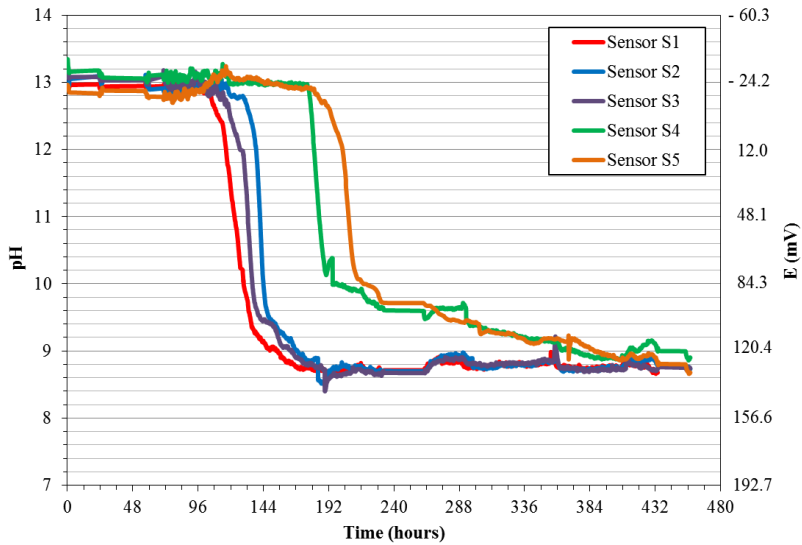


Figura 1.53. Respuesta potenciométrica en un ensayo de carbonatación acelerada del sensor Ru/RuO₂ thick-film desarrollado por Gandía et al.²²⁶. Cada línea representa la respuesta de cada uno de los sensores integrados en la matriz de sensores.



Figura 1.54. Ensayo de fenolftaleína para contrastar la información recogida por el sensor Ru/RuO₂ thick-film desarrollado por Gandía et al.²²⁶

Sistemas de sensores integrados

Además de los sensores (descritos en los apartados anteriores) para medir E_{CORR} , resistividad (ρ), V_{CORR} , acceso de cloruros (Cl^-) y carbonatación (pH), también han sido desarrollados otros dispositivos que aportan información adicional acerca de la temperatura y humedad relativa del hormigón^{230,231,232,233} o la disponibilidad de oxígeno²³⁴. En los últimos años existe un creciente interés por el uso de sistemas multisensor capaces de registrar de forma simultánea distintos de estos parámetros relacionados con los procesos de corrosión.

El multisensor desarrollado por Duffó et al. en 2009 es uno de los ejemplos más completos²³⁵, pues permite determinar la temperatura, E_{CORR} , V_{CORR} , ρ , disponibilidad de O_2 y la presencia de Cl^- . Todos estos sensores se encuentran integrados en una matriz polimérica compacta (ver Figura 1.55). Para la medida de V_{CORR} y E_{CORR} incorpora una pieza de acero al carbono como ET, dos CE de acero inoxidable y una referencia de Ti/TiO_2 . El parámetro V_{CORR} es estimado a partir de la resistencia a la polarización (R_p) obtenida mediante la técnica del pulso galvanostático. Para determinar la resistividad eléctrica y la disponibilidad de

²³⁰ M.M. Andringa, J.M. Puryear, D.P. Neikirk and S.L. Wood. In situ measurement of conductivity and temperature during concrete curing using passive wireless sensors. *Int. Soc. Opt. Photonics* 2007, 6529, 65293M.

²³¹ A. Norris, M. Saafi and P. Romine. Temperature and moisture monitoring in concrete structures using embedded nanotechnology/microelectromechanical systems (MEMS) sensors. *Constr. Build. Mater.* 2008, 22, pp. 111–120.

²³² N. Barroca, L.M. Borges, F.J. Velez, F. Monteiro, M. Górski and J. Castro-Gomes. Wireless sensor networks for temperature and humidity monitoring within concrete structures. *Constr. Build. Mater.* 2013, 40, pp. 1156–1166.

²³³ W. Zhang, H. Min and X. Gu. Temperature response and moisture transport in damaged concrete under an atmospheric environment. *Constr. Build. Mater.* 2016, 123, pp. 290–299.

²³⁴ M.J. Correia, E.V. Pereira, M.M Salta and I.T.E. Fonseca. Sensor for oxygen evaluation in concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2006, 28, pp. 226–232.

²³⁵ G.S. Duffó and S.B. Farina. Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2009, vol. 23, no. 8, pp. 2746–2751.

oxígeno aplica, respectivamente, una onda sinusoidal y un barrido voltamétrico entre los dos CE. Para la medida de Cl⁻ incorpora un sensor Ag/AgCl. Este dispositivo y otros de similar tipología han sido implementados en puentes, plataformas de puerto, presas hidráulicas y contenedores de residuos.^{236,237}

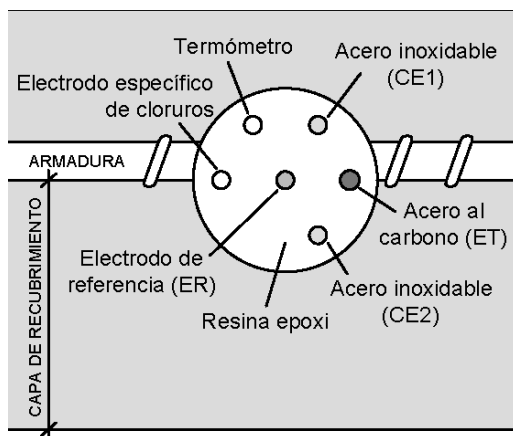


Figura 1.55. Esquema del multisensor desarrollado por Duffó et al.²³⁵

A continuación, se realiza una breve revisión de algunos los sistemas multisensor disponibles en el mercado:³

□ *Embedded Corrosion Instrument (ECI)*

Este instrumento ha sido diseñado y desarrollado por Virginia Technologies (Virginia Technologies Inc, 2012) para monitorizar una amplia variedad de estructuras (puentes, edificios, estructuras flotantes y sumergidas, carreteras, cimentaciones, etc.). El set de sensores está compuesto por cuatro alambres de

²³⁶ I. Martínez and C. Andrade. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, 2009, vol. 31, no. 8, pp. 545–554.

²³⁷ G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz and D.R. Vazquez. Evaluation of the Corrosion of a Reinforced Concrete Designed for the Construction of an Intermediate-Level Radioactive Waste Disposal Facility, *Procedia Mater. Sci.*, 2012, vol. 1, pp. 215–221.

acero inoxidable para medir p ; un ET de acero al carbono, un CE de acero inoxidable y un ER de Mn/MnO₂ para obtener E_{CORR} y R_p (por el método LPR); y un sensor Ag/AgCl para determinar la concentración de Cl⁻. El sistema ECI[®] puede combinarse con el módulo NetCon-10[®] para gestionar la información recogida en estructuras de grandes dimensiones.

□ *900 concrete multi-depth sensor*

La compañía Rohrback Cosasco Systems (Rohrback Cosasco Systems, 2012) ha desarrollado un multisensor para monitorizar los procesos de corrosión a distintas profundidades en la capa de recubrimiento. Incluye cuatro parejas de electrodos *acero al carbono / acero inoxidable* en los que registra la corriente galvánica y la asocia con la presencia de iones Cl⁻ o cambios procesos de carbonatación. Además, permite obtener el parámetro R_p de los electrodos de acero al carbono (ET) mediante el método LPR. Dado que este sistema no incorpora un electrodo de referencia MMO, utiliza los electrodos de acero al carbono y de acero inoxidable adyacentes como CE y ER, respectivamente.

□ *SensCore*

El equipo SensCore[®] ha sido diseñado por The Roctest Group (The Roctest Group, 2012) para monitorizar los procesos de corrosión a cuatro niveles distintos de la capa de recubrimiento de las armaduras. Emplea la misma filosofía de medida que el instrumento 900 concrete de Rohrback Cosasco Systems pero en este caso se dispone un único electrodo de acero inoxidable (cátodo) para los cuatro ET. La información recogida permite detectar el inicio de los procesos de corrosión además de conocer la velocidad de corrosión. Para complementar estos parámetros el sistema permite incorporar un sensor de humedad.

□ *Sondas Intertek*

La empresa Intertek ha desarrollado distintos sensores para monitorizar el estado de estructuras de hormigón armado. En concreto existen cuatro tipos

de dispositivos sensores disponibles: sonda M3, sonda M9, sonda C2 y sonda C4. Todos ellos incorporan un ET de acero al carbono, un ER de Ag/AgCl/KCl, un CE de acero inoxidable y un termopar para medir la temperatura. Con esta configuración se emplea método LPR para determinar la velocidad de corrosión

El instrumento M9 es una versión mejorada de la sonda M3 (la más básica) que permite monitorizar los procesos de corrosión a distintas profundidades de la capa de recubrimiento. Las sondas C2 y C4 están pensadas para ser instaladas en estructuras de gran envergadura, aportando (además de la velocidad de corrosión) valores de la resistividad y humedad del hormigón. La sonda C4 ha sido diseñada específicamente para monitorizar túneles.

Otros sensores y tecnologías avanzadas

Otras tecnologías más avanzadas como la fibra óptica también han sido empleadas para fabricar sensores de corrosión. Zhao et al.²³⁸ y Gao et al.²³⁹ han desarrollado sensores capaces de detectar variaciones de sección de la armadura generada por los óxidos de corrosión. Para ello estudian las modificaciones que sufre una señal luminosa que atraviesa estas fibras, pues, como muestra la Figura 1.56, están bobinadas o adosadas a barras de acero de similar composición al armado de la estructura. Dentro de la misma rama, Leung et al. proponen un sensor compuesto por una lámina de acero sobre cuya superficie pulida se incide un haz de luz a través de fibra óptica. Las variaciones en la señal reflejada se relacionan con el grado de corrosión de la superficie metálica.²⁴⁰

²³⁸ X. Zhao, P. Gong, G. Qiao, J. Lu, X. Lu and J. Ou, Brillouin corrosion expansion sensors for steel reinforced concrete structures using a fiber optic coil winding method. *Sensors*, 2011, vol. 11, no 11, pp. 10798-10819.

²³⁹ J. Gao, J. Wu, J. Li and X. Zhao, Monitoring of corrosion in reinforced concrete structure using Bragg grating sensing. *NDT & E International*, 2011, vol. 44, no 2, pp. 202-205.

²⁴⁰ C.K.Y. Leung, K.T. Wan and L.A. Chen. A novel optical fiber sensor for steel corrosion in concrete structures. *Sensors*, 2008, vol. 8, no 3, pp. 1960-1976.

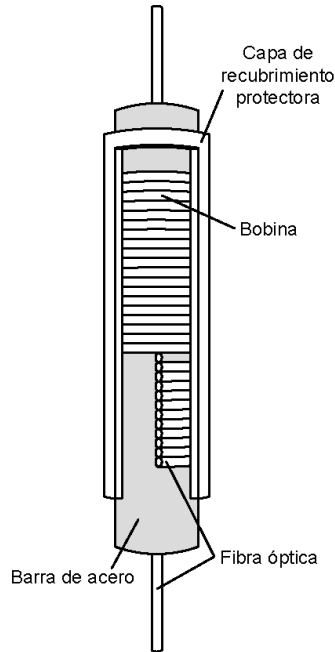


Figura 1.56. Estructura básica del sensor óptico desarrollado por Zhao et al.²³⁸

Otro tipo de sensores son aquellos que emplean un resonador LC: circuito eléctrico en el que se combina una bobina y un condensador en paralelo³. La frecuencia de resonancia (f_0) de este tipo de circuito obedece a:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{LC}} \quad (1.97)$$

donde L y C son la inductancia de la bobina y la capacitancia del condensador. Cualquier cambio en L o C provoca un cambio en la frecuencia de resonancia del resonador. Como se observa en la Figura 1.57, el circuito empleado está compuesto realmente por dos condensadores. Uno de ellos está formado por un alambre de acero al carbono²⁴¹. De esta forma la capacitancia total (C_T) registrada se puede

²⁴¹ M.M. Andringa, D.P. Neikirk, N.P. Dickerson and S.L. Wood. Unpowered wireless corrosion sensor for steel reinforced concrete. *Sensors*, 2005 IEEE, pp. 4-pp.

asociar al grado de corrosión: a) $C_T = C_1 + C_2$ (estado pasivo); b) $C_T = C_2$ (la corrosión hace que el alambre se rompa y se anula C_1).

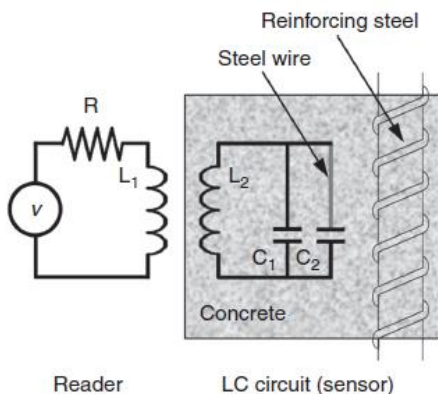


Figura 1.57. Esquema de la configuración empleada por los sensores basados en resonadores LC.³

Las corrientes de Foucault también se han usado para detectar la corrosión de las armaduras embebidas en hormigón^{242,243,244}. Este tipo de corrientes helicoidales se generan en un material conductor mediante un campo magnético cambiante. En este caso se utiliza una bobina para inducir este tipo de corrientes parásitas en la armadura. Las corrientes de Foucault generan un campo magnético propio que interfiere con el campo magnético principal. Los cambios en la inductancia de la bobina se relacionan con el grado de corrosión de la armadura monitorizada.³

²⁴² P.A. Gaydecki and F.M. Burdekin. An inductive scanning system for two-dimensional imaging of reinforcing components in concrete structures. *Measurement Science and Technology*, 1994, 5, pp. 1272–1280.

²⁴³ G. Miller, P.A. Gaydecki, S. Quek, B.T. Fernandes and M. Zaid. Detection and imaging of surface corrosion on steel reinforcing bars using a phase-sensitive inductive sensor intended for use with concrete. *NDT&E International*, 2003, 36 (1), pp. 19–26.

²⁴⁴ K. Kumar, S. Muralidharan, T. Manjula, M.S. Karthikeyan and N. Palaniswamy. Sensor systems for corrosion monitoring in concrete structures. *Sensors & Transducers Magazine*, 2006, 67 (5), pp. 553–560.

En general, la información proporcionada por este tipo de sensores de tecnología avanzada se basa en correlaciones indirectas entre la señal registrada y el grado de corrosión de la armadura. Además, la respuesta de estos dispositivos puede verse afectada de forma considerable por factores externos (variaciones de temperatura entre otros), lo que obliga a realizar calibrados precisos y montajes muy específicos. Además, su durabilidad a medio/largo plazo aún no ha sido probada.

Uno de los avances más prometedores a corto plazo es el desarrollo de sistemas de monitorización inalámbricos^{232,245,246,247,248,249}. De hecho, esta es la única forma de monitorizar en tiempo real y simultánea distintas zonas de una o varias estructuras. Además, puede facilitarse el acceso a los resultados de la monitorización mediante el desarrollo de aplicaciones interactivas para dispositivos actuales de telefonía móvil^{250,251}. Conseguir implementar este tipo de sistemas avanzados, aún en fase de desarrollo, a un coste accesible es el principal reto actual.

²⁴⁵ G. Qiao, G. Sun, Y. Hong, T. Liu and X. Guan. Corrosion in Reinforced Concrete Panels: Wireless Monitoring and Wavelet-Based Analysis. *Sensors* 2014, 14, pp. 3395–3407.

²⁴⁶ S. Bhadra, D.J. Thomson and G.E. Bridges. A wireless embedded passive sensor for monitoring the corrosion potential of reinforcing steel. *Smart Mater. Struct.* 2013, 22, p. 75019.

²⁴⁷ G. Qiao, G. Sun, Y. Hong, Y. Qiu and J. Ou. Remote corrosion monitoring of the RC structures using the electrochemical wireless energy-harvesting sensors and networks. *NDT E Int.* 2011, 44, pp. 583–588.

²⁴⁸ C.E. Chalioris, C.G. Karayannis, G.M. Angeli, N.A. Papadopoulos, M.J. Favvata and C.P. Provdakis. Applications of smart piezoelectric materials in a wireless admittance monitoring system (WiAMS) to Structures—Tests in RC elements. *Case Stud. Constr. Mater.* 2016, 5, pp. 1–18.

²⁴⁹ Y. Abbas, B. ten Have, G.I. Hoekstra, A. Douma, D. de Bruijn, W. Olthuis and A. van den Berg. Connecting to Concrete: Wireless Monitoring of Chloride ions in Concrete structures. *Procedia Eng.* 2015, 120, pp. 965–968.

²⁵⁰ R. Coulon, (29th august 2014). Can Advances in Mobile Technologies lead to Smart Concrete? [online] Available at: <https://www.engineering.com/DesignerEdge/DesignerEdgeArticles/ArticleID/8381/Can-Advances-in-Mobile-Technologies-lead-to-Smart-Concrete.aspx> [Accessed 12 Mar. 2018].

²⁵¹ Nrc-cnrc.gc.ca. (2018). Smart concrete: A step forward towards smart cities - National Research Council Canada. [online] Available at: https://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/irap/success/2017/giatec_concrete.html?pedisable=true [Accessed 12 Mar. 2018].

CAPÍTULO 2: MODELIZACIÓN DE LA INTERFASE ACERO- HORMIGÓN MEDIANTE CIRCUITOS EQUIVALENTES

2.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la actividad interfacial de los sistemas metal-disolución es de gran interés para la ciencia y la tecnología. Existen múltiples ejemplos de aplicación como por ejemplo la optimización de los procesos de desionización capacitiva de las aguas¹, la mejora de diseño de los condensadores electrolíticos dedicados al almacenamiento de energía, la mejora de las técnicas de electropulido empleado para el tratamiento de las superficies metálicas de las lenguas electrónicas^{2,3} o aplicaciones medioambientales como por ejemplo para la reducción electrocatalítica del dióxido de carbono⁴, entre otros aspectos de interés científico o técnico.

Sin embargo, a pesar de la importancia práctica de estos campos y de todo el esfuerzo dedicado, los avances en los últimos 50 años se han encontrado con ciertas dificultades tanto teóricas como experimentales⁵. A pesar de estos problemas, el interés asociado a una mejor comprensión de los fenómenos interfaciales hace que los estudios realizados sobre el tema no hayan perdido interés a lo largo del tiempo y que sus fundamentos sigan siendo revisados con

¹ H. Li, Y. Gao, L. Pah, Y. Zhang, Y. Chen and Z. Sun. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes. *Water Research*. 2008, 42, pp. 4923-4928.

² J. Olsson, F. Winqvist and I. Lundström. A self-polishing electronic tongue. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, Vol. 118, pp. 461-465.

³ C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winqvist and I. Lundström. Electronic tongue for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. *Analytica Chimica Acta*. 2001; 426:217-226.

⁴ M. Gattrell, N. Gupta and A. Co. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem*. 2006, 594, pp. 1-19.

⁵ D. Henderson and S. Lamperski. Simple Description of the Capacitance of the Double Layer of a High Concentration Electrolyte. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, pp. 1204–1208.

cierta frecuencia. A modo de ejemplo, cabe destacar los trabajos publicados por Delahay⁶, Devanathan⁷, Parsons⁸ o Schmickler⁹.

El primer problema de carácter teórico observado, radica en establecer una definición clara de cómo se estructura la capa eléctrica interfacial. El primer modelo fue establecido por Helmholtz que, estudiando las disoluciones electrolíticas, comprobó que el comportamiento eléctrico de la interfase metal-disolución se asemejaba al de los condensadores. Por esa razón, propuso que la respuesta de los sistemas interfaciales se podía modelizar empleando este tipo de componentes eléctricos¹⁰. En 1879 presenta el modelo de la Capa Rígida donde propone que el efecto capacitivo de la interfase metal disolución se debe a la interacción electrostática entre el metal cargado y una capa de iones contactando directamente sobre su superficie. Entre 1910 y 1913 Gouy y Chapmann desarrollan y proponen el modelo denominado de la Capa Difusa, en el que se plantea que los efectos capacitivos se deben a la interacción entre el metal y una distribución estadística de carga provocada por el compromiso entre las interacciones electrostáticas y la agitación térmica. Desgraciadamente, ninguno de los dos modelos consiguió que los resultados experimentales ajustasen de forma precisa con los valores predichos por los modelos teóricos.

A causa de este hecho, sobre 1924, Stern propuso el denominado Modelo de la Doble Capa Eléctrica, que es el resultado de combinar el modelo de Capa Rígida de

⁶ M. Briter, M. Kleinerman and P. Delahay. Structure of the Double Layer and Electrode Processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80 (19), pp. 5111–5117.

⁷ M.V.Devanatan and B.V.K.R.A. Tilak. The Structure of the Electrical Double Layer at the Metal-Solution Interface. *Chem. Rev.*, 1965, 65 (6), pp. 635–684.

⁸ R. Parsons. Electrical Double Layer: Recent Experimental and Theoretical Developments. *Chem. Rev.* 90, 1990, pp. 813-826.

⁹ W. Schmickler. Electronic Effects in the Electric Double Layer. *Chem. Rev.* 1996, 96, pp. 3177-3200.

¹⁰ A. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 2001.

Helmholtz con el modelo de Capa Difusa de Gouy-Chapmann proponiendo que la doble capa posee un comportamiento equivalente al de dos condensadores conectados en serie. Este es el modelo más utilizado actualmente para el estudio de los procesos interfaciales, a pesar de que no introduce ninguna mejora notable en los ajustes de los datos experimentales respecto a los modelos más simples que lo precedieron.

En la década de los años 60, Bockris et al.¹¹ presentaron un modelo en el que la contribución capacitiva de las moléculas de disolvente también era tenida en cuenta. Básicamente, en la actualidad se acepta que la **doble capa eléctrica** está formada por una distribución de carga dispuesta en sucesivos niveles, entre las que se incluyen las siguientes capas (ver Figura 2.1):

- ❖ *el Plano Interno de Helmholtz (PIH), en el que se ubican moléculas de disolvente y los iones adsorbidos específicamente sobre la superficie del metal.*
- ❖ *el Plano Externo de Helmholtz (PEH), formado por una distribución de iones fisisorbidos a causa de interacciones electrostáticas entre los iones y la carga eléctrica de la superficie y finalmente...*
- ❖ *la Capa Difusa, en forma de distribución estadística de carga para la que se podría definir una región tridimensional con valores espesor y distancia promedio a la superficie del electrodo.*

Nuevas metodologías están siendo exploradas para la modelización teórica del comportamiento de la región interfacial, como por ejemplo las basadas en cálculos mecanocuánticos tipo ab initio¹² o en la density-functional theory (DFT), que se han empleado para el estudio de procesos de adsorción de aniones típicos como Cl⁻,

¹¹ J. O'M. Bockris, M.A.V. Devanathan and K. Muller, Proc. Roy. Soc.(London), 1963, A274: 55.

¹² S. Filhol and M. Neurock. Elucidation of the Electrochemical Activation of Water over Pd by First Principles. Angew. Chem., Int. Ed., 2006, 45, pp. 402–406.

SO_4^{2-} o PO_4^{3-} , que muestran en función del potencial eléctrico aplicado distribuciones ordenadas de aniones adsorbidos sobre centros concretos de la superficie metálica, separados entre ellos por moléculas de disolvente. Aunque ocasionalmente algunos cationes como K^+ o el Na^+ se aparean con ellos¹³. Este tipo de cálculos teóricos están ayudando a una mejor comprensión de las interacciones que se producen en el sistema ion-disolvente–electrodo y por tanto en la mejora del conocimiento de los fundamentos teóricos de los procesos interfaciales.

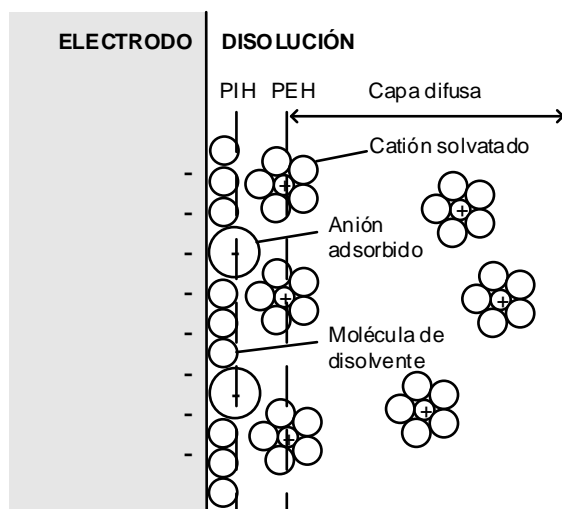


Figura 2.1. Representación esquemática del modelo de doble capa en una interfase metal-disolución.¹⁴

En el campo del hormigón, la mayor parte de las técnicas electroquímicas empleadas para estudiar los procesos de corrosión se sirven de circuitos

¹³ J.A. Santana, C.R. Cabrera and Y. Ishikawa. A density-functional theory study of electrochemical adsorption of sulfuric acid anions on Pt (111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, pp. 9526-9534.

¹⁴ M. Alcañiz-Fillol. Tesis doctoral: Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario, Universitat Politècnica de València, 2011.

equivalentes que modelizan el comportamiento de la interfase acero-hormigón.^{15,16,17}

Por cuestiones prácticas, muchos de los métodos que estudian la respuesta transitoria de los sistemas al aplicar un pulso (galvanostático o potencioestático) emplean el modelo de Randles^{18,19}. Se trata de un circuito eléctrico sencillo compuesto por tres componentes que representan directamente la resistencia eléctrica del hormigón (R_s), la resistencia a la polarización del metal (R_p) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). Sin embargo, el ajuste obtenido entre las curvas experimentales y teóricas por mínimos cuadrados no es el esperado²⁰. Esto demuestra que este tipo de circuito no representa adecuadamente la interfase acero-hormigón^{21,22}. A lo largo de los años se han propuesto numerosas

¹⁵ J. R. Scully. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–217.

¹⁶ K. V. Subramaniam and M. Bi. Investigation of the local response of the steel-concrete interface for corrosion measurement, *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1976–1984.

¹⁷ C. Andrade and I. Martínez. 14 - Techniques for measuring the corrosion rate (polarization resistance) and the corrosion potential of reinforced concrete structures, in *Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures*, vol. 2, C. Maierhofer, H.-W. Reinhardt, and G. Dobmann, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 284–316.

¹⁸ N. Birbilis, K. M. Nairn, and M. Forsyth. On the electrochemical response and interfacial properties of Steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostatic pulses, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 25, pp. 4331–4339.

¹⁹ V. Feliu, J. A. González, and S. Feliu. Corrosion estimates from the transient response to a potential step, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 8, pp. 3241–3255.

²⁰ G. K. Glass, C. L. Page, N. R. Short and J. Z. Zhang. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1657–1663.

²¹ C. Andrade et al., Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct. Constr.*, 2004, vol. 37, no. 273, pp. 623–643.

²² C. Andrade, J. Sanchez, I. Martinez and N. Rebolledo. Analogue circuit of the inductive polarization resistance, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1874–1880.

modificaciones de este modelo simple^{23,24}. Algunos autores han propuesto circuitos similares a los empleados para analizar espectros de impedancia^{18,25}. Aunque estos circuitos mejoran la calidad del ajuste, la complejidad de los cálculos matemáticos que implica la inclusión de elementos como la impedancia de Warburg limitan su uso más allá del ámbito de la investigación.

Por tanto, la principal dificultad para modelizar la interfase acero-hormigón reside en la selección de un modelo equivalente que, sin ser demasiado complejo, sea representativo del sistema electroquímico estudiado y todos sus componentes (resistencias, condensadores, impedancias, etc.) estén asociadas a procesos físico-químico reales²⁴. Desafortunadamente, los circuitos eléctricos que mejor ajuste presentan son, habitualmente, los de más difícil interpretación.¹⁹

El principal objetivo de este capítulo es determinar el circuito equivalente que mejor representa el comportamiento de la interfase acero-hormigón. Para ello, en primer lugar, se analiza la respuesta de distintos tipos de circuitos al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos. De esta forma se crea un registro de patrones morfológicos tipo con los que comparar la respuesta de sistemas reales y determinar el tipo de circuito más representativo. En este caso, se estudian distintas muestras de hormigón sometidas a diferentes procesos de corrosión para estudiar el modelo equivalente más apropiado.

²³ S. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade and V. Feliu. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method, *Corros. Sci.*, 1986, vol. 26, no. 11, pp. 961–970.

²⁴ V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 975–993.

²⁵ V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 995–1006.

La técnica de pulsos potencioestáticos presenta la ventaja de que permite controlar el nivel de polarización de la muestra ya que, a diferencia de los pulsos galvanostáticos, se conoce previamente la tensión aplicada $(\Delta E)^{26}$. De hecho, la secuencia de pulsos utilizada en este capítulo es la base del método de medida de la velocidad de corrosión presentado posteriormente en el capítulo 3.

2.2. FUNDAMENTO DE LOS MODELOS TEÓRICOS

En este apartado se presentan de forma desarrollada los fundamentos teóricos de los distintos circuitos equivalentes propuestos para la modelización de los procesos electroquímicos.

2.2.1. Definiciones previas

2.2.1.1. Respuesta de los sistemas a una secuencia de pulsos potencioestáticos
 Se propone el estudio de la respuesta de distintos sistemas al aplicarles una secuencia de pulsos potencioestáticos $v(t)$. La Figura 2.2 recoge un ejemplo de una posible secuencia. El potencial a circuito abierto (OCP) se denota como V_0 y es el potencial de referencia desde el que parte la secuencia. La amplitud de cada uno de los escalones de potencial se denota como ΔV_j y t_j es el tiempo de aplicación. El valor del sobrepotencial de cada pulso se expresa como η_j . Tanto el potencial como el sobrepotencial son representados sobre la secuencia de la Figura 2.2.

Aparte de la definición de ΔV_j y η_j deducida de la Figura 2.2, también se cumplen las siguientes relaciones:

- ❖ *Cada escalón de potencial puede ser expresado como la diferencia entre el sobrepotencial alcanzado en dicho pulso η_j y el sobrepotencial del pulso anterior η_{j-1} :*

²⁶ D.M. Bastidas, J.A. González, S. Feliu, A. Cobo and J.M. Miranda. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses, *Corrosion*, 2007, vol. 63, no. 12, pp. 1094–1100.

$$\Delta V_j = \eta_j - \eta_{j-1} \quad (2.1)$$

- ❖ *El sobrepotencial alcanzado en cada escalón η_j puede calcularse como la suma acumulativa del potencial aplicado en los pulsos previos ΔV_k :*

$$\eta_j = \sum_{k=1}^j \Delta V_k \quad (2.2)$$

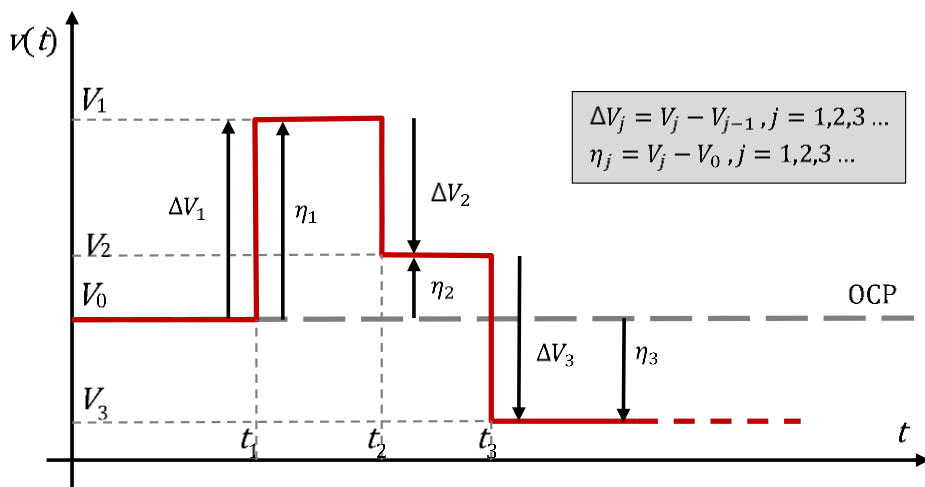


Figura 2.2. Esquema de secuencia de pulsos potencioestáticos y relación entre los valores de sobrepotencial η_j y potencial ΔV_j .

2.2.1.2. Estructura general de un circuito equivalente

El uso de circuitos equivalentes (CEq) resulta de especial interés para comprender e interpretar, y después predecir, el comportamiento de sistemas electroquímicos²⁷. Habitualmente se trata de encontrar aquel modelo cuya

²⁷ E. Barsoukov and J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. Wiley-Interscience & Sons, Inc. Hoboken. New Jersey. 2005.

respuesta eléctrica sea lo más parecida posible a la obtenida para el sistema estudiado al aplicar una perturbación de tipo voltamétrico o amperométrico.

La Figura 2.3 muestra la estructura general de un CEq que representa a un sistema electroquímico. El componente más a la izquierda es el generador de voltaje. Si se aplica una secuencia de pulsos potencioestáticos este obedece a la función $v(t)$ de la Figura 2.2. La inclusión de una batería es necesaria para modelizar el OCP del sistema. Por tanto, el valor del voltaje continuo suministrado por la batería será igual al OCP.

El *circuito lineal* estaría compuesto por aquellos elementos necesarios para representar de forma adecuada los distintos procesos característicos del sistema electroquímico estudiado: resistencias, inductancias, condensadores, etc.

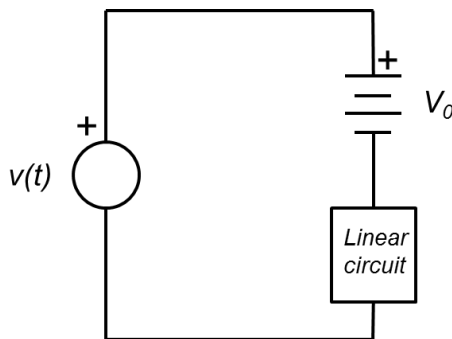


Figura 2.3. Estructura general del circuito equivalente de un sistema electroquímico.

2.2.2. Procesos Farádicos y no Farádicos

Tradicionalmente los procesos electródicos se dividen en Farádicos y No-Farádicos. La corriente puesta en juego en los procesos de tipo No-Farádico se asocia con los procesos de carga y descarga eléctrica de las regiones interfaciales. Para este tipo de procesos, la carga desplazada depende de la magnitud del escalón de potencial

que se desea aplicar ΔV_j ²⁸. Este hecho es un factor importante que hay que tener en cuenta cuando se pretende realizar un estudio preciso de las propiedades electroquímicas de la doble capa eléctrica.

Por otra parte, los procesos Farádicos están asociados con la transferencia de electrones a través de la interfase metal-disolución, por tanto, son procesos de tipo redox. El modelo electrocinético de Butler y Volmer establece las bases para la modelización teórica de esta forma de intercambio de corriente. Según ese modelo, la corriente transferida es una función del sobrepotencial (η_j) aplicado.

Dado que generalmente durante los procesos electródicos los dos tipos de fenómenos se pueden producir de forma simultánea, sería esperable, que tanto la diferencia de potencial como el sobrepotencial aplicados a un sistema electroquímico aparezcan en cualquier modelo matemático que pretenda interpretar de forma precisa el comportamiento electroquímico de estos sistemas. Esa ecuación debe ser del tipo:

$$i_j(t) = i_{NF}(\Delta V_j; t) + i_F(\Delta V_j, \eta_j; t) \quad (2.3)$$

Donde $i_j(t)$ es la intensidad de corriente total que atraviesa al sistema entre dos pulsos j^{th} y $(j+1)^{\text{th}}$, $i_{NF}(\Delta V_j; t)$ es una función que representa la componente no-Farádica, mientras que $i_F(\Delta V_j, \eta_j; t)$ representa la componente Farádica.

La ecuación 2.3 puede ser expresada en función de los sobrepotenciales:

$$i_j(t) = i_{NF}(\eta_j - \eta_{j-1}; t) + i_F(\eta_{j-1}, \eta_j; t) \quad (2.4)$$

Sin embargo, este detalle no es generalmente tenido en cuenta por los modelos teóricos fundamentales ni en las ecuaciones más empleadas en la electroquímica,

²⁸ L.H. Miaw and S.P. Perone. Theoretical and Experimental Studies on the effects of charging currents in Potential-Step Voltammetry. Anal. Chem. Vol. 51, nº 11, (1979), pp. 1645-1650.

ya que la modelización teórica de los procesos electroquímicos es verdaderamente compleja. Esa dificultad es la razón fundamental de que en este tipo de estudios se trate de buscar la situación en la que sólo uno de los procesos (el Farádico o el No-Farádico) sea el proceso dominante, de forma que puedan realizarse simplificaciones que permitan obtener soluciones particulares para algunas situaciones específicas de trabajo. Por ejemplo, en algunas técnicas de análisis de la respuesta transitoria como la voltametría o la polarografía, la señal no es muestreada durante los primeros instantes de la medida, con el objetivo de minimizar el peso de las corrientes no farádicas que circulan fundamentalmente durante los primeros instantes de los transitorios.

En muchos casos, las simplificaciones introducidas para abordar la modelización de procesos electroquímicos es la herramienta que permite obtener resultados coherentes con los datos experimentales. Desgraciadamente esto también presenta una faceta negativa, porque este tipo de simplificaciones no nos permite obtener una visión global del proceso. Las técnicas electroquímicas generalmente son técnicas dinámicas y por tanto si no es tenida en cuenta la existencia simultánea de los procesos Farádicos y No-Farádicos, se pueden realizar interpretaciones erróneas del comportamiento electroquímico de los sistemas y elaborar un cálculo incorrecto de sus propiedades.

2.2.3. Modelización de procesos electroquímicos No-Farádicos

Para analizar lo que sucede en el sistema electrodo-disolución cuando se aplica un estímulo eléctrico, se puede emplear el esquema de la Figura 2.4. En él se representan las dos partes implicadas en la conducción en los sistemas electródicos:

- 1) La rama electrónica que va desde el equipo generador de la señal de corriente a través de un cableado conductor hasta los electrodos, y

- 2) Una rama iónica asociada a la disolución, donde la conducción de corriente se produce en paralelo (Kolhrausch, 1870; según la Ley de la migración independiente de iones). Por esta razón el número de ramas de conducción iónica de la disolución depende del número de iones diferentes que la componen.

Si sobre este sistema se aplica una diferencia de potencial se provoca la migración de iones desde el seno de la disolución hacia los electrodos para compensar el gradiente de carga electrónica inducido sobre ellos. En las regiones límite entre los electrodos y la disolución es donde se producen los fenómenos Capacitivos y los procesos de tipo Farádico. El proceso de movimiento de cargas entre la disolución y las regiones interfaciales no se detendrá hasta lograr una situación de equilibrio electrostático con el campo eléctrico impuesto.

En la Figura 2.4, las líneas de trazo discontinuo paralelas a los electrodos, representan los planos límite de aproximación de los aniones y cationes a la superficie de los electrodos. Sobre ellos se forman las dobles capas eléctricas, una sobre el electrodo que actúa como ánodo y otra sobre el electrodo que actúa como cátodo. La distancia de estos planos a cada electrodo depende del tipo de ion y por tanto de su radio iónico, de la solvatación y de la temperatura del sistema. La doble capa eléctrica se formará a partir de la región del plano externo de Helmholtz, seguido de una región difusa de distribución de carga tal y como propone el modelo de Stern. La carga total acumulada sobre la interfase de los dos electrodos (trabajo y auxiliar), permite calcular la capacidad eléctrica del sistema. Para ello solo es necesario integrar la carga acumulada a partir de la curva intensidad tiempo y conocer el potencial eléctrico de cada electrodo en el estado estacionario final.

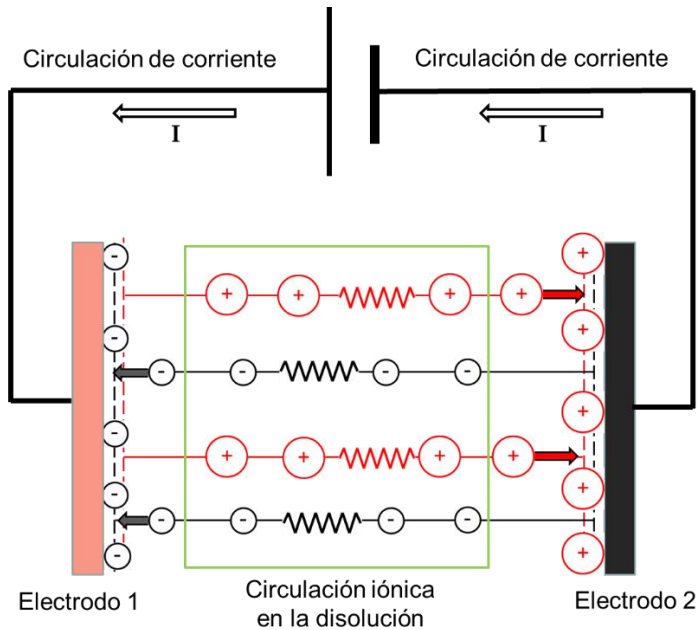


Figura 2.4. Esquema para la interpretación de procesos no Farádicos, al aplicar corriente continua entre dos electrodos.

Por otra parte, el principio de migración independiente de Kohlrausch obliga a introducir al menos dos resistencias en paralelo, una asociada al movimiento de los cationes y otra al de los aniones de la disolución. Finalmente, el circuito se cierra debido a que los dos electrodos terminales se encuentran conectados en serie desde el punto de vista eléctrico. Sobre estos electrodos metálicos, se forma la estructura de doble capa eléctrica que constituye uno de los objetivos finales de este estudio.

2.2.3.1. Sistema No-Farádico Simple

En la Figura 2.5 se muestra el circuito equivalente (CEq) que puede emplearse cuando se trabaja con corriente continua para explicar los procesos No-Farádicos descritos en la Figura 2.4. Este CEq se corresponde con el bloque "circuito lineal" de la Figura 2.3. En él la conducción eléctrica debida a los iones que contiene la disolución se asocia con las resistencias R_{S+} y R_{S-} , mientras que las propiedades

eléctricas interfaciales de los electrodos de trabajo y auxiliar, se asocian con los condensadores C_{dl+} y C_{dl-} .

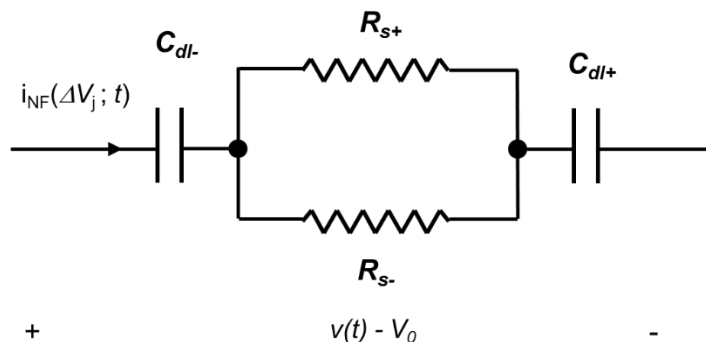


Figura 2.5. Circuito equivalente propuesto para estudiar el comportamiento electroquímico no Farádico de una disolución, al aplicar corriente continua entre dos electrodos.

Es habitual el uso del Circuito Equivalente Simplificado (CEqS) representado en la Figura 2.6-A, donde las resistencias que trabajan en paralelo (R_{s+} y R_{s-}) han sido sustituidas por su resistencia equivalente R_s ,

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_{s+}} + \frac{1}{R_{s-}} \quad (2.5)$$

Sin embargo, suele emplearse un Circuito Equivalente aún más Reducido (CEqR) (ver Figura 2.6-B), donde los condensadores asociados al cátodo y ánodo (C_{dl+} y C_{dl-}) han sido sustituidos por un condensador equivalente C_{dl} .

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{dl+}} + \frac{1}{C_{dl-}} \quad (2.6)$$

La modelización teórica de la respuesta del CEqR de la Figura 2.6-B lleva a la ecuación 2.7, que permite calcular la intensidad de corriente que fluye por el sistema RC , tras aplicar un escalón de potencial entre los dos electrodos (ver la sección I del apéndice):

$$i_{NF}(\Delta V_j; t) = \frac{\Delta V_j}{R_s} e^{-\frac{t-t_j}{R_s C_{dl}}} \quad (2.7)$$

donde $t-t_j$ es el incremento de tiempo.

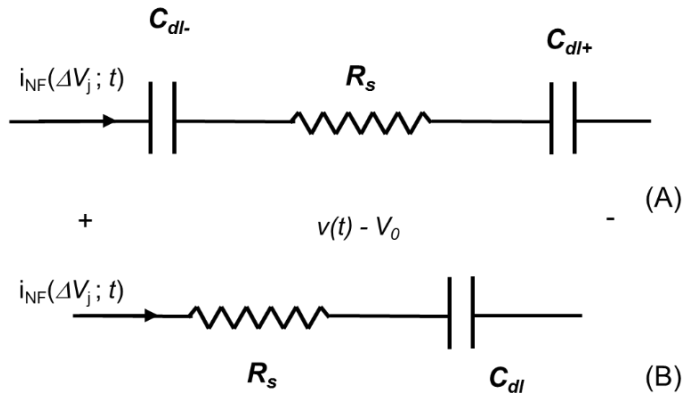


Figura 2.6. Circuito Equivalente Simplificado (A) y Circuito Equivalente Reducido (B), propuestos para estudiar el comportamiento electroquímico no Farádico de una disolución, al aplicar corriente continua entre dos electrodos

El CEQR se ha empleado tanto para el análisis de los datos experimentales aplicando el modelo de Helmholtz como el de Gouy Chapman, pero sin obtener buenos resultados. Stern propuso que el deficiente ajuste de los datos experimentales utilizando los circuitos representados en la Figura 2.5 y en la Figura 2.6, se debía a la simplicidad de estos para modelizar el comportamiento de la doble capa eléctrica. Con la idea de corregir esos problemas, Stern sugirió que cada una de las regiones cargadas de los electrodos (Hemholtz y Gouy Chapman), actuaba como una placa de condensador en serie respecto a la superficie del electrodo. En el caso de no producirse una adsorción específica de iones, la capacidad total de la doble capa, formada por el plano externo de Helmholtz y por la capa difusa, se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (2.8)$$

donde C_{dl} representa el valor de la capacidad de la doble capa eléctrica, C_H el valor de la capacidad del plano externo de Helmholtz y C_{GC} la capacidad de la capa difusa de Gouy y Chapman. De acuerdo con esta propuesta, el CEqR (ver Figura 2.6-B), se modifica insertando en el esquema un doble condensador en serie para obtener el modelo de Stern (ver Figura 2.7).

La introducción del doble condensador propuesta por Stern, nuevamente da lugar al CEqS representado en la Figura 2.6-A, pero donde debe cumplirse la siguiente relación entre los distintos capacitores que forman la doble capa eléctrica:

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_{dl+}} + \frac{1}{C_{dl-}} = \frac{1}{C_{H+}} + \frac{1}{C_{GC+}} + \frac{1}{C_{H-}} + \frac{1}{C_{GC-}} \quad (2.9)$$

Esta equivalencia entre los modelos implica que el modelo de Stern no puede introducir ninguna mejora en el ajuste teórico de los datos experimentales.

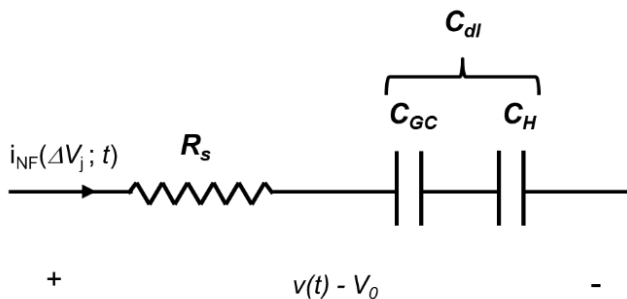


Figura 2.7. Circuito Equivalente Reducido de Stern, propuesto para estudiar el comportamiento electroquímico no Farádico de una disolución, al aplicar corriente continua entre dos electrodos.

2.2.3.2. Sistema No-Farádico Binario

Según el modelo de la capa rígida de Helmholtz, se deduce que cuando la solución electrolítica estudiada contiene dos sales diferentes (que son inertes desde el punto de vista redox), su circuito equivalente reducido (CEqR) tiene que presentar dos condensadores en paralelo. Estos condensadores están asociados con la interfase mixta formada por los dos tipos de iones que se encuentran en contacto directo con la superficie del metal, tanto sobre el cátodo como sobre el ánodo. En el caso de que el número de especies de iones diferentes sea mayor, habrá que introducir más condensadores en paralelo.

La Figura 2.8 representa dos tipos de iones diferentes (que por ejemplo pueden poseer diferente tamaño y carga) fisisorbidos a causa del campo eléctrico, con una ordenación aleatoria sobre la interfase metálica. Si ordenamos los iones por su tamaño, se establecen claramente dos planos de carga diferentes dispuestos en una configuración tipo Helmholtz en Paralelo. En el esquema de la Figura 2.8 deben incluirse además las resistencias R_s asociadas con el transporte iónico de cada uno de los tipos las sales presentes en el sistema. Entonces, el CEqR que correspondería con un sistema binario de sales debe ser similar al representado en la Figura 2.9.

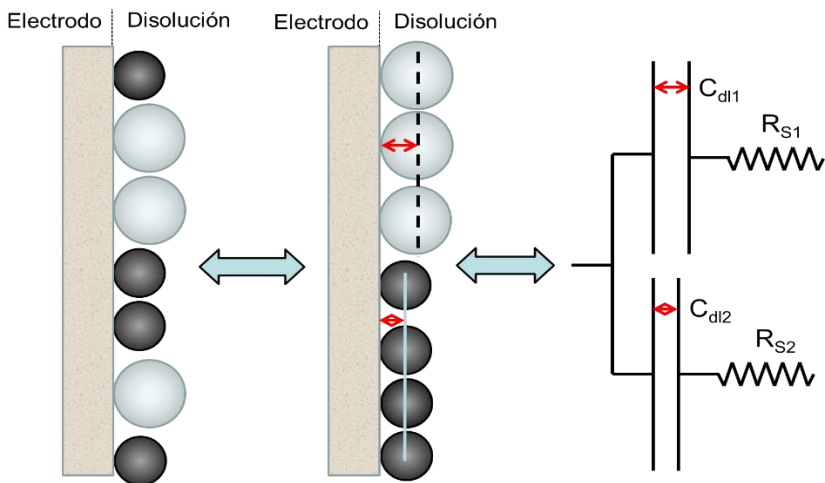


Figura 2.8. Deducción del Circuito Equivalente Reducido para un sistema binario de sales.

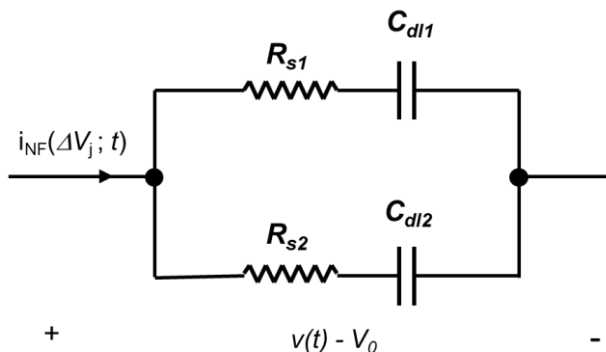


Figura 2.9. Circuito Equivalente Reducido propuesto para estudiar el comportamiento electroquímico no Farádico de una disolución de sales binaria, al aplicar corriente continua entre dos electrodos.

Dado que el circuito consta de dos ramas paralelas iguales a la de la Figura 2.6-B y se aplica el mismo potencial a ambas ramas, la intensidad de corriente respuesta puede ser modelizada como la suma de dos corrientes del mismo tipo que las expresadas por la ecuación 2.7:

$$i_{NF}(\Delta V_j; t) = \frac{\Delta V_j}{R_{s1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s1}C_{dl1}}} + \frac{\Delta V_j}{R_{s2}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s2}C_{dl2}}} \quad (2.10)$$

donde R_{s1} y R_{s2} son los valores de Resistencia asociados al transporte iónico y los condensadores (C_{dl1} y C_{dl2}) están asociados con la capacitancia interfacial de cada tipo de sal.

Por otra parte, este mismo CEq debe ser aplicado para explicar el comportamiento de las disoluciones acuosas de electrolitos disociados o parcialmente disociados, debido al comportamiento conductor del disolvente causado por su propia disociación. Esto debe ser tenido en cuenta especialmente para disoluciones de baja concentración de electrolito o en el caso de electrolitos débiles, donde la conductividad del disolvente puede jugar un papel importante.

2.2.4. Modelización de procesos electroquímicos Farádicos

Al igual que se han presentado dos casos diferentes para el estudio de sistemas No-Farádicos, se plantean dos casos posibles para la modelización de los procesos electroquímicos de tipo Farádico. El primero de ellos está dedicado a la modelización de un sistema simple, donde sólo un proceso electroquímico redox se produce sobre el electrodo de trabajo, mientras que el segundo modelo presenta un sistema con dos procesos electroquímicos que pueden producirse de forma simultánea. La extensión de este modelo para n especies electroactivas, permitiría interpretar el comportamiento de sistemas más complejos, como por ejemplo los sistemas multicomponente estudiados empleando lenguas electrónicas voltamétricas.

2.2.4.1. Sistemas Farádicos Simples

El circuito equivalente (CEq) más simple empleado para el estudio de los procesos electroquímicos de tipo Farádico es el mostrado en la Figura 2.10. La forma de este Circuito Equivalente Reducido (CEqR) es similar a la del representado en la Figura 2.6-B, pero con una resistencia en paralelo (R_p) añadida al condensador asociado con la doble capa eléctrica (C_{dl}).

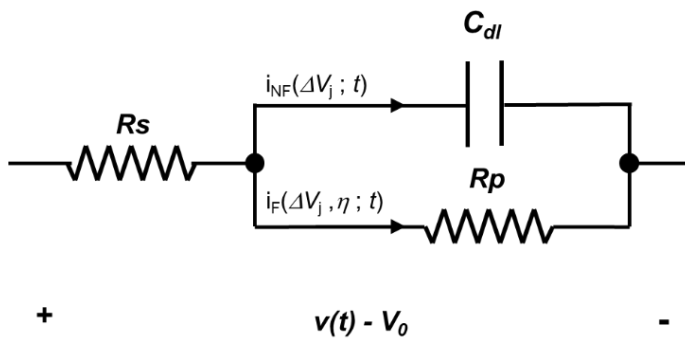


Figura 2.10. Circuito Equivalente Reducido R_s -(R_p // C_{dl}) empleado para el estudio de los Procesos Farádicos con Corriente Continua, al aplicar un sobrepotencial entre dos electrodos.

La solución de la ecuación diferencial de este modelo, es conocida (ver la sección II del apéndice) y está formada por tres términos (ecuación 2.11). Los primeros dos están asociados con las corrientes Farádicas que atraviesan la interfase a través de la resistencia R_p . Estos incluyen un término constante que depende del sobrepotencial (η_j) y un término de relajación decadente que es función del valor del escalón de potencial aplicado (ΔV_j). El tercer término está asociado a la corriente No-Farádica acumulada en el condensador C_{dl} y es también un término con comportamiento exponencial decreciente que depende del potencial aplicado.

$$\begin{aligned}
 & i_F(\Delta V_j, \eta_j; t) + i_{NF}(\Delta V_j; t) \\
 &= \frac{\eta_j}{R_p + R_s} - \frac{\Delta V_j}{R_p + R_s} e^{-(t-t_j)\frac{R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} + \frac{\Delta V_j}{R_s} e^{-(t-t_j)\frac{R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}}
 \end{aligned}
 \tag{2.11}$$

2.2.4.2. Sistema Farádico Binario

Un sistema Farádico binario está formado por dos especies (1 y 2) que pueden ser oxidadas o reducidas sobre la superficie del electrodo. Ambos procesos son independientes entre sí, y pueden producirse simultáneamente si las condiciones de potencial eléctrico son las adecuadas. El esquema del Circuito Equivalente (CEq) que se pretende aplicar para este tipo de procesos está formado por dos sistemas como el de la Figura 2.10 en paralelo, tal y como se muestra en la Figura 2.11.

A partir de la ecuación 2.11 es fácil demostrar que, cuando se aplica un escalón de potencial, la corriente Farádica que atraviesa este tipo de circuito, o uno con un mayor número n de ramas en paralelo (en un diagrama similar) obedece a:

$$\begin{aligned}
 & i_F(\Delta V_j, \eta_j; t) + i_{NF}(\Delta V_j; t) \\
 &= \sum_{n=1}^N \left(\frac{\eta_j}{R_{pn} + R_{sn}} - \frac{\Delta V_j}{R_{pn} + R_{sn}} e^{-\frac{(t-t_j)(R_{pn}+R_{sn})}{R_{pn}R_{sn}C_{dl n}}} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\Delta V_j}{R_{sn}} e^{-\frac{(t-t_j)R_{pn}+R_{sn}}{R_{pn}R_{sn}C_{dl n}}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{ 2.12 }$$

donde el subíndice n se refiere a cada una de las ramas del sistema.

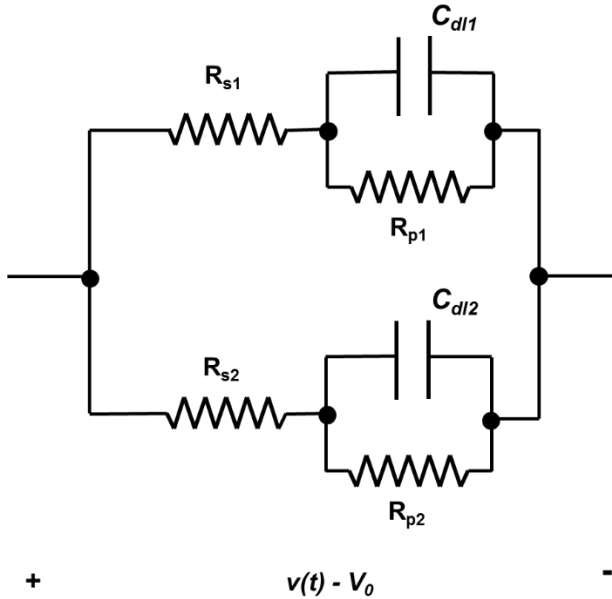


Figura 2.11. Circuito Equivalente $(R_{s1}-(R_{p1}/C_{dl1}))// (R_{s2}-(R_{p2}/C_{dl2}))$ propuesto para el estudio de sistemas con doble proceso Farádico con corriente continua.

2.2.5. Modelización de procesos Mixtos (Farádico / No-Farádico)

Una de las situaciones más comunes encontradas en los estudios electroquímicos es un sistema con dos compuestos iónicos solubles diferentes, siendo el primero una sal inerte desde el punto de vista redox, mientras que el segundo es un componente redox activo. Habitualmente se utiliza una sal de fondo inerte para reducir la resistencia del disolvente y además garantizar que el transporte del agente redox activo se produce principalmente por difusión.

En este caso el Circuito Equivalente (CEq) asociado con el sistema electroquímico es el representado en la Figura 2.12. Al aplicar una diferencia de potencial, el electrolito inerte, asociado con la rama No-Farádica (formado por R_{s1} y C_{dl1} en serie), transportará una carga No-Farádica (Q_{1nF}) mientras que la sal electroactiva, asociada con la rama Farádica, transportará una fracción de carga No-Farádica (Q_{2nF}). De este modo, Q_{2nF} quedará acumulada en C_{dl2} , y también lo hará una carga Farádica (Q_{2F}) que circulará a través de la resistencia de polarización (R_p).

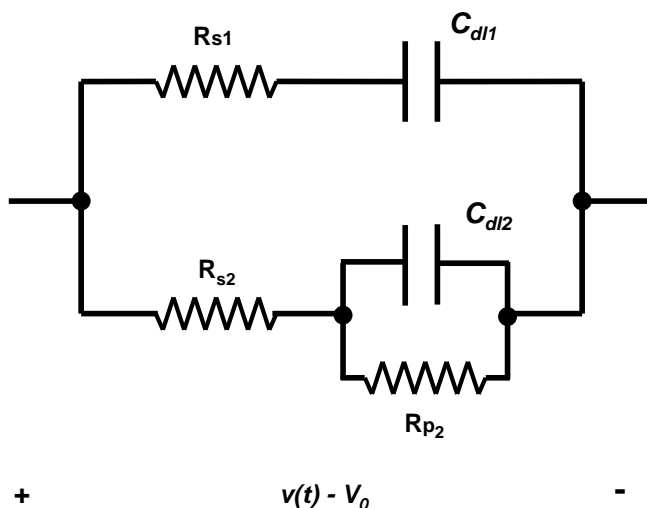


Figura 2.12. Circuito Equivalente Reducido $(R_{s1}-C_{dl1})//((R_{s2}-(R_{p2}/C_{dl2}))$ propuesto para el estudio de sistemas con proceso mixto (Farádico – no-Farádico).

El modelo matemático que corresponde con el comportamiento eléctrico del circuito equivalente anterior (ver Figura 2.12) es el resultado de sumar la ecuación 2.7 y la ecuación 2.11:

$$\begin{aligned}
 & i_F(\Delta V_j, \eta_j; t) + i_{NF}(\Delta V_j; t) \\
 &= \frac{\Delta V_j}{R_{s1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s1}C_{dl1}}} + \frac{\eta_j}{R_{p2} + R_{s2}} - \frac{\Delta V_j}{R_{p2} + R_{s2}} e^{-\frac{(t-t_j)R_{p2}+R_{s2}}{R_{p2}R_{s2}C_{dl2}}} \\
 &+ \frac{\Delta V_j}{R_{s2}} e^{-\frac{(t-t_j)R_{p2}+R_{s2}}{R_{p2}R_{s2}C_{dl2}}}
 \end{aligned}
 \tag{2.13}$$

2.3. SECUENCIA DE PULSOS POTENCIOSTÁTICOS

La condición básica que se ha impuesto al diseño de la secuencia de escalones de potencial es que, tras aplicar un ciclo completo de escalones de potencial, la carga neta acumulada en el sistema sea nula o despreciable. Para ello, basta con que se parta del potencial de corriente nula (OCP), retornando de nuevo a este valor al final del ciclo, mientras que los pasos intermedios tengan potencial simétrico e idéntica duración de tiempo.

Por otro lado, la duración del pulso debe ser lo suficientemente larga para que los términos de caída exponencial desaparezcan antes de que se aplique el siguiente potencial. La duración de los escalones de potencial $\Delta t = t_j - t_{j-1}$ fue analizada en función de la constante de tiempo del sistema: $R_s C_{dl}$ o $(R_s R_p / R_s + R_p) C_{dl}$, dependiendo del tipo de modelo.

La secuencia de patrones diseñada incluye cinco escalones de potencial, distribuidos de forma simétrica respecto al valor de OCP (V_0). La voltametría de pulsos se organizan de la siguiente forma: el barrido **(1)** comienza en V_0 y, transcurrido el tiempo de duración del pulso Δt , **(2)** se aplica el siguiente pulso registrando de forma simultánea la variación de intensidad de corriente. De nuevo

tras un intervalo de tiempo igual a Δt , **(3)** se retorna a V_0 y se mantiene este valor durante Δt . El cuarto pulso **(4)** se aplica en dirección contraria al segundo. Por último, **(5)** se aplica otro escalón de retorno a V_0 . Por lo tanto, los valores de las variables referidas en la Figura 2.2 son los siguientes,

$$t_j = j\Delta t \quad j = 1, 2, 3, 4, 5 \quad (2.14)$$

$$\eta_1 = 0 \quad \eta_2 = \Delta E \quad \eta_3 = 0 \quad \eta_4 = -\Delta E \quad \eta_5 = 0 \quad (2.15)$$

$$\Delta V_1 = 0 \quad \Delta V_2 = \Delta E \quad \Delta V_3 = -\Delta E \quad \Delta V_4 = -\Delta E \quad \Delta V_5 = \Delta E \quad (2.16)$$

La Figura 2.13 muestra un esquema de la secuencia finalmente diseñada. Para estudiar la reproducibilidad de las mediciones, la secuencia de pulsos propuesta se puede repetir secuencialmente n veces. Teniendo en cuenta que los $n - 1$ ciclos añadidos comienzan a partir del último escalón de OCP del ciclo anterior, el número total de pulsos es $j = 5 + 4 \cdot (n - 1)$.

Para realizar el análisis y representación de los resultados experimentales obtenidos al aplicar la voltametría de pulsos descrita se ha empleado el programa *Excel*. El ajuste por mínimos cuadrados de las ecuaciones de los modelos teóricos se ha realizado mediante la herramienta integrada *Solver*.

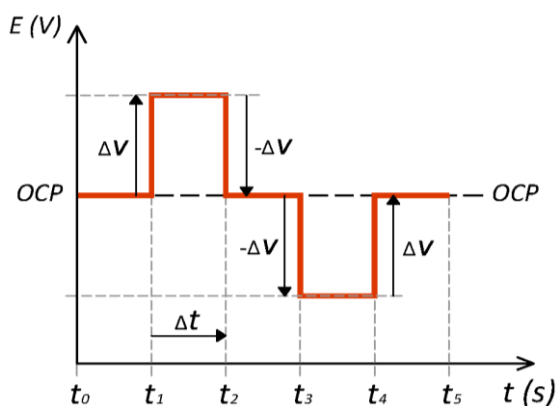


Figura 2.13. Secuencia básica de escalones de potencial diseñada para analizar la respuesta de distintos sistemas.

2.4. VALIDACIÓN DE LOS MODELOS TEÓRICOS Y CUADRO DE MORFOLOGÍAS

Se emplea la secuencia de pulsos potencioestáticos descritos en el apartado 2.3 para validar experimentalmente las expresiones algebraicas obtenidas para la respuesta eléctrica de cada uno de los Circuitos Equivalentes (CEq) descritos en la sección 2.2. Para cada tipo de CEq se evaluaron un total de seis configuraciones con diferentes valores de resistencias y condensadores.

Además, se analiza la morfología de las curvas intensidad-tiempo y carga-tiempo resultantes. El objetivo es identificar los patrones de morfología “tipo” asociados a cada modelo. Este registro de patrones se empleará posteriormente para determinar el tipo de circuito equivalente más representativo de distintos sistemas electroquímicos reales.

2.4.1. Materiales y métodos

Para estos estudios de validación en los diversos modelos de circuitos equivalentes propuestos, se han usado resistencias y condensadores físicos estándar. Los elementos resistivos y capacitivos se ensamblaron sin soldar (insertando el componente en una protoboard, ver Figura 2.14). Aunque los valores indicados en los siguientes apartados son los valores nominales de los componentes, los valores utilizados en los cálculos se obtuvieron utilizando un multímetro FLUKE 28 II.

Para aplicar la voltimetría de pulsos descrita en el punto 2.3 se utilizó un potencioestato FRA-Plus-Mini, el cual ha sido descrito en trabajos previos.²⁹ La secuencia de pulsos se repite en cada ensayos cinco veces y se promedian las medidas obtenidas antes de emplear esos números en cálculos posteriores. Todas

²⁹ I. Campos, M. Alcañiz-Fillol, R. Masot, J. Soto, R. Martínez-Mañez, J.L. Vivancos and L. Gil. A method of pulse array design for voltammetric electronic tongues. *Sensors and Actuators B* 161, 2012, pp. 556–563.

las mediciones se realizaron en una caja de Faraday con el objetivo de aislar el sistema de posibles interferencias de ruido eléctrico.

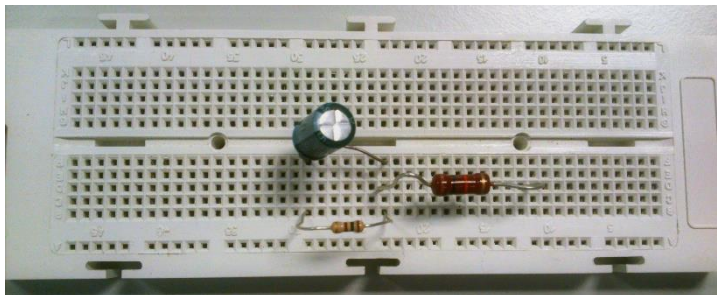


Figura 2.14. Ejemplo de montaje del circuito equivalente tipo $R_S-(R_P//C_{dl})$ mediante la inserción de elementos resistivos y capacitivos en una protoboard.

2.4.2. Resultados y discusión

2.4.2.1. Modelos de circuito equivalente para procesos no-Farádicos

Análisis de la secuencia de pulsos en un sistema R_S-C_{dl}

La respuesta de intensidad de corriente para toda la duración de la secuencia de pulsos del sistema R_S-C_{dl} representado en la Figura 2.6-B puede expresarse como (ver ecuación A2.9 del apéndice):

$$i_j(t) = \frac{1}{R_S} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t-t_i}{R_S C_{dl}}} \quad t_j < t \leq t_{j+1} \quad (2.17)$$

Para estudiar la respuesta dinámica en sistemas RC cuando se aplica la secuencia de pulsos descrita por las ecuaciones 2.14 a 2.16, puede ser más conveniente analizar las variaciones de carga acumuladas en el condensador que tratar de hacer un análisis directo de las variaciones en la intensidad de corriente. Al aplicar un pulso potencioestático ΔV_j la carga almacenada (q_j) en el condensador (C_{dl}) puede ser calculada a partir de la siguiente expresión (ver ecuación A2.26 del apéndice):

$$q_j(t) = C_{dl}\eta_j - C_{dl}e^{-\frac{t-t_j}{R_s C_{dl}}} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t_j-t_i}{R_s C_{dl}}} \quad (2.18)$$

Otra forma interesante de analizar la respuesta eléctrica de los sistemas RC a una secuencia de pulsos potencioestáticos es calcular el logaritmo natural del valor absoluto de la intensidad. A partir de la ecuación 2.17 se obtiene:

$$\log i_j(t) = -\log R_s - \frac{t-t_j}{R_s C_{dl}} + \log \left(\sum_{j=1}^J \Delta V_j e^{-\frac{t_j-t_j}{R_s C_{dl}}} \right) \quad (2.19)$$

Para pulsos suficientemente largos, el último término de la ecuación 2.19 se aproxima a ΔV_j :

$$\log i_j(t) = -\log R_s - \frac{t-t_j}{R_s C_{dl}} + \log \Delta V_j = \log \left(\frac{\Delta V_j}{R_s} \right) - \frac{t-t_j}{R_s C_{dl}} \quad (2.20)$$

La Figura 2.15 muestra la respuesta eléctrica del sistema R_s - C_{dl} a la secuencia de pulsos potencioestáticos, obtenida de las mediciones experimentales y de la aplicación de las ecuaciones teóricas correspondientes. La duración de cada escalón de potencial es $\Delta t = 20$ ms y la amplitud empleada es de $\Delta E = 1$ V.

En la Figura 2.15.a se muestra la diferencia entre la curva teórica y experimental. Aunque a simple vista se observa un buen ajuste entre los datos experimentales y teóricos, debido a la transición brusca al comienzo de cada pulso y a valores bajos de corriente al final, la validación cuantitativa de este ajuste se ve muy afectada por el ruido eléctrico.

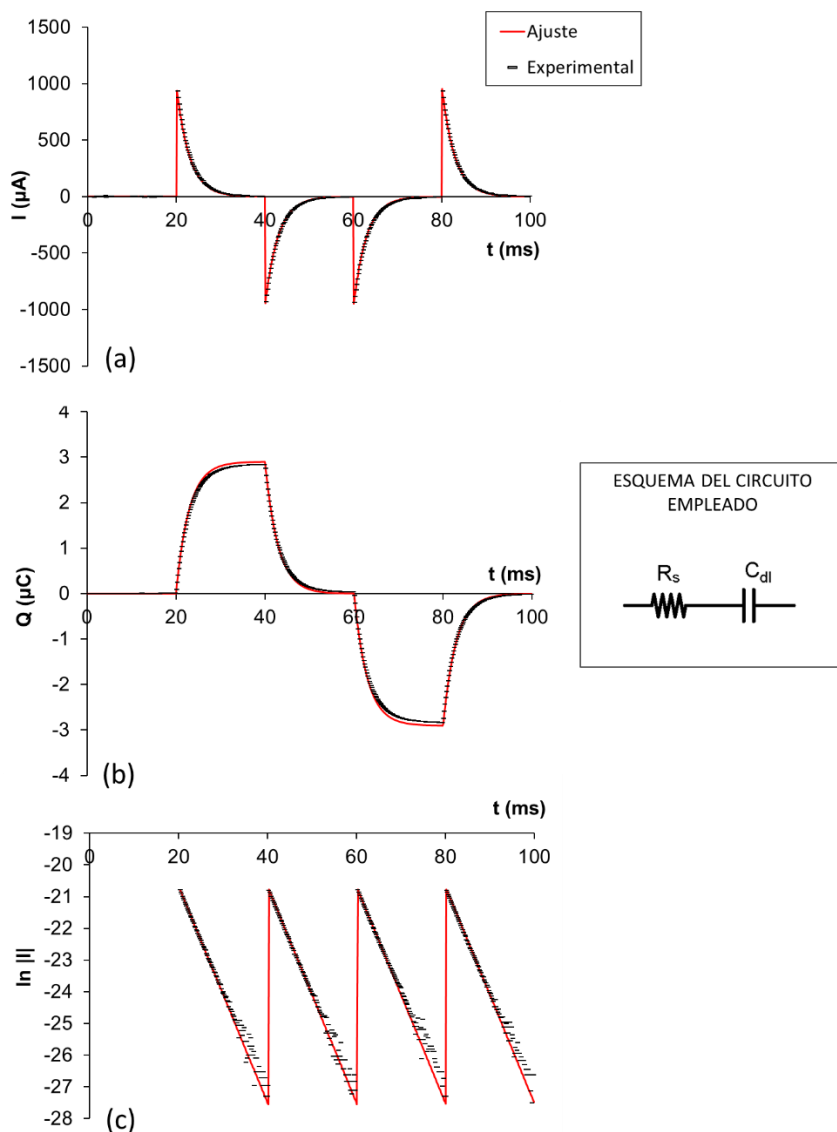


Figura 2.15. Resultados experimentales de la respuesta eléctrica de un circuito R_s - C_{dl} ($C_{dl}=3 \mu\text{F}$ y $R_s=1 \text{k}\Omega$) al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos ($\Delta t=20 \text{ms}$ y $\Delta E=1 \text{V}$). Transitorio de corriente (a), carga acumulada (b) y logaritmo del transitorio de corriente (c). Los puntos del primer escalón $t < t_1$ se han omitido debido a los valores erráticos obtenidos cuando la corriente medida era cercana a cero y, por lo tanto, se ve afectada por los procesos de ruido eléctrico.

La Figura 2.15.b muestra la carga almacenada en el condensador en función del tiempo. Es notable que el límite de carga es $3 \mu\text{C}$ y la descarga es prácticamente completa tras cada uno de los pulsos de OCP. La señal de carga permite una evaluación cuantitativa más precisa del ajuste entre los datos experimentales y teóricos (ecuación 2.18). La Tabla 2.1 muestra el error cuadrático medio normalizado (ECMN) obtenido para las seis configuraciones distintas estudiadas de este tipo de circuito. El ECMN para este estudio se define como el error cuadrático medio (ECM) normalizado respecto al valor cuadrático medio de la carga.

Tabla 2.1. Validación experimental de la ecuación teórica de la carga acumulada para diferentes circuitos $R_s\text{-}C_{dl}$.

EC	ΔV (V)	Δt (ms)	R_s (Ω)	C_{dl} (μF)	ECMN (%)
1	0.3	2	60	3	2.07
2	0.3	2	100	1	4.35
3	0.3	10	100	10	2.75
4	0.3	100	100	100	2.53
5	1	20	1000	3	3.46
6	1	300	1000	39	3.19

Para todos los circuitos equivalentes el ECMN es inferior al 5%. Teniendo en cuenta el ruido de la señal y la precisión limitada del equipo utilizado para aplicar y medir señales, estos valores bajos de ECMN demuestran que la ecuación 2.18 es adecuada para interpretar el comportamiento eléctrico de los sistemas RC y podría utilizarse para obtener experimentalmente los valores de R_s y C_{dl} en sistemas electroquímicos No-Farádicos reales.

La Figura 2.15.c muestra el logaritmo natural del valor absoluto de la intensidad en función del tiempo. De acuerdo a la ecuación 2.20, este gráfico se compone de una serie de rectas paralelas que parten de un valor próximo a -7 , puesto que $\ln(1/1000) \approx -6.9$ (recordemos que en este caso $\Delta E = 1 \text{ V}$ y $R_s = 1 \text{ k}\Omega$). La pendiente de cada recta, $-1/(R_s C_{dl})$, puede ser utilizada para determinar la constante de tiempo del sistema.

Teniendo en cuenta los resultados que se muestran en la Figura 2.15, los pulsos de potencial que componen la secuencia definida por las ecuaciones 2.14 a 2.16 (ver Figura 2.13) se pueden dividir en dos grupos. En el primero se encuentran los “pulsos de excitación”, los cuales generan la carga del condensador. El segundo grupo lo forman los “pulsos de relajación”, donde el comportamiento del sistema está dominado por la descarga del condensador. Por tanto, los pulsos correspondientes a las transiciones de potencial de 0 a 1 y de 0 a -1 V son pulsos de excitación, mientras que los escalones correspondientes a las transiciones de 1 a 0 V y de -1 a 0 V son pulsos de relajación. El sobrepotencial nulo inicial se puede considerar un punto de carga neutra.

La Figura 2.16 muestra la respuesta eléctrica del mismo circuito R_S-C_{dl} pero empleando una secuencia de pulsos con $\Delta t = 5$ ms. A simple vista, los datos teóricos y experimentales de los tres tipos de señal ajustan de forma satisfactoria.

Las principales diferencias entre la Figura 2.15.a y la Figura 2.16.a están relacionadas con la intensidad de pico máxima. En la Figura 2.15.a permanece prácticamente constante, mientras que en la Figura 2.16.a varía significativamente debido a la corta duración del pulso, lo que hace que el condensador no haya alcanzado su estado estacionario, completamente cargado o completamente descargado, antes de la aplicación del siguiente escalón de potencial. Se debe enfatizar que cuando se trabaja con dos electrodos, la función $i(t)$ resultante relaciona la intensidad directamente con el tiempo, así como con el sobrepotencial aplicado (ecuación 2.17).

La Figura 2.16.b muestra el ajuste de los datos experimentales y teóricos de la carga almacenada en función del tiempo (ecuación 2.18). Como se mencionó anteriormente, en este caso, la carga en el condensador no es cero al final de los pulsos de relajación.

Al representar el logaritmo de la corriente (ver Figura 2.16.c), se observa que los puntos de inicio y final de las rectas paralelas son diferentes para cada pulso.

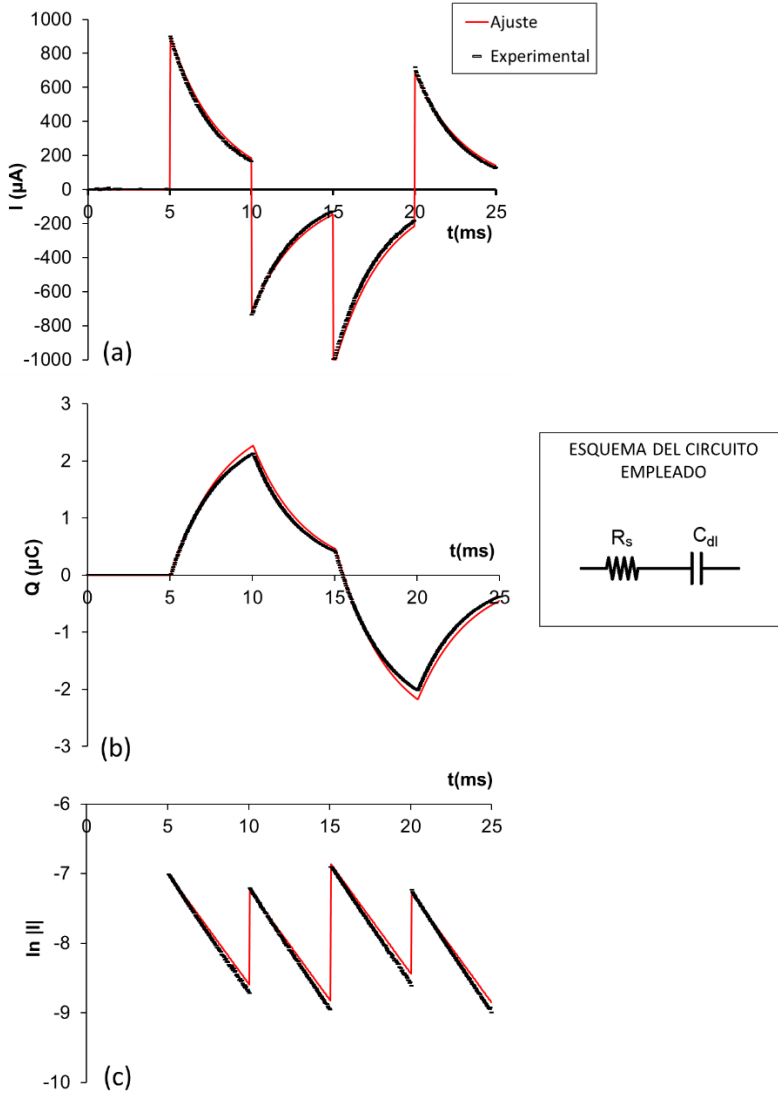


Figura 2.16. Resultados experimentales de la respuesta eléctrica de un circuito R_s - C_{dl} ($C_{dl}=3 \mu\text{F}$ y $R_s=1 \text{ k}\Omega$) al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos ($\Delta t=5 \text{ ms}$ y $\Delta E=1 \text{ V}$). Transitorio de corriente (a), carga acumulada (b) y logaritmo del transitorio de corriente (c).

Respuesta del circuito equivalente para sistemas binarios

La respuesta intensidad-tiempo y carga-tiempo del sistema binario representado por el CEq de la Figura 2.9 se puede derivar de las ecuaciones 2.10 y 2.18:

$$i_j(t) = \frac{1}{R_{s1}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s1}C_{dl1}}} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t_j-t_i}{R_{s1}C_{dl1}}} + \frac{1}{R_{s2}} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s2}C_{dl2}}} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t_j-t_i}{R_{s2}C_{dl2}}} \quad (2.21)$$

$$q_j(t) = (C_{dl1} + C_{dl2}) \eta_j - C_{dl1} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s1}C_{dl1}}} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t_j-t_i}{R_{s1}C_{dl1}}} - C_{dl2} e^{-\frac{t-t_j}{R_{s2}C_{dl2}}} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t_j-t_i}{R_{s2}C_{dl2}}} \quad (2.22)$$

La Figura 2.17 muestra la respuesta eléctrica del correspondiente circuito $(R_{s1}-C_{dl1})// (R_{s2}-C_{dl2})$. Aunque la morfología del gráfico para la corriente transitoria (Figura 2.17-A) y la carga acumulada (Figura 2.17-B) para este sistema binario es muy similar al caso de los sistemas simples, el comportamiento de la señal $\log i_j(t)$ (Figura 2.17-C) es claramente diferente.

Los segmentos decrecientes tienen dos pendientes diferentes: la pendiente de la primera parte es inversamente proporcional a $\min(R_{s1}C_{dl1}, R_{s2}C_{dl2})$, mientras que la segunda parte es inversamente proporcional a $\max(R_{s1}C_{dl1}, R_{s2}C_{dl2})$. Debe tenerse en cuenta que todos los picos en el gráfico tienen la misma amplitud, lo que corresponde a una situación en la que $\Delta t \gg \max(R_{s1}C_{dl1}, R_{s2}C_{dl2})$. Por lo tanto, la señal $\ln|i|$ -tiempo puede usarse para identificar el tipo de procesos que tienen lugar en un experimento no-farádico.

Como se observa en la Tabla 2.2, existe una buena concordancia entre los datos experimentales y teóricos al emplear la ecuación teórica para la carga acumulada (ecuación 2.22).

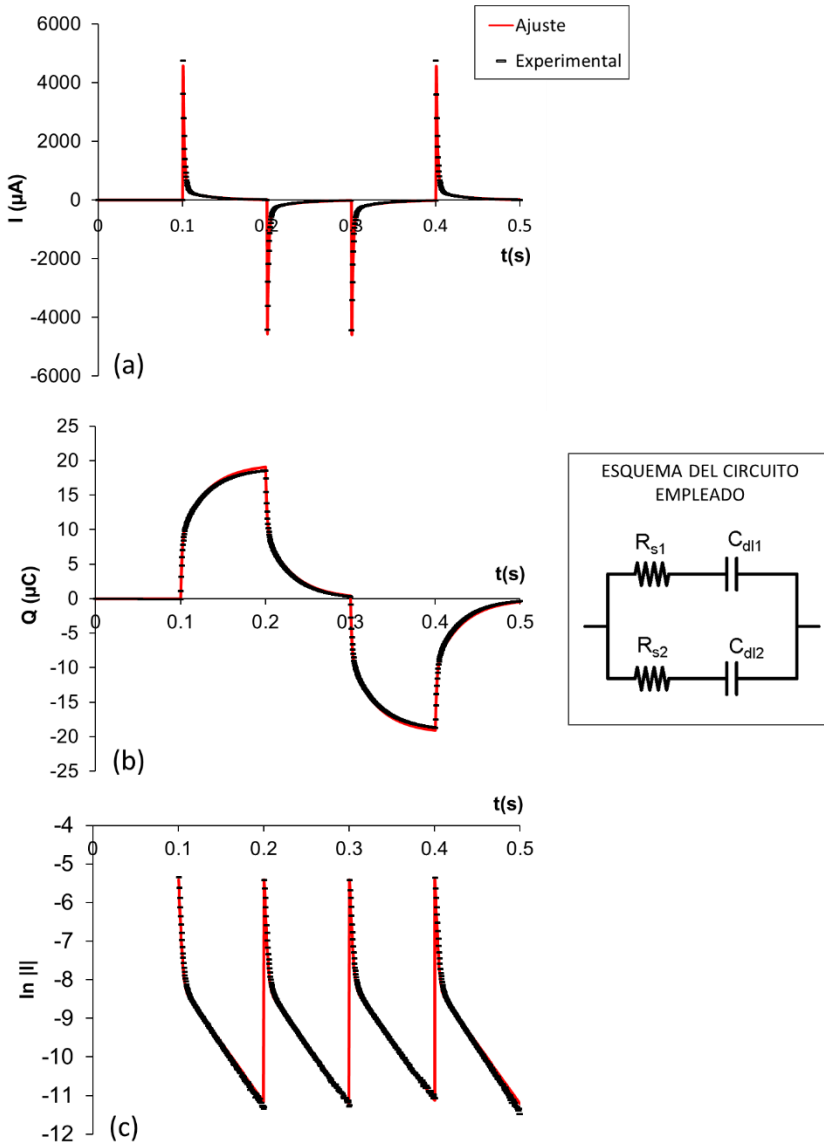


Figura 2.17. Resultados experimentales de la respuesta eléctrica de un circuito $(R_{s1}-C_{dl1})// (R_{s2}-C_{dl2})$, con valores $C_{dl1}=10 \mu\text{F}$, $C_{dl2}=10 \mu\text{F}$, $R_{s1}=3200 \Omega$ y $R_{s2}=180 \Omega$, al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos ($\Delta t=100 \text{ ms}$ y $\Delta E=1 \text{ V}$). Transitorio de corriente (a), carga acumulada (b) y logaritmo del transitorio de corriente (c).

Tabla 2.2. Validación experimental de la ecuación teórica de la carga acumulada para diferentes circuitos $(R_{s1}-C_{dl1})/(R_{s2}-C_{dl2})$.

EC	ΔV (V)	Δt (ms)	R_{s1} (Ω)	C_{dl1} (μF)	R_{s2} (Ω)	C_{dl2} (μF)	ECMN (%)
1	1	200	200	100	500	39	2.92
2	1	100	1000	10	500	10	4.70
3	1	200	1000	10	500	39	3.02
4	1	200	1000	10	500	100	2.73
5	1	100	3200	10	180	10	3.16
6	0.5	500	3200	10	180	100	3.09

2.4.2.2. Modelos de circuito equivalente para procesos Farádicos

La validez de ecuación 2.11, asociada con el circuito equivalente reducido que se muestra en la Figura 2.10, se demuestra ajustando los datos experimentales obtenidos de un conjunto de circuitos eléctricos. La Figura 2.18 muestra el comportamiento característico de los sistemas $R_s-(R_p/C_{dl})$. La morfología de la curva intensidad-tiempo (Figura 2.18-A) presenta diferencias apreciables respecto al mismo tipo de curva para sistemas No-Farádicos (Figura 2.16-A y Figura 2.17-A). En este caso, una corriente residual anódica y catódica permanece en los pulsos pares (2 y 4), pero no en los pulsos impares (3 y 5).

El gráfico *carga-tiempo* (Figura 2.18-B) muestra una morfología típica claramente diferente a la observada para los circuitos No-Farádicos R_s-C_{dl} y $(R_{s1}-C_{dl1})/(R_{s2}-C_{dl2})$ (Figura 2.16-B y Figura 2.17-B). Esta morfología es descrita por la siguiente ecuación (ver ecuación A2.30 del apéndice):

$$q_j(t) = \frac{\eta_j(t - t_j)}{R_p + R_s} + \frac{\Delta t}{R_p + R_s} \sum_{i=1}^{j-1} \eta_i + \frac{\eta_j R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} - \frac{\Delta V_j R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} e^{-\frac{(t-t_j)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \quad (2.23)$$

La razón es que el primer término de la ecuación 2.23 implica una dependencia lineal entre la carga transferida y el tiempo para un único pulso ($j=1$). Cuando este

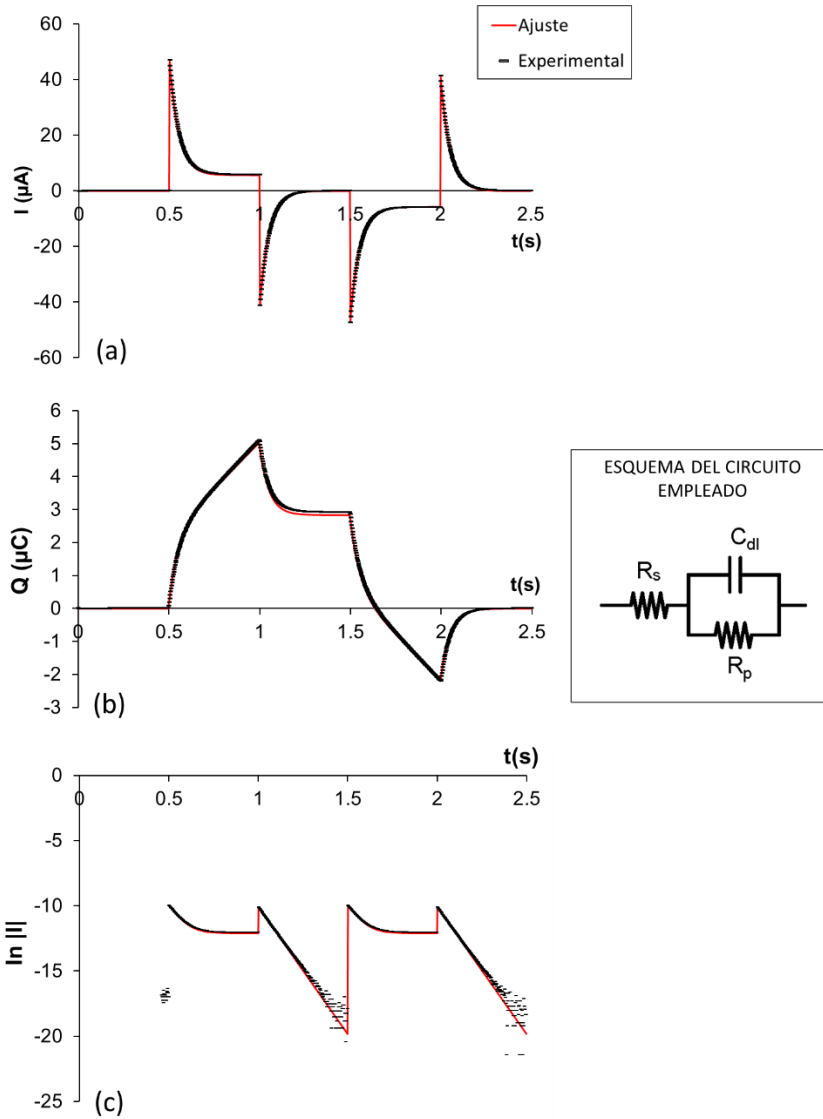


Figura 2.18. Resultados experimentales de la respuesta eléctrica de un circuito R_s - $(R_p//C_{dl})$ ($C_{dl}=10 \mu\text{F}$, $R_s=6200 \Omega$ y $R_p=47 \text{k}\Omega$) al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos ($\Delta t=500 \text{ms}$ y $\Delta E=0.5 \text{V}$). Transitorio de corriente (a), carga acumulada (b) y logaritmo del transitorio de corriente (c).

término lineal aparece como consecuencia de aplicar un pulso con sobrepotencial positivo η_j (segundo pulso en la Figura 2.13), no puede ser compensado simplemente aplicando un pulso de sobrepotencial nulo (tercer pulso en la Figura 2.13). Particularizando la ecuación 2.23 para $\eta_1 > 0$ y $\eta_2 = 0$ se obtiene:

$$\begin{aligned}
 q_2(t) &= \frac{0 \cdot (t - t_j)}{R_p + R_s} + \frac{\Delta t}{R_p + R_s} \eta_1 + \frac{0 \cdot R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} + \frac{\eta_1 R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} e^{-(t-t_j) \frac{R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \\
 &= \frac{\Delta t}{R_p + R_s} \eta_1 + \frac{\eta_1 R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} e^{-(t-t_j) \frac{R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}}
 \end{aligned}
 \tag{2.24}$$

que tiende a un valor constante distinto de cero. La compensación de la carga transferida requeriría la aplicación de un pulso con amplitud opuesta $-\eta_1$ (cuarto pulso de la Figura 2.13) seguido de un paso adicional que retorna a OCP (quinto pulso de la Figura 2.13).

El último término de la ecuación 2.24 está dominado por $t \gtrsim t_j$, lo que implica un comportamiento exponencial decreciente al principio de cada pulso (Figura 2.18-B). Sin embargo, a medida que t crece, el primer término (lineal) comienza a tener mayor peso, lo cual también es evidente al final de cada pulso en la Figura 2.18-B.

Cuando el pulso aplicado es suficientemente largo, el gráfico de la carga acumulada en función del tiempo permite obtener, de forma gráfica, el valor de la capacitancia del condensador (C_{dl}), el valor de carga Farádica transferida en el circuito equivalente (Q_t) y la resistencia total ($R_s + R_p$). Teniendo en cuenta el término exponencial decreciente de la ecuación 2.24, el valor de C_{dl} se obtiene de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_{dl} = \frac{Q_t}{\Delta V_C} = \frac{Q_t}{\Delta V} \cdot \left(1 + \frac{R_s}{R_p}\right)^2 = \frac{Q_{nF}}{\Delta V}
 \tag{2.25}$$

donde ΔV_C es la tensión del condensador totalmente cargado y Q_t es la carga total almacenada, suma de la carga No-Farádica (Q_F) almacenada en C_{dl} y la carga Farádica (Q_F) consumida en el proceso redox. Conocidos el potencial aplicado ΔV , la duración del pulso (Δt) y el valor de carga Farádica (Q_F) (obtenida como se muestra en la Figura 2.19) es posible obtener el valor de $R_s + R_p$, parámetro conocido como resistencia aparente o total (R_T):

$$\frac{Q_F}{\Delta t} = I_F \quad (2.26)$$

$$R_T = R_s + R_p = \frac{\Delta V}{I_F} \quad (2.27)$$

donde I_F es la intensidad farádica que atraviesa la R_T una vez C_{dl} está totalmente cargado.

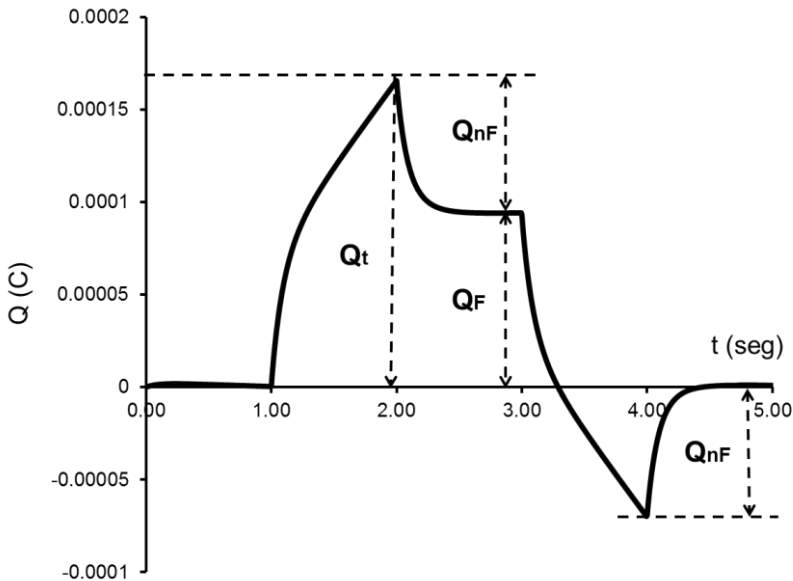


Figura 2.19. Datos experimentales de la carga transferida durante la aplicación de una secuencia de pulsos potencioestáticos. Es de destacar que el límite de carga depende de R_p y que la descarga es prácticamente completa al final de la secuencia.

Por lo tanto, la representación de la carga en función del tiempo es muy útil para calcular el valor de los parámetros básicos R_T y C_{dl} de sistemas electroquímicos Farádicos reales. Una desventaja que podría ocurrir es que la corriente registrada al inicio de la secuencia de pulsos (en el primer tramo de OCP donde el potencial y sobrepotencial son nulos) no sea cero, provocando una deriva lineal de la carga (positiva o negativa dependiendo del valor de la corriente). Sin embargo, si este efecto se detecta puede corregirse fácilmente introduciendo el valor de la corriente residual en la ecuación de la carga.

La Tabla 2.3 resume los valores de ECMN obtenidos para la validación experimental de la ecuación teórica de la carga acumulada (ecuación 2.24) para diferentes circuitos $R_s-(R_p//C_{dl})$.

Tabla 2.3. Validación experimental de la ecuación teórica de la carga acumulada para diferentes circuitos $R_s-(R_p//C_{dl})$.

EC	ΔV (V)	Δt (ms)	R_s (Ω)	C_{dl} (μF)	R_p (Ω)	ECMN (%)
1	0.3	1000	100	1000	550	1.76
2	0.3	2000	6200	100	4700	1.46
3	0.3	800	100	100	4700	1.11
4	0.3	500	6200	10	47000	2.44
5	0.3	5000	6200	100	47000	2.72
6	0.3	8000	6200	100	470000	3.85

Al igual que para los circuitos No-Farádicos, los valores bajos de ECMN validan el uso de la ecuación 2.24 para evaluar experimentalmente el valor de R_s , R_p y C_{dl} de sistemas Farádicos.

En la Figura 2.18-C se representa el logaritmo de la intensidad de corriente en función del tiempo. Este gráfico presenta una morfología diferente respecto a los sistemas No-Farádicos (ver Figura 2.15 y Figura 2.16). Para los pulsos de relajación se sigue observando segmentos decrecientes de considerable amplitud. En el caso de los pulsos de excitación estos tramos se curvan alcanzando un mínimo prácticamente constante (tramo horizontal) si los pulsos aplicados son suficientemente largos.

2.4.2.3. Modelos de circuito equivalente para procesos mixtos

La Figura 2.20 muestra las curvas de intensidad de corriente, carga acumulada y logaritmo de la corriente de un circuito tipo $(R_{s1}-C_{dl1})//((R_{s2}-R_p)//C_{dl2})$ como el representado en la Figura 2.12.

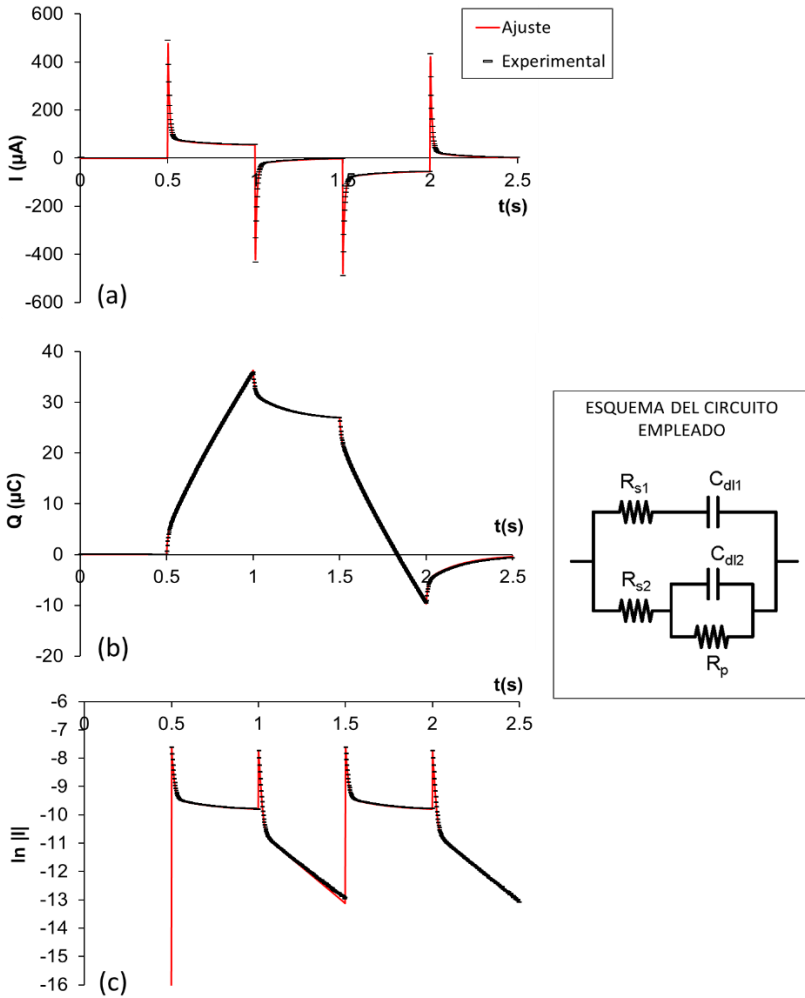


Figura 2.20. Resultados experimentales de la respuesta eléctrica de un circuito $(R_{s1}-C_{dl1})//((R_{s2}-R_p)//C_{dl2})$, con valores $C_{dl1}=10 \mu\text{F}$, $C_{dl2}=100 \mu\text{F}$, $R_{s1}=1000 \Omega$, $R_{s2}=6000 \Omega$ y $R_p=3200 \Omega$, al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos ($\Delta t=500 \text{ ms}$ y $\Delta E=0.5 \text{ V}$). (A) Transitorio de corriente (a), carga acumulada (b) y logaritmo del transitorio de corriente (c).

La validación experimental de la ecuación teórica de la carga (combinación de las ecuaciones 2.18 y 2.23) para diferentes circuitos $(R_{s1}-C_{dl1})//((R_{s2}-(R_p//C_{dl2}))$ se muestra en la Tabla 2.4. Como en los sistemas anteriores, se obtienen valores bajos de ECMN, lo que justifica la fiabilidad de la ecuación de la carga acumulada como herramienta para obtener el valor de R_s , R_p y C_{dl} de sistemas mixtos (confluencia de procesos Farádicos y No-Farádicos).

Tabla 2.4. Validación experimental de la ecuación teórica de la carga acumulada para diferentes circuitos $(R_{s1}-C_{dl1})//((R_{s2}-(R_p//C_{dl2}))$.

EC	ΔV (V)	Δt (ms)	R_{s1} (Ω)	C_{dl1} (μF)	R_{s2} (Ω)	C_{dl2} (μF)	R_p (Ω)	ECMN (%)
1	0.5	200	100	10	560	100	3200	1.98
2	0.5	10	560	3	100	10	3200	2.84
3	0.5	700	1000	10	6200	100	3200	1.66
4	0.5	500	1000	10	6200	100	3200	1.49
5	0.5	1000	1000	100	1000	100	3200	1.46
6	0.5	400	6200	10	1000	10	3200	0.68

2.4.2.4. Cuadro resumen de morfologías y metodología

La Figura 2.21 recoge las curvas *intensidad-tiempo*, *carga-tiempo* y $\ln|I|$ -*tiempo* de los circuitos equivalentes estudiados más significantes. Este cuadro de morfologías permite fácilmente distinguir los procesos Farádicos de los No-Farádicos si se comparan los respectivos gráficos $\ln I_j(t)$.

En el caso de los circuitos No-Farádicos se observa una serie de dientes de sierra de igual morfología y amplitud. Si se trata de un circuito *RC* simple los dientes de sierra presentan un comportamiento lineal. La combinación en paralelo de n circuitos *RC* para modelizar sistemas No-Farádicos múltiples (sistema binario) genera la aparición de n tramos lineales con distinta pendiente. Esto hace que a simple vista se aprecien dientes de sierra con una tendencia curvilínea para este tipo de sistemas.

En los circuitos Farádicos los pulsos de excitación y relajación presentan distinta amplitud y morfología. Los tramos del gráfico asociados a los pulsos de excitación

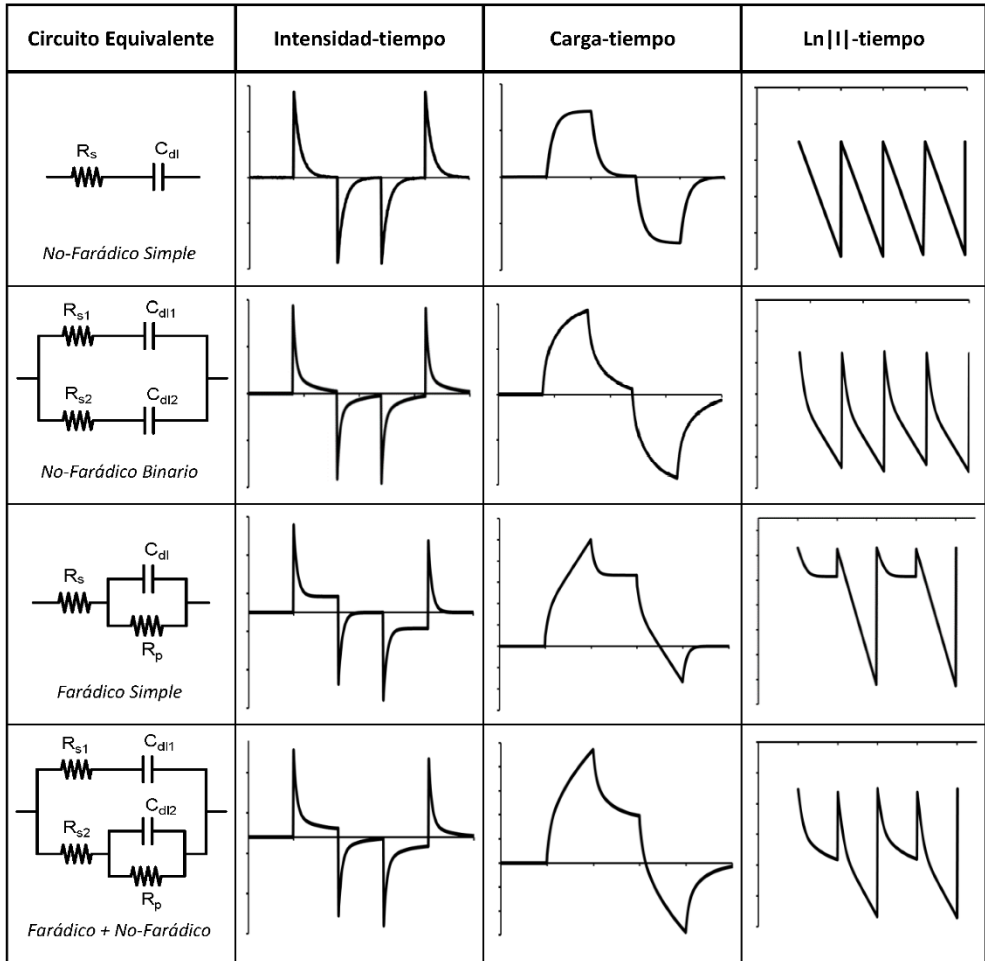


Figura 2.21. Cuadro resumen de morfologías de las curvas intensidad-tiempo, carga-tiempo y $\ln||I||$ -tiempo para los circuitos equivalentes más representativos.

tienden hacia un valor constante para $t \approx \infty$. Los tramos correspondientes a los pulsos de relajación son los de mayor amplitud y, al igual que en los sistemas No-Farádicos, se manifiestan en forma de dientes de sierra. Igualmente, la adición de n circuitos RC en paralelo para conformar sistemas mixtos (Farádico + No-Farádico) hace que los tramos con tendencia lineal, se fragmenten en $n+1$ subtramos de

distinta pendiente. En consecuencia, la tendencia aparente de los dientes de sierra en sistemas mixtos es más curvilínea.

2.4.3. Conclusiones

Se han propuesto circuitos eléctricos equivalentes (CEq's) para modelar diferentes sistemas electroquímicos de tipo Farádico y No-Farádico. Se diseñó una secuencia de pulsos potencioestáticos para analizar el comportamiento de estos CEq's. La secuencia se ha concebido como un ciclo para que se logre una situación de carga acumulada total nula cuando los parámetros de tiempo y amplitud son apropiados. Esto permite estudiar un sistema electroquímico sin inducir perturbaciones significativas.

Las ecuaciones teóricas desarrolladas para describir la respuesta de la intensidad de corriente y la carga acumulada a la secuencia de pulsos para los distintos circuitos propuestos han sido validadas. Se observó un muy buen ajuste entre los valores teóricos y los datos experimentales.

La morfología del gráfico $\ln|I|$ -tiempo permite identificar los diferentes tipos de CEq's. Por lo tanto, la aplicación de la secuencia de pulsos potencioestáticos propuesta a un sistema electroquímico real permitiría la identificación del CEq correspondiente a los procesos que tienen lugar en el sistema. Además, la ecuación teórica de la carga acumulada correspondiente al CEq identificado permite obtener los valores de los parámetros relevantes del sistema electroquímico, como la capacidad de la doble capa eléctrica, la resistencia eléctrica y la resistencia a la polarización del proceso redox.

2.5. MODELIZACIÓN DE SISTEMAS ACERO-HORMIGÓN

En este apartado se estudia la respuesta de distintos sistemas acero-hormigón al aplicar la secuencia de pulsos potencioestáticos descrita en el apartado 2.3. A partir del análisis de las curvas resultantes, empleando el cuadro de morfologías obtenido en el apartado 2.4.2.4, se pretende determinar el tipo de circuito equivalente que mejor modeliza la respuesta de este tipo de sistemas.

Una vez seleccionado el modelo, se comprueba la calidad del ajuste entre las curvas experimentales y las curvas teóricas obtenidas al aplicar las ecuaciones teóricas correspondientes. Mediante este procedimiento de ajuste se determina el valor de los parámetros de corrosión más relevantes. Estos resultados se contrastan frente a los valores obtenidos por los métodos habitualmente empleados en el campo del hormigón.

2.5.1. Materiales y métodos

Se fabricaron 27 probetas cilíndricas de dimensiones $\varnothing 5 \times 10$ cm, con un microhormigón de relación a/c 0.8 utilizando la siguiente dosificación:

- Cemento _____ 250 kg/m³
- Arena sin árido fino (eliminado por lavado) _____ 735.5 kg/m³
- Arena con árido fino _____ 735.5 kg/m³
- Árido grueso 6 mm (grava) _____ 638 kg/m³
- Agua _____ 200 kg/m³

Esta dosificación, fuera de los límites normativos para hormigones estructurales, ha sido diseñada de forma intencionada para conseguir un alto grado de porosidad que acelere la difusión de agentes agresivos. Para estudiar los procesos de corrosión en cada una de estas probetas se dejó embebido un tramo barra de acero corrugado de 1 cm de diámetro y 10 cm de longitud (ver Figura 2.22). Ambos extremos fueron protegidos con un aislante plástico. En el extremo que emerge al exterior de la pieza se dejó descubierta una porción de armadura donde conectar

el cableado de los equipos de medida. La superficie de trabajo efectiva en cada muestra fue de 20 cm².

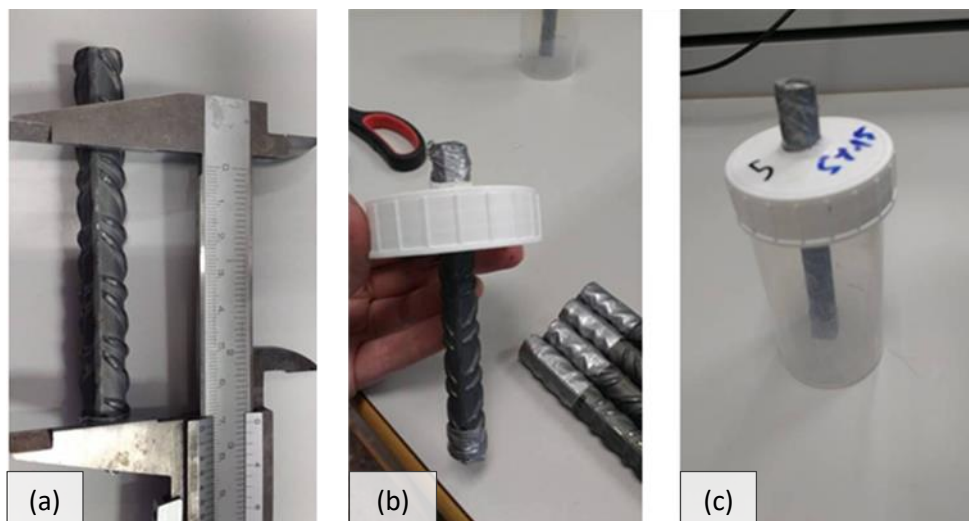


Figura 2.22. Corte de barras de acero, delimitación de la longitud a estudiar (a), protección de los extremos (b) e inserción en recipiente para el hormigonado (c).

A las 48 horas del hormigonado (ver Figura 2.23), todas las probetas fueron desmoldadas e introducidas en una cámara de curado hasta alcanzar la edad de 28 días (ver Figura 2.24). Tras este periodo, las probetas fueron divididas en 3 grupos (A, B y C) de 9 muestras cada uno. El grupo A fue carbonatado utilizando una cámara de aceleración de laboratorio (ver Figura 2.25). Según los ensayos de fenolftaleína y al control del peso realizados sobre otras probetas iguales, fueron necesarios 42 días para carbonatar totalmente la capa de recubrimiento, que es de 2 cm (ver Figura 2.25). Completada esta fase, los grupos A y B fueron sumergidos en disolución NaCl 35 g/L, mientras que el grupo C se introdujo en disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($\text{pH}\approx 13$). La disolución de NaCl utilizada en este estudio simula la concentración de cloruros que hay en el agua de mar (0.5 M) y la disolución saturada de cal mantiene el hormigón en un ambiente no agresivo. Las probetas se mantuvieron en las condiciones de exposición descritas durante 48 meses.

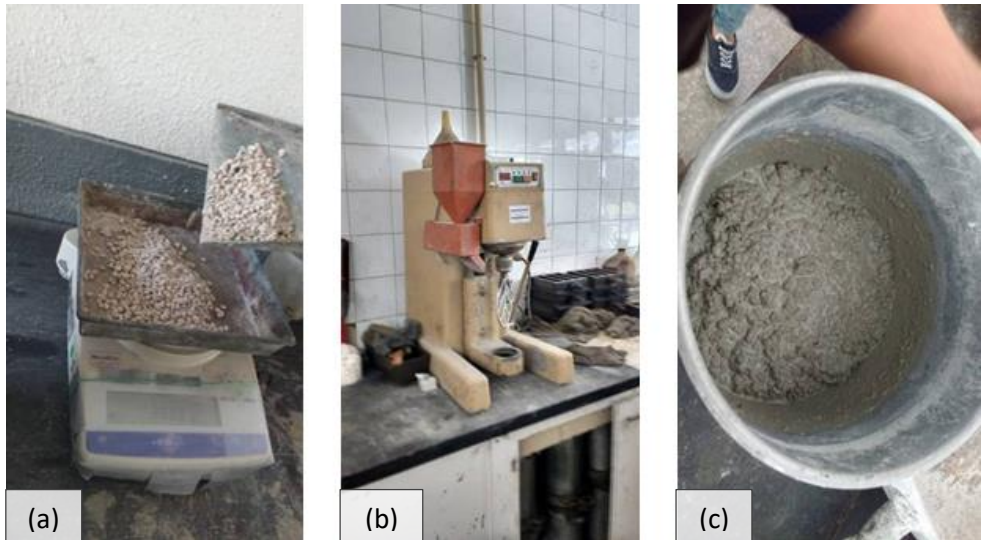


Figura 2.23. Pesado de materiales (a) y amasado de hormigón (b y c).

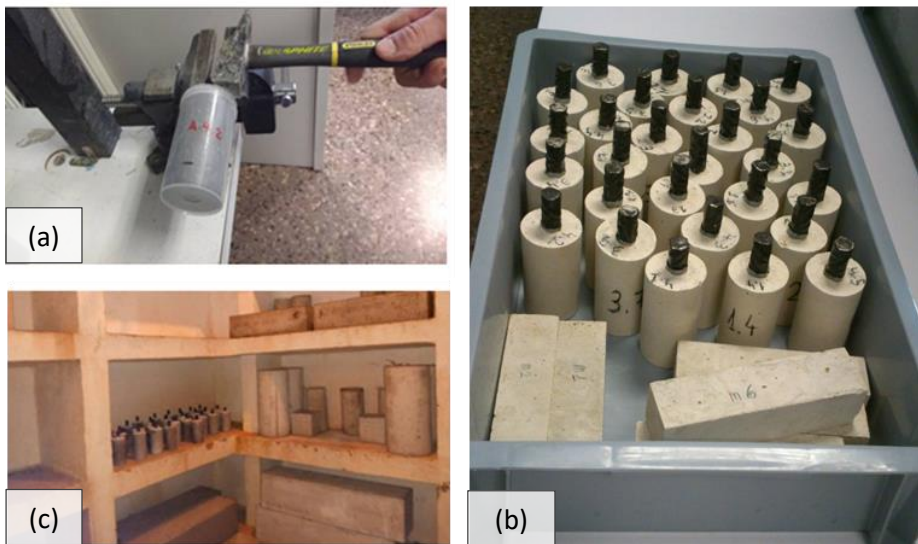


Figura 2.24. Desmoldado de probetas (a y b) y deposición en cámara de curado (c).

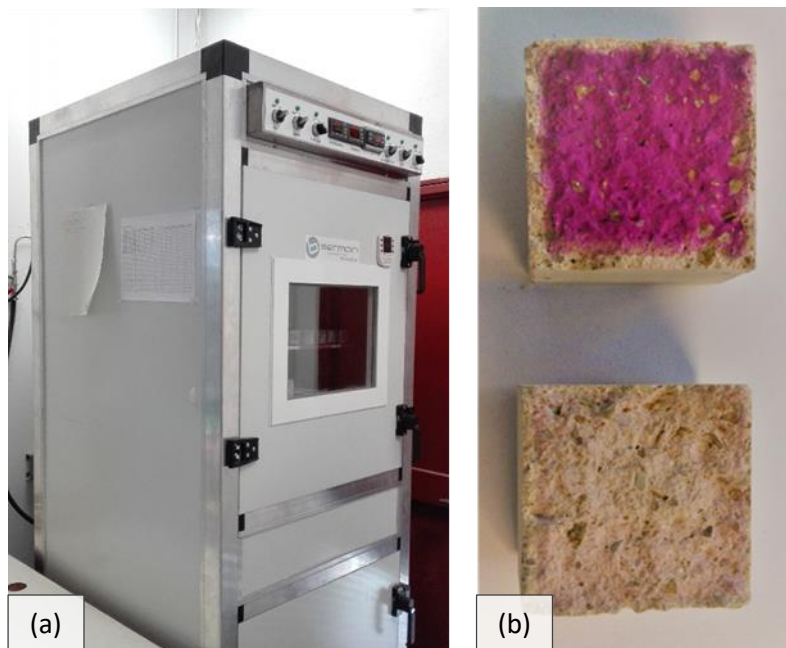


Figura 2.25. Carbonatación acelerada del grupo A de muestras (a) y ensayo de fenolftaleína en testigo para comprobar el frente de avance (b).

Los ensayos electroquímicos se aplicaron con una periodicidad mensual utilizando un potenciostato/galvanostato PGSTAT 100 de AUTOLAB y el software Nova 1.10. Para disminuir el ruido eléctrico todos los ensayos se realizaron dentro de una caja de Faraday. Para aplicar las distintas técnicas se utilizó una configuración de celda de tres electrodos (ver Figura 2.26 y Figura 2.27) en la que la armadura embebida es el electrodo de trabajo (ET). Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ECS): $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ (sat) (Radiometer Analytical XR110, +242 mV vs NHE) y como contraelectrodo (CE) una malla de acero inoxidable colocada alrededor de la probeta para que el campo eléctrico fuese lo más homogéneo posible. Entre la superficie de hormigón y el contraelectrodo se colocó una bayeta húmeda para establecer un buen contacto eléctrico.

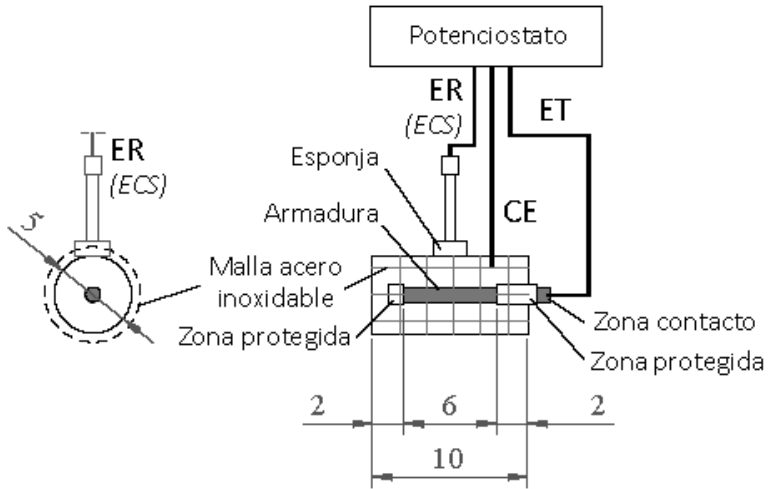


Figura 2.26. Esquema de una de las 27 probetas de hormigón fabricadas en las que se deja embebida una sección de armadura. Además, se representa la configuración empleada para aplicar las técnicas electroquímicas.

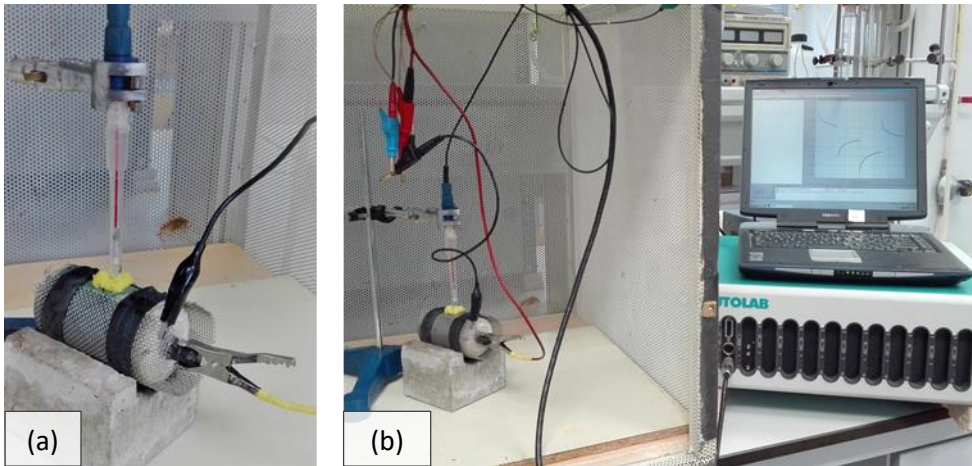


Figura 2.27. Montaje de la celda de medida (a) dentro de jaula de Faraday para aplicar las técnicas electroquímicas mediante el potenciostato comercial Autolab (b).

Entre las técnicas aplicadas se encuentra la secuencia de pulsos descrita en el apartado 2.3, siendo en este caso $\Delta E = 0.1 \text{ V}$ y $\Delta t = 50 \text{ s}$. En este caso el potencial de corriente nula (OCP) coincide con el potencial de corrosión de la armadura embebida (E_{CORR}) cuyo valor fue registrado una vez que la deriva $\Delta V/\Delta t$ alcanzó un valor igual o inferior a 0.03 mV/s .

Una vez seleccionado el tipo de modelo teórico más adecuado, se realizó el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones correspondientes para obtener el valor de los parámetros de corrosión. Para contrastar estos resultados se aplicó un barrido de voltametría cíclica (CSV) $E_{\text{CORR}} \pm 20 \text{ mV} \times 1$ ciclo a una velocidad de barrido (v) de 0.2 mV/s . El valor de resistencia a la polarización lineal (R_p) se obtuvo como la inversa de la pendiente del tramo lineal que aparece en la curva de polarización ($\Delta I-\Delta E$) resultante. Este método será referido en lo sucesivo como *LPR* (del nombre en inglés *Linear Polarization Resistance*) A partir del incremento de intensidad correspondiente al ancho del voltagrama en el E_{CORR} (ΔI_{Ecorr}) se determinó la capacidad de la doble capa (C_{dl}) como (ver apartado 1.3.2.2 del capítulo 1, ecuación 1.66):

$$C_{\text{dl}} = \frac{\Delta I_{\text{Ecorr}}}{2 v} \quad (2.28)$$

Este método para obtener C_{dl} será referido en lo sucesivo como *CSV* (del nombre en inglés *Cyclic Sweep Voltammetry*).

Por último, la resistencia eléctrica (R_s) obtenida mediante la secuencia de pulsos potencioestáticos fue contrastada con el valor medido entre el CE y el WE mediante un conductímetro Portavo modelo 904 de la compañía Knick (ver Figura 2.28).

Aunque las 27 muestras fueron ensayadas de forma periódica, en los sucesivos apartados se presentarán los resultados correspondientes a las tres edades más relevantes: 16, 32 y 48 meses tras la fabricación de las muestras.



Figura 2.28. Medida de la conductividad entre el electrodo de trabajo (armadura) y el contraelectrodo (malla de acero inoxidable).

En aquellos casos que fue necesario calcular la desviación entre dos parámetros, siendo uno de ellos el valor exacto o real (X_i) y el otro el valor pronosticado o calculado (P_i) se determinó el correspondiente Error Relativo Porcentual (*ERP*):

$$ERP = \left| \frac{X_i - P_i}{X_i} \right| \cdot 100 \quad (2.29)$$

Asimismo, para determinar la desviación entre las curvas ajustadas y reales se utilizó el Error Porcentual Absoluto Medio, más conocido como *MAPE* (*Mean Absolute Percentage Error*):

$$MAPE = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{X_i - P_i}{X_i} \right| \cdot 100}{n} \quad (2.30)$$

En este caso X_i y P_i se corresponden con los valores de la curva experimental y ajustada respectivamente, mientras que n es el número de puntos. Otro parámetro que se ha utilizado en los sucesivos apartados para comparar dos sets de datos es el coeficiente de determinación R^2 obtenido de la regresión entre los valores de X_i y P_i .

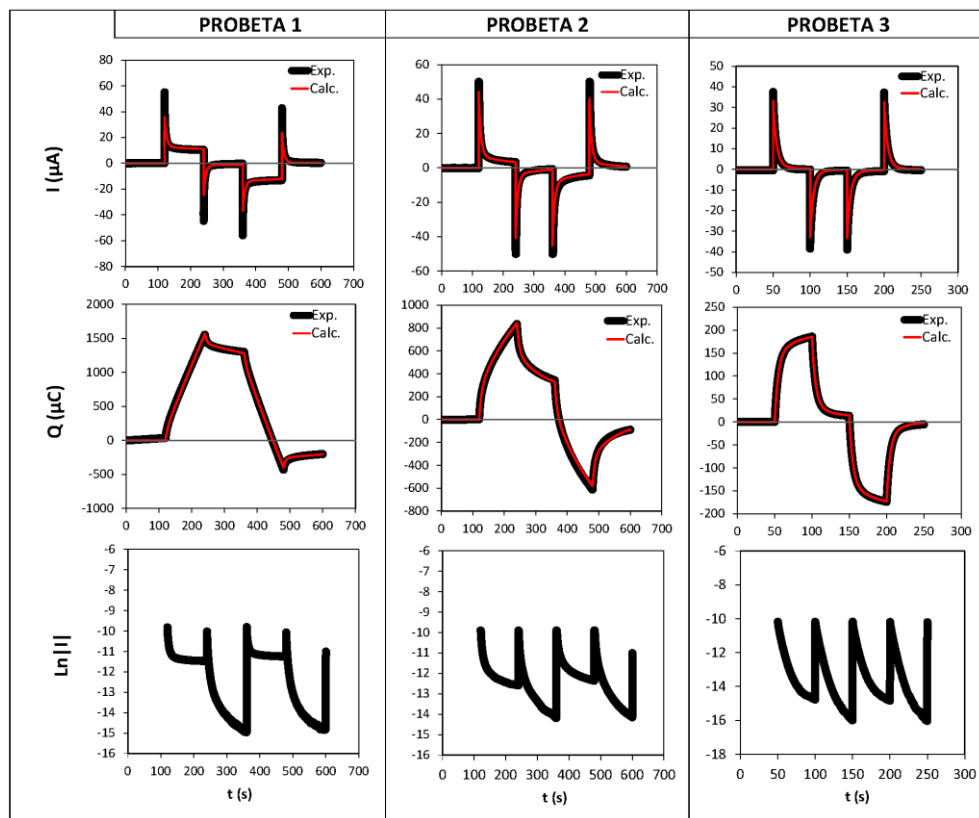
2.5.2. Resultados y discusión

2.5.2.1. Circuito equivalente

Para determinar el tipo de circuito (CEq) más representativo se analiza la morfología de las curvas obtenidas al aplicar la secuencia de pulsos potencioestáticos. Para ello se realiza una comparación con las morfologías “ideales” presentadas en la Figura 2.21 del punto 2.4.2.4. Dado el elevado número de muestras ensayadas, se presentan aquellos ejemplos más representativos. En concreto se han seleccionado 3 muestras con distinto nivel de corrosión cuyas curvas presentan diferencias evidentes (ver Figura 2.29).

La probeta 1 (grupo A), con un nivel de corrosión alto, es el ejemplo que más se acerca a un sistema Farádico puro. Según el cuadro de morfologías, la curva *carga-tiempo* obtenida se asemeja a la de un sistema Farádico simple. De hecho, los tramos del gráfico $\ln|I|$ -*tiempo* correspondientes a los pulsos de excitación llegan a ser prácticamente horizontales. Sin embargo, para los pulsos de relajación se observan dientes de sierra curvados lo que indica la existencia de un proceso mixto (Farádico + No-Farádico). La probeta 2 (grupo B), con un nivel de corrosión intermedio, presenta el comportamiento típico de un sistema mixto. En el gráfico $\ln|I|$ -*tiempo* todos los dientes de sierra se curvan. La probeta 3 (grupo C), con un nivel de corrosión bajo, es el ejemplo más próximo a un sistema No-Farádico binario. En el gráfico $\ln|I|$ -*tiempo* la morfología de todos los dientes de sierra es muy similar. Sin embargo, se observa una diferencia en su amplitud según se trate de pulsos de excitación o de relajación. Este hecho revela la necesidad de incluir una resistencia en paralelo (R_p) al circuito No-Farádico binario, dando como resultado el circuito propio de un sistema mixto.

El que la respuesta de un sistema electroquímico se asemeje más a un tipo de CEq u otro depende principalmente de la constante de tiempo de cada una de sus ramas. Este factor equivale al tiempo necesario para cargar el condensador si se mantuviese constante la corriente entrante. Para el CEq mixto representado en la Figura 2.12, la constante de tiempo (τ_1) de la rama $R_{s1}C_{dl1}$ se calcula como:



$R^2_{(carga)}$	0.9994	0.9982	0.9979
MAPE _(carga)	0.8%	1.0%	0.6%
$R^2_{(inten.)}$	0.9860	0.9840	0.9920
MAPE _(inten.)	1.9%	1.8%	1.2%
R_{S1} (Ω)	850	890	1,410
C_{dl1} (μF)	94,420	6,750	940
R_{S2} (Ω)	210	180	1,090
C_{dl2} (μF)	6,500	4,100	2,150
R_p (Ω)	200	2,200	38,160
τ_1	1.2E-08	1.7E-07	7.5E-07
τ_2	1.5E-06	1.5E-06	4.4E-07

Figura 2.29. Curvas intensidad-tiempo, carga-tiempo y $\ln|I|$ -tiempo experimentales para tres probetas con distinto nivel de corrosión y resultados obtenidos del ajuste de las ecuaciones teóricas del circuito equivalente mixto.

$$\tau_1 = \frac{1}{R_{s1} C_{dl1}} \quad (2.31)$$

y la constante de tiempo (τ_2) correspondiente a la parte $R_{s2}-(R_p//C_{dl2})$ como:

$$\tau_2 = \frac{R_{s2} + R_p}{R_{s2} R_p C_{dl2}} \quad (2.32)$$

Tal y como se observa en los resultados representados en la Figura 2.29, cuando τ_1 es sustancialmente más baja que τ_2 el comportamiento del circuito mixto se aproxima al Farádico puro. Esta situación se da en probetas muy corroídas donde R_p es baja y el producto $R_{s1}C_{dl1}$ es elevado, lo que permitiría eliminar la rama $R_{s1}C_{dl1}$ del CEq mixto.

A medida que disminuye la diferencia entre τ_1 y τ_2 el comportamiento del sistema se va asemejando más al del circuito mixto, este es el caso de la probeta 2. Una vez que τ_1 y τ_2 son del mismo orden el sistema presenta una respuesta similar a la de un circuito No-Farádico binario. Esto sucede en las muestras poco corroídas donde R_p es tan elevada que podría eliminarse del CEq mixto transformándose este en el No-Farádico binario.

Se ha realizado el ajuste de los datos experimentales de las tres probetas usando el CEq mixto. En todos los casos se utilizaron las ecuaciones teóricas que modelizan tanto la carga acumulada como la intensidad de corriente. Como se aprecia a simple vista en la Figura 2.29 el ajuste entre valores teóricos y experimentales resulta satisfactorio. El valor de R^2 obtenido fue siempre superior a 0.98 y el coeficiente MAPE se encuentra en todos casos entre el 1 y el 2 %. Para comprobar la validez de otros modelos se ajustaron los datos experimentales de las probetas 1 y 3 a los CEq's Farádico simple y No-Farádico binario, respectivamente. En ambos casos se obtuvieron valores de R^2 inferiores a 0.90 y MAPE superiores al 5 %.

Por tanto, el CEq mixto resulta válido para modelizar la respuesta de sistemas acero-hormigón de distinta índole a los que se aplica la secuencia de pulsos

potenciostáticos descrita en el punto 2.3. Aun así, debe contrastarse la fiabilidad de los resultados obtenidos para los distintos componentes del circuito.

2.5.2.2. Validación experimental

En este apartado se contrasta la fiabilidad de los resultados obtenidos del ajuste de las curvas de carga al modelo teórico del circuito equivalente (CEq) de tipo mixto. Para ello se analizan los resultados del set de 27 probetas de hormigón que fueron sometidas a ambientes de distinta agresividad y monitorizadas durante 48 meses.

La primera observación evidente es la relación inversamente proporcional que existe entre el valor de R_p y la intensidad de corrosión (i_{CORR}) determinada a partir del método de la Resistencia a la Polarización Lineal (*LPR*) (ver Figura 2.30). Recordemos que en este método i_{CORR} se determina a partir de R_p+R_s , ya que no permite separar ambas componentes. Por tanto, para poder comparar adecuadamente ambos métodos se determina la resistencia a la polarización aparente o total (R_T) del CEq mixto,

$$R_T = R_{s2} + R_p \quad (2.33)$$

a partir de la cual se puede estimar el valor de i_{CORR} correspondiente,

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_T A} \quad (2.34)$$

donde B es la constante de Stern-Geary, en este caso 0.026 V, y A el área del electrodo de trabajo. La Figura 2.31 muestra la correlación entre los valores de R_T obtenidos mediante el ajuste de la curva de carga y por el método *LPR* para las muestras de hormigón en tres etapas distintas (16, 32 y 48 meses). Como se aprecia existe un muy buen ajuste entre ambos métodos, observándose valores ligeramente más bajos con el método de modelización de la carga respecto a CSV (< 2% según la pendiente de la recta de regresión). La misma calidad de ajuste se aprecia al realizar la regresión entre los valores de i_{CORR} por ambos métodos, siendo la desviación también en este caso inferior al 2 %.

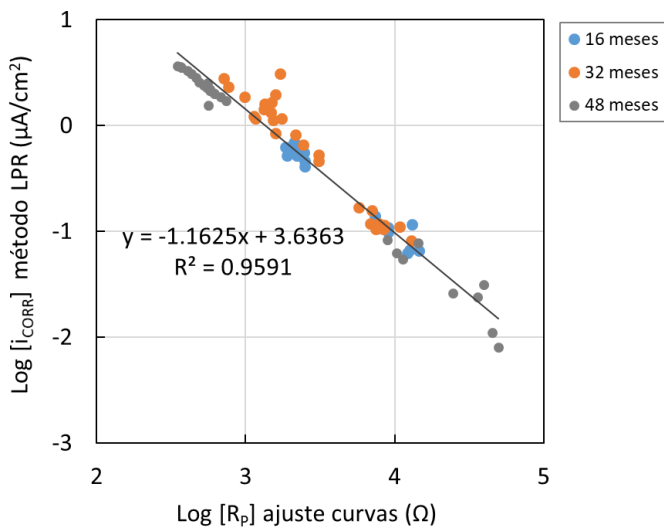


Figura 2.30. Regresión logarítmica entre i_{CORR} , obtenida por método LPR, y R_p , determinada por ajuste de las curvas de carga al modelo mixto.

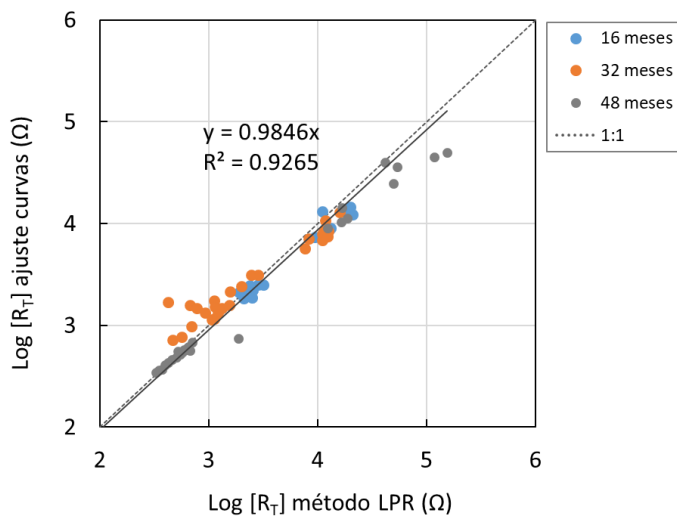


Figura 2.31. Regresión logarítmica entre el valor de R_T obtenido por el método LPR y por ajuste de las curvas de carga al modelo mixto.

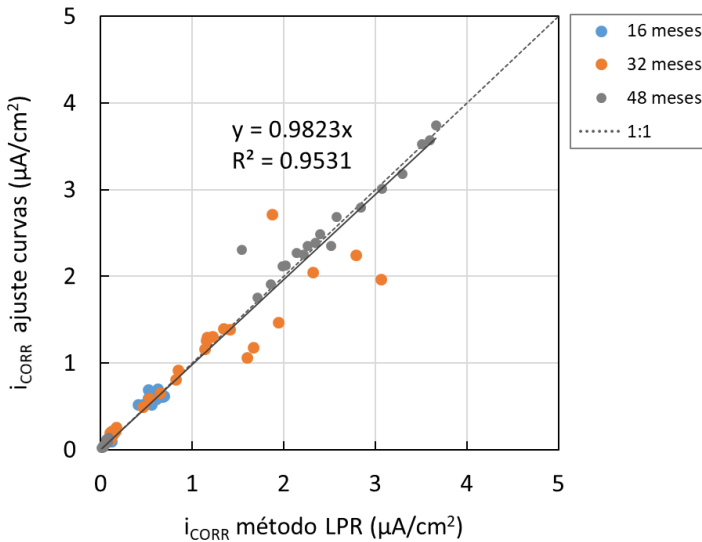


Figura 2.32. Regresión entre i_{CORR} calculado a partir del valor de R_T obtenido por el método LPR y por ajuste de las curvas de carga al modelo mixto.

Por otro lado, la capacidad total de la doble capa (C_{dl}) se obtiene como:

$$C_{dl} = \frac{C_{dl1} + C_{dl2}}{A} \quad (2.35)$$

donde A es el área del electrodo de trabajo.

En la Figura 2.33 se compara este valor de C_{dl} con el obtenido por el método CSV. Como puede observarse existe un buen ajuste entre ambos métodos, siendo los valores obtenidos con el método de ajuste de la carga aproximadamente un 27 % superiores.

En general, se observa un incremento en el valor de C_{dl} a medida que el nivel de corrosión es mayor. Este fenómeno podría estar relacionado con la acumulación de productos de corrosión en la interfase acero-hormigón. De hecho, si se representa C_{dl} frente a i_{CORR} se aprecia cierta relación lineal directa con un valor de R^2 de 0.8289 (ver Figura 2.34).

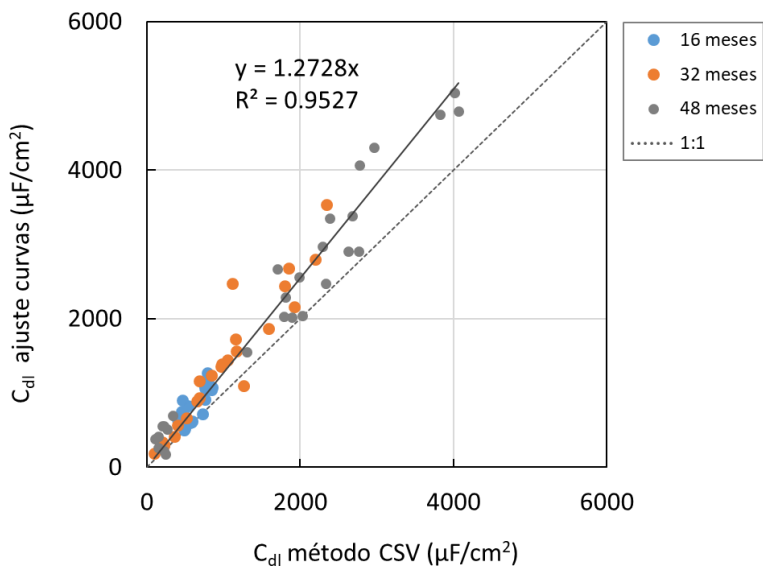


Figura 2.33. Regresión entre el valor de C_{dl} obtenido por el método LPR y por ajuste de las curvas de carga al modelo mixto.

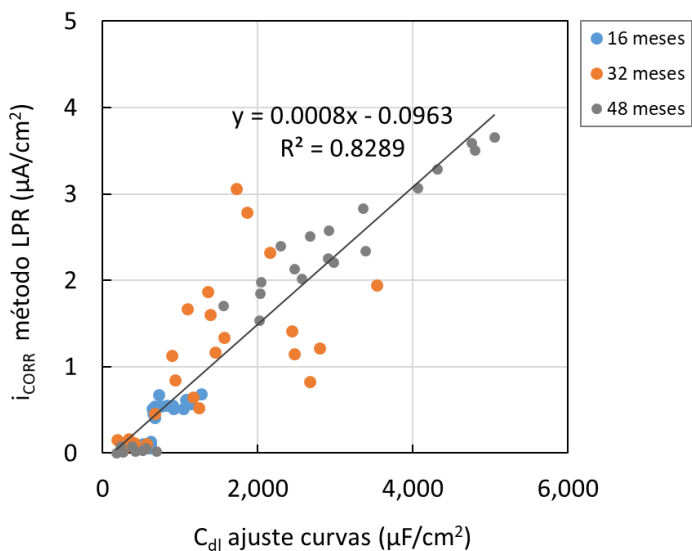


Figura 2.34. Regresión entre i_{CORR} , obtenida por barrido CSV, y C_{dl} , determinada por ajuste de las curvas de carga al modelo mixto.

Como ya se mostró en la Figura 2.29, las resistencias R_{S1} y R_{S2} no varían de forma apreciable entre las probetas 1 y 2, siendo en todo caso menores a los valores obtenidos en la probeta 3. Debe recordarse que las probetas 1 y 2 (pertenecientes a los grupos A y B de muestras) se encuentran inmersas en una disolución con cloruros. La presencia de estos iones en la red porosa provoca un descenso de la resistencia eléctrica del hormigón (R_S) que se ve reflejado en R_{S1} y R_{S2} . De hecho, si se suman ambas resistencias,

$$R_S = 1 / \left(\frac{1}{R_{S1}} + \frac{1}{R_{S2}} \right) \quad (2.36)$$

se obtiene un valor de R_S que se asemeja considerablemente al determinado con el conductímetro entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La Figura 2.35 muestra la correlación para el parámetro R_S obtenido por ambos métodos para las 27 probetas estudiadas. Los valores representados no corresponden exclusivamente a los valores registrados en los periodos de 16, 32 y 48 meses, si no que se han escogido aquellos que mayor rango de valores abarcaban. Se observa un buen ajuste entre ambos métodos, siendo los valores obtenidos con el método de ajuste de la carga aproximadamente un 10 % superiores.

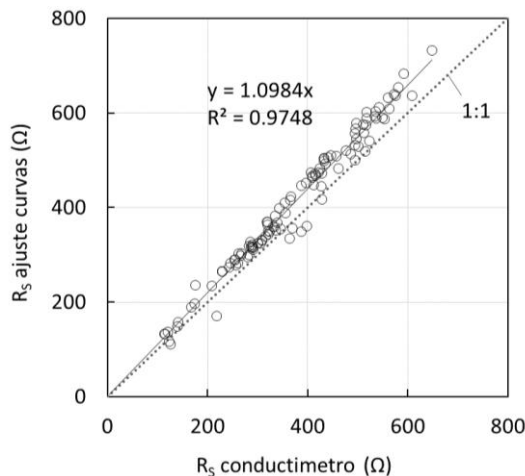


Figura 2.35. Regresión logarítmica entre el valor de R_S medido con el conductímetro y valor obtenido por ajuste de las curvas de carga al modelo mixto.

Los resultados aquí expuestos confirman la validez del modelo mixto para, junto a la secuencia de pulsos potencioestáticos como la descrita en el punto 2.3, determinar con fiabilidad los parámetros de corrosión R_s , R_p y C_{dl} de los sistemas acero-hormigón.

2.5.3. Conclusiones

La morfología de las curvas obtenidas al aplicar la secuencia de pulsos potencioestáticos en distintos sistemas acero-hormigón se corresponde con la obtenida para un circuito equivalente de tipo mixto (Farádico + No-Farádico). Para los casos límite de corrosión muy elevada y estado pasivo, el comportamiento se aproxima aparentemente al de otros modelos más simples. Sin embargo, la bondad de ajuste usando el circuito mixto resultó mayor en todos los casos.

Del ajuste entre las curvas experimentales y las ecuaciones teóricas que describen el comportamiento del circuito mixto se obtuvo el valor de los parámetros de corrosión R_s , R_p y C_{dl} para un set de muestras cuyos procesos de corrosión fueron evolucionando a lo largo de 48 meses. Al realizar la validación de estos resultados frente a los métodos de referencia se obtuvo una desviación inferior al 30 % en todos los casos.

La validación del modelo mixto convierte la secuencia de pulsos potencioestáticos descrita en el punto 2.3 en una herramienta fiable para determinar los parámetros de corrosión en sistemas de hormigón armado.

2.6. CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

1. En este capítulo se ha diseñado una secuencia de pulsos potencioestáticos que permite estudiar la respuesta de distintos sistemas electroquímicos de forma rápida y sin provocar alteraciones apreciables. Concretamente se ha estudiado la respuesta de aquellos circuitos equivalentes que mejor modelizan los sistemas electroquímicos Farádicos y No-Farádicos habituales. Se han presentado y validado

las ecuaciones teóricas que describen la respuesta intensidad-tiempo y carga-tiempo.

2. La morfología de la curva logaritmo de la intensidad frente al tiempo permite diferenciar claramente el tipo de circuito estudiado. Estudiando la morfología resultante de distintos sistemas acero-hormigón se ha llegado a la conclusión de que el circuito mixto, compuesto por una rama $R-(R//C)$ Farádica en paralelo con una rama RC No-Farádica, es el más adecuado en estos casos.

3. Tras la validación experimental frente a métodos de referencia puede afirmarse que la secuencia de pulsos potencioestáticos, con el circuito mixto como modelo teórico base, permite determinar de forma fiable la resistencia eléctrica (R_s), la resistencia a la polarización (R_p) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}) de sistemas acero-hormigón.

APÉNDICE: Respuesta de los circuitos equivalentes

Este apéndice contiene el desarrollo de las ecuaciones teóricas que modelizan la respuesta a un pulso potencioestático de todos los circuitos equivalentes presentados en el apartado 2.2 del presente capítulo. A menos que se indique lo contrario, las siguientes ecuaciones se refieren tiempos posteriores a t_1 según la Figura 2.2, es decir, modelizan la respuesta al primer pulso de excitación. Dada la linealidad de estos modelos eléctricos, las respuestas a todos los pulsos posteriores se pueden modelar como versiones retardadas en el tiempo, multiplicadas por una constante. Debe tenerse en cuenta que, de acuerdo con la Figura 2.3, el potencial aplicado al modelo de circuito lineal es igual al potencial aplicado al sistema electroquímico $v(t)$, con la forma representada en la Figura 2.2, menos el OCP (V_0).

I. Circuito RC

Considerando el circuito de la Figura 2.6-B, el voltaje en la resistencia es:

$$v_R = R_s i_{\text{NF}} \quad (\text{A2.1})$$

donde la dependencia respecto al tiempo de la corriente i_{NF} y el voltaje v_R no se ha hecho explícita por simplicidad. La relación tensión-corriente en el condensador viene dada por:

$$i_{\text{NF}} = C_{\text{dl}} \frac{\partial v_C}{\partial t} \quad (\text{A2.2})$$

Dado que la resistencia y el condensador están conectados en serie:

$$v - V_0 = v_R + v_C \quad (\text{A2.3})$$

Teniendo en cuenta las tres ecuaciones anteriores:

$$v - V_0 = R_s i_{\text{NF}} + v_C = R_s C_{\text{dl}} \frac{\partial v_C}{\partial t} + v_C \quad (\text{A2.4})$$

Por lo tanto, la ecuación diferencial que describe el comportamiento del circuito en la Figura 2.6-B como resultado del primer escalón de potencial ($t_1 < t$) es:

$$V_1 - V_0 = R_s C_{dl} \frac{\partial v_c}{\partial t} + v_c \quad (\text{A2.5})$$

con la condición inicial de que:

$$v_c(t \leq t_1) = 0 \quad (\text{A2.6})$$

La solución a la ecuación A2.5 es:

$$v_c(t) = (V_1 - V_0) \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{R_s C_{dl}}} \right) = \Delta V_1 \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{R_s C_{dl}}} \right) \quad (\text{A2.7})$$

Considerando la ecuación A2.2:

$$i_1 = i_{NF} = C_{dl} \frac{\partial v_c}{\partial t} = \Delta V_1 C_{dl} \frac{\partial}{\partial t} \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{R_s C_{dl}}} \right) = \frac{\Delta V_1}{R_s} e^{-\frac{t-t_1}{R_s C_{dl}}} \quad (\text{A2.8})$$

La corriente total que resulta del efecto de todos los pulsos de voltaje aplicados antes del tiempo t puede entonces obtenerse como:

$$i_j = \sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i}{R_s} e^{-\frac{t-t_i}{R_s C_{dl}}} \quad t_j < t \leq t_{j+1} \quad (\text{A2.9})$$

Téngase en cuenta que todos los términos adicionales en la ecuación A2.9 se anulan para tiempos largos. De hecho, si la duración de los pulsos es considerablemente mayor que la constante de tiempo del circuito ($\Delta t = t_{j+1} - t_j \gg R_s C_{dl}$) entonces la corriente i_j puede expresarse como:

$$i_j \approx \frac{\Delta V_j}{R_s} e^{-\frac{t-t_j}{R_s C_{dl}}} \quad t_j < t \leq t_{j+1} \quad (\text{A2.10})$$

Es decir, la intensidad de corriente de esta rama No-Farádica depende del último pulso potencioestático, como se indica en la ecuación 2.3.

II. Circuito RC con una resistencia en paralelo con el condensador

Considerando el circuito de la Figura 2.10, el voltaje en la resistencia R_s es:

$$v_{RS} = R_s(i_{NF} + i_F) \quad (\text{A2.11})$$

La relación tensión-corriente en el condensador viene dada por:

$$i_{NF} = C_{dl} \frac{\partial v_C}{\partial t} \quad (\text{A2.12})$$

Y para la resistencia en paralelo es:

$$v_{Rp} = R_p i_F \quad (\text{A2.13})$$

Dado que $v_{Rp} = v_C$:

$$\frac{v_{RS}}{R_s} = \frac{v_C}{R_p} + C_{dl} \frac{\partial v_C}{\partial t} \quad (\text{A2.14})$$

Adicionalmente:

$$v - V_0 = v_{RS} + v_C \quad (\text{A2.15})$$

Por lo tanto, la ecuación diferencial que describe el comportamiento del circuito de la Figura 2.10 como resultado de aplicar el primer escalón de potencial $t > t_1$ es:

$$\frac{V_1 - V_0}{R_s} = C_{dl} \frac{\partial v_C}{\partial t} + \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p} \right) v_C \quad (\text{A2.16})$$

con la condición inicial de que:

$$v_C(t \leq t_1) = 0 \quad (\text{A2.17})$$

La solución a la ecuación A2.16 con la condición impuesta en la ecuación A2.17 es:

$$\begin{aligned}
 v_C &= (V_1 - V_0) \frac{R_p}{R_p + R_s} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right) \\
 &= \Delta V_1 \frac{R_p}{R_p + R_s} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right)
 \end{aligned} \tag{A2.18}$$

En consecuencia, las expresiones para las corrientes de cada rama son:

$$\begin{aligned}
 i_{NF} &= C_{dl} \frac{\partial v_C}{\partial t} = \Delta V_1 \frac{C_{dl} R_p}{R_p + R_s} \frac{\partial}{\partial t} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right) \\
 &= \frac{\Delta V_1}{R_s} e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}}
 \end{aligned} \tag{A2.19}$$

$$i_F = \frac{v_C}{R_p} = \frac{\Delta V_1}{R_p + R_s} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right) \tag{A2.20}$$

y la intensidad de la corriente total a través del sistema electroquímico:

$$\begin{aligned}
 i_1 &= i_F + i_{NF} = \frac{\Delta V_1}{R_p + R_s} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right) \\
 &\quad + \frac{\Delta V_1}{R_s} e^{-\frac{(t-t_1)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}}
 \end{aligned} \tag{A2.21}$$

Téngase en cuenta que, de acuerdo con la ecuación A2.21, puede parecer que el componente farádico de la corriente sea proporcional al escalón de potencial ΔV_1 , y no tenga dependencia directa del sobrepotencial η_1 , lo que contradice la ecuación 2.3. Sin embargo, si se construye una solución para cualquier valor de tiempo ($t_j < t < t_{j+1}$) como una combinación lineal de las respuestas con retraso en el tiempo de cada pulso³⁰, se obtiene:

³⁰ Este enfoque se basa en la linealidad del modelo de sistema.

$$\begin{aligned}
 i_j &= \sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i}{R_p + R_s} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_pR_sC_{dl}}} \right) + \frac{\Delta V_i}{R_s} e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_pR_sC_{dl}}} \\
 &= \sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i}{R_p + R_s} + \sum_{i=1}^j \Delta V_i \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_p + R_s} \right) e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_pR_sC_{dl}}}
 \end{aligned}
 \tag{A2.22}$$

El primer término de la expresión corresponde al término DC de la corriente resultante, mientras que el segundo es una suma de términos exponencialmente decrecientes. El término DC se puede simplificar como:

$$\sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i}{R_p + R_s} = \sum_{i=1}^j \frac{V_j - V_{j-1}}{R_p + R_s} = \frac{V_j - V_0}{R_p + R_s} = \frac{\eta_j}{R_p + R_s}$$

(A2.23)

Por lo tanto, la amplitud del término DC es proporcional al sobrepotencial. En cuanto a la suma de términos exponencialmente decadentes, si la duración de los pulsos es suficientemente superior a la constante de tiempo del circuito, $\Delta t = t_j - t_{j-1} \gg R_pR_sC_{dl}/(R_p + R_s)$, entonces todos los términos excepto el último pueden despreciarse:

$$i_j \approx \frac{\eta_j}{R_p + R_s} + \Delta V_j \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_p + R_s} \right) e^{-\frac{(t-t_j)R_p+R_s}{R_pR_sC_{dl}}}
 \tag{A2.24}$$

donde el término constante y el término negativo dentro del paréntesis corresponden a la corriente Farádica i_F , y el término positivo entre paréntesis corresponde a la corriente No-Farádica i_{NF} . Como indica la ecuación 2.3, la corriente No-Farádica depende principalmente del potencial aplicado, mientras que la contraparte Farádica depende tanto del potencial como del sobrepotencial.

III. Carga transferida a través del circuito RC

La carga en el condensador (C_{dl}) de un circuito RC para cualquier valor de tiempo entre los pulsos j^{th} y $(j+1)^{\text{th}}$ puede ser calculada integrando la ecuación A2.9:

$$\begin{aligned} q_j &= \sum_{i=1}^j \int_{t_i}^t \frac{\Delta V_i}{R_s} e^{-\frac{\tau-t_i}{R_s C_{dl}}} d\tau = - \sum_{i=1}^j \Delta V_i C_{dl} \left(e^{-\frac{\tau-t_i}{R_s C_{dl}}} \right)_{t_i}^t = \\ &= C_{dl} \sum_{i=1}^j \Delta V_i \left(1 - e^{-\frac{t-t_i}{R_s C_{dl}}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A2.25})$$

Téngase en cuenta que esta expresión se puede descomponer como la suma de una constante más un término exponencialmente decreciente:

$$q_j = C_{dl} \sum_{i=1}^j \Delta V_i - C_{dl} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t-t_i}{R_s C_{dl}}} = C_{dl} \eta_j - C_{dl} e^{-\frac{t-t_j}{R_s C_{dl}}} \sum_{i=1}^j \Delta V_i e^{-\frac{t_j-t_i}{R_s C_{dl}}} \quad (\text{A2.26})$$

Y, para pulsos suficientemente largos ($\Delta t = t_{j+1} - t_j \gg R_s C_{dl}$):

$$q_j \approx C_{dl} \eta_j - C_{dl} \Delta V_j e^{-\frac{t-t_j}{R_s C_{dl}}} \quad (\text{A2.27})$$

IV. Carga transferida a través del circuito RC con una resistencia en paralelo con el condensador

La carga total transferida a través del circuito de la Figura 2.10 para valores de tiempo $t_j < t < t_{j+1}$ se obtiene al integrar la ecuación A2.22:

$$\begin{aligned}
 q_j &= \int_{t_1}^t \left(\sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i}{R_p + R_s} + \sum_{i=1}^j \Delta V_i \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_p + R_s} \right) e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right) dt \\
 &= \sum_{i=1}^j \int_{t_i}^t \frac{\Delta V_i}{R_p + R_s} d\tau + \sum_{i=1}^j \Delta V_i \frac{R_p}{R_s(R_p + R_s)} \int_{t_i}^t e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} dt \\
 &= \sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i(t-t_i)}{R_p + R_s} + \sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right)
 \end{aligned}
 \tag{A2.28}$$

Téngase en cuenta que el numerador del primer término es la integral del voltaje (compare la expresión con el gráfico en la Figura 2.2). También se puede expresar en función de los sobrepotenciales y la duración del pulso Δt :

$$q_j = \frac{\eta_j(t-t_j)}{R_p + R_s} + \frac{\Delta t}{R_p + R_s} \sum_{i=1}^{j-1} \eta_i + \sum_{i=1}^j \frac{\Delta V_i R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} \left(1 - e^{-\frac{(t-t_i)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}} \right)
 \tag{A2.29}$$

Para tiempos largos, $\Delta t \gg R_p R_s C_{dl} / (R_p + R_s)$, la ecuación A2.29 se simplifica a:

$$q_j = \frac{\eta_j(t-t_j)}{R_p + R_s} + \frac{\Delta t}{R_p + R_s} \sum_{i=1}^{j-1} \eta_i + \frac{\eta_j R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} - \frac{\Delta V_j R_p^2 C_{dl}}{(R_p + R_s)^2} e^{-\frac{(t-t_j)R_p+R_s}{R_p R_s C_{dl}}}
 \tag{A2.30}$$

CAPÍTULO 3: MÉTODO PARA LA MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO

3.1. INTRODUCCIÓN

Por su simplicidad, la medida del potencial de corrosión (E_{CORR}), es el método más utilizado para medidas de campo. Esta técnica permite identificar aquellas zonas de una estructura más susceptibles de corroerse de forma activa¹. Otra de las técnicas habituales es la medida de la resistividad (ρ), la cual permite estimar el grado de humedad del hormigón y asociarlo al riesgo de corrosión^{2,3}. Solamente la combinación de ambos métodos permite determinar con fiabilidad la probabilidad de corrosión en medidas de campo⁴. Aun así, el carácter cualitativo de estos métodos los convierte en una herramienta de inspección previa que debe complementarse con técnicas de carácter cuantitativo (ver punto 1.3.2.2 del capítulo 1).^{5,6}

El método gravimétrico es la técnica de referencia a la hora de cuantificar la corrosión de los metales, sin embargo, su carácter destructivo, lentitud e imprecisión para pérdidas de masa pequeñas ha restringido su aplicación al ámbito de laboratorio^{3,7}. En su lugar, hacia los años 70, comenzaron a desarrollarse distintas técnicas de carácter electroquímico para evaluar los procesos de corrosión

¹ C. Andrade, I. Martínez Sierra, C. Alonso and J. Fullea. Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, *Mater. Construcción*, 2001, vol. 51, no. c, pp. 97–107.

² K. Hornbostel, C. K. Larsen and M. R. Geiker. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate - A literature review, *Cem. Concr. Compos.*, 2013, vol. 39, pp. 60–72.

³ W. Morris, A. Vico, M. Vazquez and S.R. de Sanchez, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no 1, pp. 81-99.

⁴ L. Sadowski. Methodology for Assessing the Probability of Corrosion in Concrete Structures on the Basis of Half-Cell Potential and Concrete Resistivity Measurements, *The Scientific World Journal*, 2013, vol. 2013.

⁵ R.B. Polder. Test methods for on-site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation, *Constr. Build. Mater.*, 2001, vol. 15, no. 2–3, pp. 125–131.

⁶ K. Videm. Corrosion of reinforcement in concrete. Monitoring, prevention and rehabilitation. Chapter 10. EFC no. 25. London, 1998, pp. 104–121.

⁷ C. Andrade and C. Alonso. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Construction and Building Materials*, 1996, vol. 10, no. 5, pp. 315-328.

en hormigón armado¹. A diferencia de la medida del potencial de corrosión (E_{CORR}), este tipo de técnicas registran la respuesta electroquímica del sistema al aplicarle una perturbación que lo desplace de la situación de equilibrio. El parámetro habitualmente determinado es la densidad de corrosión, i_{CORR} ($\mu A/cm^2$). Tal y como fue descrito en el apartado 1.3.2.2 del capítulo 1, este parámetro está directamente relacionado con la velocidad de corrosión del sistema (V_{CORR}) (ver ecuación 1.42 del capítulo 1).

El método de Extrapolación de Tafel (TE) es uno de los de mayor precisión a la hora de determinar i_{CORR} . Sin embargo, la aplicación de la técnica requiere barridos de potencial amplios y a baja velocidad, lo que polariza las muestras llegando incluso a provocar daños irreversibles sobre las mismas⁸. Por este motivo, en el campo del hormigón armado, esta técnica únicamente se emplea como referencia para contrastar resultados de laboratorio. Para solventar esta problemática distintos métodos alternativos han sido desarrollados a lo largo de los años. Por su sencillez, los métodos más utilizados son los que estiman i_{CORR} a partir de la resistencia a la polarización lineal (R_p) según la expresión de Stern y Geary:⁹

$$i_{CORR} = \frac{B}{R_p A} \quad (3.1)$$

donde A es el área del metal estudiado y B la constante de Stern-Geary:

$$B = \frac{b_A b_C}{2.303(b_A + b_C)} \quad (3.2)$$

Para obtener R_p únicamente se precisa aplicar una pequeña polarización al sistema ($E_{CORR} \pm 10-20$ mV), lo que los convierte en métodos relativamente rápidos y no

⁸ F. Mansfeld. The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, in *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6*, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Eds. Boston, MA: Springer US, 1976, pp. 163–262.

⁹ M. Stern and A. L. Geary. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, vol. 104, no. 1, pp. 56–63.

invasivos. En general, se considera que el parámetro B se sitúa entre 13 y 52 mV según se trate de muestras activas o pasivas respectivamente¹⁰. Si se desconoce el estado inicial del sistema es habitual adoptar un valor medio de 26 mV, lo que introduce un factor de error de 2 en la estimación de i_{CORR} ¹¹. Aun así, algunos autores consideran aceptable este grado de precisión para medidas de campo.¹²

Aunque el barrido potenciodinámico es uno de los métodos más extendidos para determinar R_p , existen una serie de factores que limitan su aplicación in situ^{12,13}. El más destacable es la necesidad de determinar en un ensayo aparte la resistencia del electrolito (R_s) para compensar la caída óhmica. De los numerosos métodos alternativos desarrollados para obtener R_p los más utilizados en el campo del hormigón, por su rapidez, sencillez y especialmente por compensar la resistencia óhmica (R_s), son aquellos basados en la determinación de la constante de tiempo ($R_p C_{dl}$) a partir de la curva de relajación del potencial (η vs t) tras aplicar un pequeño escalón de corriente (galvanostático)¹⁴, carga (coulostático)^{15,16} o potencial

¹⁰ M. Stern and E. D. Weisert. Experimental Observations on the Relation between Polarization Resistance and Corrosion Rate, Proc. Am. Soc. Test. Mater., 1959, vol. 59, pp. 1280–1290.

¹¹ J.A. González, J. Albéniz and S. Feliú. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes, Rev. Metal., 1996, vol. 32, no. 1, pp. 10–17.

¹² J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero and C. Andrade. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, Corros. Sci., 1985, vol. 25, no. 10, pp. 917–930.

¹³ J.R. Scully. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, Corrosion, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–218.

¹⁴ J.A. Gonzalez, A. Cobo, M. N. Gonzalez and S. Feliu. On-site determination of corrosion rate unreinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses, Corros. Sci., 2001, vol. 43, no. 4, pp. 611-625.

¹⁵ P. Delahay. Coulostatic method for the kinetic study of fast electrode processes. I. Theory, J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, no. 7, pp. 2204–2207.

¹⁶ K.I. Kanno, M. Suzuki and Y. Sato. Coulostatic Method for Rapid Estimation of Corrosion Rate; Application to SB46 in 1N H₂SO₄ and SS41 in Distilled Water, Boshoku Gijutsu, 1977, vol. 26, pp. 697–701.

(potenciostático)¹⁷. El uso de pulsos potenciostáticos presenta la ventaja de permitir seleccionar y controlar el nivel de polarización aplicado a la muestra. Aun así, para obtener R_p con estos métodos es necesario asignar un valor estimado a C_{dl} o determinarlo en un ensayo aparte, lo que introduce un nuevo factor de error.

Los métodos basados en el ajuste de las curvas experimentales a modelos teóricos permiten obtener en un mismo ensayo el valor de R_s , R_p y C_{dl} . La espectroscopía de impedancia (EIS) es una de las técnicas de medida con mayor trayectoria en este campo¹⁸. Sin embargo, la sofisticada instrumentación necesaria y los largos tiempos de medida han impedido su uso para medidas de campo¹⁹. En su lugar, los métodos basados en el análisis de la respuesta transitoria (TR) al aplicar una perturbación corta, bien sea galvanostática^{20,21} o potenciostática^{22,23}, son la principal alternativa. Desafortunadamente, ninguno de los métodos de ajuste ha llegado a destacar de forma relevante en el campo del hormigón debido a las dificultades para encontrar

¹⁷ D. M. Bastidas, J. A. González, S. Feliu, A. Cobo and J. M. Miranda. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses, *Corrosion*, 2007, vol. 63, no. 12, pp. 1094–1100.

¹⁸ G. Qiao and J. Ou. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 28, pp. 8008–8019.

¹⁹ D.W. Brown, R. J. Connolly, D. R. Darr and B. Laskowski. Linear Polarization Resistance Sensor Using the Structure as a Working Electrode, *PHM Soc.*, 2014, pp. 1–7.

²⁰ H.B.B. Elsener, O. Klinghoffer, T. Frolund, E. Rislund and Y. Schiegg. Assessment of Reinforcement Corrosion by Means of Galvanostatic Pulse Technique, *Int. Conf. Repair Concr. Struct. Svolvær*, 1997, Norw., no. July, pp. 1–10.

²¹ L. Tang. A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. *Proceedings of the 9th International Conference on the Durability of Building Materials and Components*, March. 2002.

²² G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short and J.Z. Zhang. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1657–1663.

²³ L.J. Kong, G.F. Qiao, T. Zhang and G. P. Song. Steel Bar Corrosion Monitoring by Potentiostatic Pulse Method, *Adv. Mater. Res.*, 2010, vol. 163–167, pp. 2941–2944.

un circuito eléctrico equivalente sencillo a la vez que representativo del sistema electroquímico estudiado.^{24,25}

De forma paralela, a lo largo de los años se ha realizado un gran esfuerzo para desarrollar métodos que permitan determinar i_{CORR} con una precisión cercana a la del método de Tafel, pero manteniendo la condición de no perturbar el sistema electroquímico. En los primeros métodos i_{CORR} se calculaba a partir de varios puntos estratégicamente seleccionados en las curvas experimentales resultantes de aplicar una serie de pulsos potencioestáticos cortos^{26,27,28} o directamente sobre las curvas de polarización obtenidas por barrido potenciodinámico^{29,30}. Sin embargo, las ecuaciones empleadas implican cálculos laboriosos o bien solo son aplicables bajo condiciones específicas, como que no exista control por difusión de oxígeno.^{31,32}

²⁴ V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 975–993.

²⁵ V. Feliu, J. A. González and S. Feliu. Corrosion estimates from the transient response to a potential step, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 8, pp. 3241–3255.

²⁶ H.J. Engell. *Arch. EisenhiltWes.*, 1958, 29, p. 553.

²⁷ C.A. Johnson and S. Barnartt. On the Ratio Method of Analysis of Potentiostatic Current-Time Curves for Planar Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 12, pp. 1256–1257.

²⁸ S. Barnartt. Two-point and three-point methods for the investigation of electrode reaction mechanisms, *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, no. 8, pp. 1313–1324.

²⁹ M. Periassamy and P.R. Krishnaswamy. Corrosion rate and tafel slopes from polarization curves, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 61, no. 3, pp. 349–352.

³⁰ R. Bandy. The simultaneous determination of tafel constants and corrosion rate—a new method. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, no 8-9, pp. 1017-1028.

³¹ V.S. Beleevskii, A. Konev, V.V. Novosadov and V.Yu. Vasil'ev, Estimating corrosion current and Tafel constants from the curvature of voltammetric curves near the free-corrosion potential. *Protection of metals*, 2004, vol. 40, no 6, pp. 566-569.

³² P.J. Moreland and J.C. Rowlands. Technique and Instrumentation for Polarisation Resistance Measurements: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Physicochemical Testing Methods of Corrosion—Fundamentals and Application, *Br. Corros. J.*, 1977, vol. 12, no. 2, pp. 72–79.

Otros métodos son los basados en el análisis gráfico de las curvas de polarización³³ o de las curvas de relajación del potencial tras un pulso corto³⁴. Aunque estos métodos son relativamente más sencillos, se ven condicionados por los posibles errores de imprecisión propios de cualquier método de tipo gráfico³⁵. Para solventar este problema algunos autores proponen ajustar directamente las curvas de polarización a modelos teóricos^{36,37}. Sin embargo, cuando los programas informáticos utilizados no encuentran una solución coherente aportan valores estimados a partir de una base de datos con resultados de experiencias previas similares.^{38,39,40}

Uno de los métodos más interesantes es el de construir las partes necesarias de la curva de polarización para determinar i_{CORR} mediante el método de Extrapolación de Tafel⁴¹. Sin embargo, el tipo de técnicas utilizadas hasta ahora no permiten controlar el nivel de polarización aplicado, ya emplean métodos galvanostáticos o

³³ K.B. Oldham and F. Mansfeld. Corrosion rates from polarization curves: A new method, *Corros. Sci.*, 1973, vol. 13, no. 10, pp. 813–819.

³⁴ K. Kanno, M. Suzuki and Y. Sato. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulostatic method. *Corrosion science*, 1980, vol. 20, no 8-9, pp. 1059-1066.

³⁵ J. Jankowski and R. Juchniewicz. A four-point method for corrosion rate determination, *Corros. Sci.*, 1980, vol. 20, no. 7, pp. 841–851.

³⁶ F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion*, 1973, vol. 29, no 10, pp. 397-402.

³⁷ G.W. Walter and M.A.D. Madurasinghe. Corrosion rates from low polarization data calculated by a galvanostatic, non-linear curve fitting method, *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 8, pp. 1039–1055.

³⁸ S.M. Gerchakov, L.R. Udey and F. Mansfeld. Improved Method for Analysis of Polarization Resistance Data., *Corrosion*, 1981, vol. 37, no. 12, pp. 696–700.

³⁹ G. Rocchini. The determination of Tafel slopes by the successive approximation method, *Corros. Sci.*, 1995, vol. 37, no. 6, pp. 987–1003.

⁴⁰ F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, no. 12, pp. 3178–3186.

⁴¹ V. Lakshminarayanan. Applications of exponential relaxation methods for corrosion studies and corrosion rate measurement. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1986, Vol. 97, Nos 3 & 4, pp. 465-477.

galvanodinámicos, y además precisan compensar la caída óhmica. De ahí que estos métodos no hayan trascendido más allá del ámbito de la investigación.

En este capítulo **se propone un nuevo método basado en Acelerar la Extrapolación de Tafel (ATE) para obtener la velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en hormigón de forma rápida y fiable.** Como en el método original de Extrapolación de Tafel, debe realizarse la intersección de las rectas de Tafel (anódica y catódica) para obtener i_{CORR} . La ventaja en este caso es que no es necesario obtener el voltagrama completo, pues cada recta se construye de forma rápida a partir de únicamente tres puntos. En consecuencia, la muestra ensayada no queda polarizada, pudiendo así evaluar su estado repetidas veces. La técnica de medida empleada se basa en la secuencia de pulsos potencioestáticos descrita en el apartado 2.3 del capítulo 2 empleando el modelo teórico validado en el apartado 2.5 del capítulo 2 para el ajuste de las curvas experimentales. De esta forma, la técnica de medida permite determinar, además de E_{CORR} e i_{CORR} , los parámetros de corrosión R_s , R_p y C_{dl} .

3.2. FUNDAMENTO DEL MÉTODO

En una curva de polarización experimental en coordenadas semilogarítmicas ($\log |I|$ vs. η) aparecen, a partir de un valor de sobrepotencial η suficientemente elevado, un tramo recto tanto en la rama anódica como en la catódica (ver Figura 3.1). Si estas dos rectas de dominio de Tafel se extrapolan a $\eta = 0$ V, es decir a E_{CORR} , se obtiene el valor de la intensidad de corrosión (I_{CORR}), que dividido por el área del electrodo resulta i_{CORR} . Este es el conocido método de Extrapolación de Tafel.

El nuevo método propuesto consiste en **Acelerar la Extrapolación de Tafel**, referido en lo sucesivo como *ATE*, sigla de *Accelerated Tafel Extrapolation*. Básicamente se busca obtener las rectas de Tafel de forma más rápida que el método original y sin polarizar el sistema ensayado. Para ello se propone construir cada una de las rectas de Tafel a partir de únicamente tres puntos. Como se deduce del gráfico de la Figura 3.1, la abscisa de cada uno de estos puntos es el valor de η , el cual debe situarse

dentro del rango en el que la curva muestra una tendencia lineal. El valor de la ordenada se corresponde con la intensidad farádica (I_F) que atraviesa el sistema para dicho η .

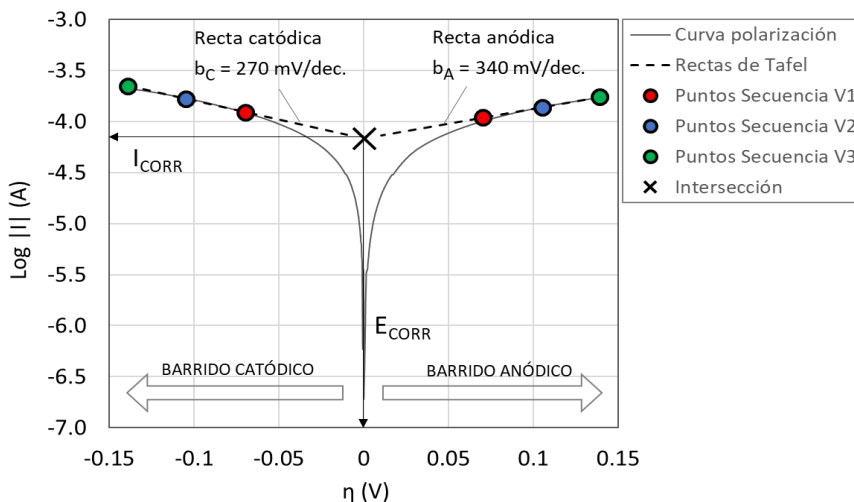


Figura 3.1. Ejemplo de una curva de polarización a partir de la cual se determina la intensidad de corrosión por el método de Extrapolación de Tafel. Se representan los puntos a determinar mediante el método ATE propuesto.

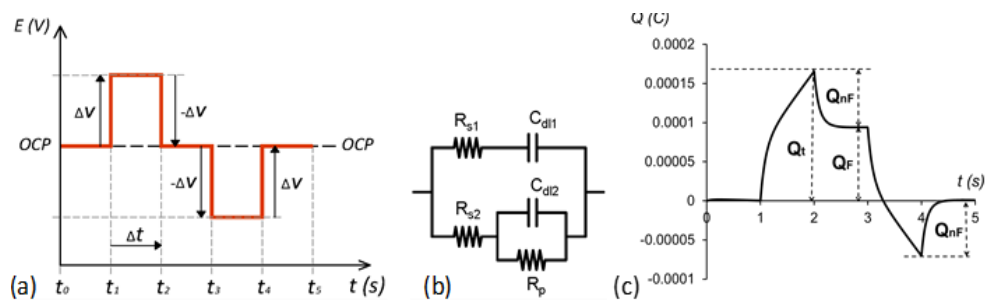


Figura 3.2. Recopilación de los gráficos más relevantes del capítulo 2: secuencia de pulsos potenciostáticos diseñada para el estudio de sistemas metal-electrolito (a), circuito equivalente mixto usado para modelizar los sistemas acero-hormigón (b) y procedimiento de análisis gráfico de la curva de carga-tiempo (c).

El uso de la secuencia de pulsos descrita en apartado 2.3 del capítulo 2, diseñada para evitar la polarización de los sistemas ensayados (ver Figura 3.2.a), permite obtener I_F a partir de la curva carga-tiempo resultante. Como se describe en el punto 2.4.2.2 del capítulo 2, se contemplan dos posibilidades. La primera de ellas consiste en determinar Q_F en el gráfico carga-tiempo (ver Figura 3.2.c) y calcular I_F como:

$$I_F = \frac{Q_F}{\Delta t} \quad (3.3)$$

La segunda opción implica ajustar la curva experimental al circuito equivalente mixto validado en el apartado 2.5 del capítulo 2 (ver Figura 3.2.b). Esto permite conocer el valor de los componentes de dicho circuito y calcular I_F según:

$$I_F = \frac{\Delta V}{R_{S2} + R_p} = \frac{\Delta V}{R_T} \quad (3.4)$$

donde ΔV es el valor de potencial aplicado en la secuencia de pulsos y R_T es la resistencia total al paso de corriente con el sistema en estado estacionario (una vez los condensadores han sido cargados). Como se deduce de la ecuación 3.4, R_T es la suma de la resistencia a la polarización R_p asociada a la reacción redox y la resistencia R_{S2} asociada al transporte iónico de las especies que participan en ella.

Aunque en el capítulo 2 se estableció que $\eta = \Delta V$ para la secuencia de pulsos propuesta, esto no es totalmente cierto, pues el sobrepotencial realmente aplicado es:

$$\eta = \Delta V - (I_F R_s) \quad (3.5)$$

Por tanto, η resulta siempre menor que el potencial aplicado (ΔV), pues a este hay que restarle el producto $I_F R_s$ que representa la caída óhmica del sistema. Como se demostró en el punto 2.5.2 del capítulo 2, el parámetro R_s coincide con la resistencia eléctrica del hormigón (con valores ligeramente superiores) y se determina a partir de las resistencias R_{S1} y R_{S2} del circuito equivalente mixto:

$$R_s = \frac{1}{\frac{1}{R_{s1}} + \frac{1}{R_{s2}}} \quad (3.6)$$

Por tanto, el método de ajuste de las curvas experimentales presenta la ventaja de permitir calcular I_F y el η real aplicado en un único ensayo. Aplicando la secuencia de pulsos a 3 ΔV distintos se obtienen los 3 puntos I_F - η necesarios para construir la recta de Tafel anódica (ver Figura 3.1).

Aunque I_{CORR} se puede obtener intersectando directamente la recta anódica en $\eta=0$ ⁴², resulta de utilidad obtener también la recta catódica. Una primera opción consistiría en invertir la secuencia de pulsos, es decir, aplicar OCP/- ΔV /OCP/ ΔV /OCP. Esta práctica implicaría aplicar la voltametría de pulsos 6 veces sobre la misma muestra (3 puntos anódicos y 3 catódicos), lo que alargaría en exceso el tiempo de medida y acabaría alterando el sistema.

La segunda opción plantea analizar de forma individual la respuesta intensidad-tiempo de los dos pulsos de excitación, de carácter anódico (ΔV) y catódico ($-\Delta V$), incluidos en la secuencia de pulsos (ver Figura 3.2.a). Para el ajuste de los datos experimentales se utilizan las ecuaciones teóricas que describen la intensidad de corriente que atraviesa el circuito mixto (validadas en los apartados 2.4 y 2.5 del capítulo 2). Empleando las ecuaciones 3.4 a 3.6 se obtiene el valor de I_F y η para cada uno de los pulsos. De esta forma, cada vez que se aplica la secuencia se obtiene un punto I_F - η anódico y otro catódico con igual valor de abscisa, pero de distinto signo. Aplicando la secuencia a 3 ΔV distintos (ver Figura 3.3) bastaría para construir las dos rectas de Tafel (ver Figura 3.1), de cuyas pendientes, b_a y b_c , se obtiene el valor real del parámetro B (ecuación 3.2). En este caso, I_{CORR} se puede extraer de la intersección de ambas rectas o de solamente una de ellas en $\eta=0$ caso de que la semirreacción opuesta esté controlada por difusión.

⁴² D. Baweja, H. Roper and V. Sirivivatnanon. Relationships between anodic polarisation and corrosion of steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 1993, vol. 23, no. 6, pp. 1418-1430.

Las tres secuencias a aplicar pueden concatenarse en un único patrón de pulsos como el mostrado en la Figura 3.3.

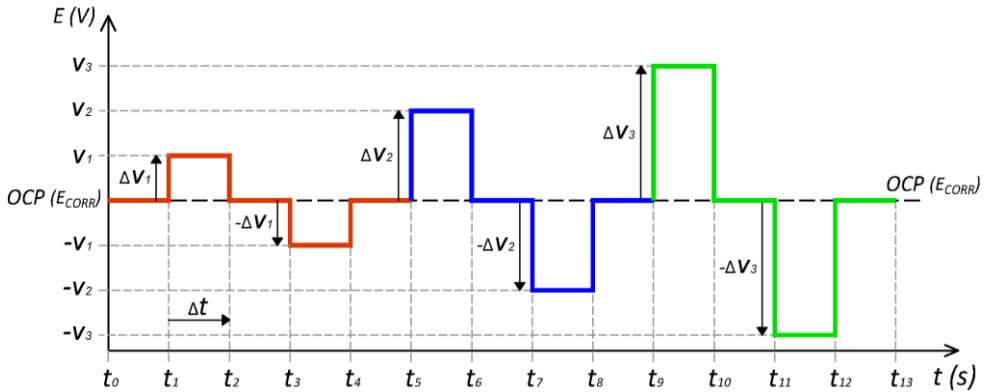


Figura 3.3. Esquema básico en el que se concatenan las 3 secuencias de pulsos a aplicar en el método ATE.

3.3. DESARROLLO Y VALIDACIÓN DEL MÉTODO

En este apartado se estudia el diseño óptimo de la secuencia de pulsos potencioestáticos utilizada por el método ATE propuesto para determinar i_{CORR} . Una vez definida la secuencia, se valida su capacidad para evaluar la cinética de corrosión de un amplio set de muestras de hormigón armado. Además, se estudia la posibilidad de combinar el método con herramientas de análisis estadístico para mejorar su capacidad de diagnóstico.

3.3.1. Materiales y métodos

En este capítulo se estudian las probetas de hormigón descritas previamente en el apartado 2.5.1 del capítulo 2. Los ensayos electroquímicos se aplicaron utilizando la misma metodología y los mismos equipos electrónicos.

A partir de la representación logarítmica de las curvas de polarización ($\log|dI|-\eta$) se obtuvo la densidad de corrosión (i_{CORR}) por el método de Extrapolación de Tafel

(*TE*) (consultar el punto 1.3.2.2 del capítulo 1 para más información). Para obtener dichas curvas se aplicó un barrido de potencial lineal a una velocidad de barrido de 0.2 mV/s. Inicialmente se aplicó el barrido en dirección anódica desde E_{CORR} hasta $E_{CORR} +140$ mV. Posteriormente, se dejó transcurrir un periodo de 24 horas para asegurar que el E_{CORR} retornase a los valores registrados inicialmente, con una diferencia de ± 5 mV, y aplicar el barrido en dirección catódica desde E_{CORR} hasta $E_{CORR} -140$ mV.

Por otro lado, el valor de i_{CORR} se determinó a partir del método *ATE* propuesto. Para estudiar el tipo de secuencia de pulsos potencioestáticos más óptima esta fue aplicada para distintos valores de ΔV y Δt . El resto de parámetros de corrosión, capacidad de la doble capa (C_{dl}), resistencia eléctrica (R_S) y resistencia a la polarización total ($R_T = R_S + R_p$), se corresponden con los determinados en el punto 2.5 del capítulo 2. Como ya fue descrito en dicho apartado, los métodos de referencia para contrastar los resultados del método *ATE* fueron el método de la resistencia a la polarización lineal (LPR) para R_T y el voltagrama obtenido por barrido de voltametría cíclica (*CSV*) para C_{dl} . Dado que en la mayoría de estudios se utiliza el término R_p para hacer referencia a lo que en este estudio llamamos R_T , en lo sucesivo se recurrirá a este tipo de simplificación.

Aunque las muestras fueron estudiadas a lo largo de 48 meses, se presentarán, al igual que en el resto de apartados, los resultados correspondientes a los tres periodos más relevantes: 16, 32 y 48 meses. Tras finalizar el estudio las muestras se rompieron para determinar la pérdida de masa real sufrida por corrosión. Para ello se empleó el método gravimétrico siguiendo las pautas de la norma ASTM G1 - 03(2017)e1⁴³. La pérdida de masa teórica se calculó únicamente a partir de la i_{CORR} obtenida por el método *ATE*, ya que se aplicó sobre las muestras con mayor

⁴³ ASTM G1-03(2017)e1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.

frecuencia (semanalmente) que el resto (*LPR* y *TE*) con la intención de poder realizar dicho cálculo con mayor precisión.

Para estudiar la capacidad de discriminación del método *ATE* en los casos en los que los grupos A y B presentan un nivel de corrosión similar se realizó un análisis estadístico de los resultados. Concretamente se efectuó el Análisis de Componentes Principales (PCA) de las curvas intensidad-tiempo obtenidas de la secuencia de pulsos utilizando el software libre R de R-Project for Statistical Computing. Este tipo de análisis consiste en una reducción dimensional del amplio set de variables originales (valores de intensidad) a un set de nuevas variables o componentes principales (PC) no correlacionadas entre sí. Cada una de las PC es una combinación lineal de las variables originales⁴⁴, generándose así un nuevo sistema de coordenadas en el que se maximiza la varianza de los datos proyectados. Dado que el número de muestras es reducido, se utilizó el método “Leave-one-out cross-validation” (LOOCV) para la calibración y validación del modelo PCA. Se empleó el método k-means para identificar las agrupaciones resultantes al representar las muestras en el nuevo sistema de coordenadas. En este caso, se analizó la relación entre dichas agrupaciones y los resultados del método *ATE*.

3.3.2. Resultados y discusión

3.3.2.1. Diseño de la secuencia de pulsos

En este punto se estudia el tipo de secuencia de pulsos potencioestáticos que mayor fiabilidad proporciona a la hora de determinar i_{CORR} tomando el método de Extrapolación de Tafel (*TE*) como referencia. Para ello se estudia la respuesta de las 3 probetas utilizadas previamente en el punto 2.5.2.1 del capítulo 2 con marcadas diferencias en cuanto a nivel de corrosión.

⁴⁴ G. Luciano, P. Traverso and P. Letardi. Applications of chemometric tools in corrosion studies, Corros. Sci., 2010, vol. 52, no. 9, pp. 2750–2757.

La Figura 3.4 muestra las curvas de polarización obtenidas para estas tres probetas en coordenadas semilogarítmicas para un rango de $E_{CORR} \pm 140$ mV. Como puede apreciarse, en todos los casos las curvas adquieren una tendencia lineal a partir de un sobrepotencial (η) de aproximadamente ± 60 mV. Dado que se pretenden obtener 3 puntos por cada tramo lineal, la secuencia de pulsos deberá aplicarse para 3 ΔV distintos cuyo valor se encuentre dentro del rango 60-140 mV. Para asegurar que los puntos se encuentran dentro de la zona lineal, se seleccionan los siguientes valores: 70, 105 y 140 mV.

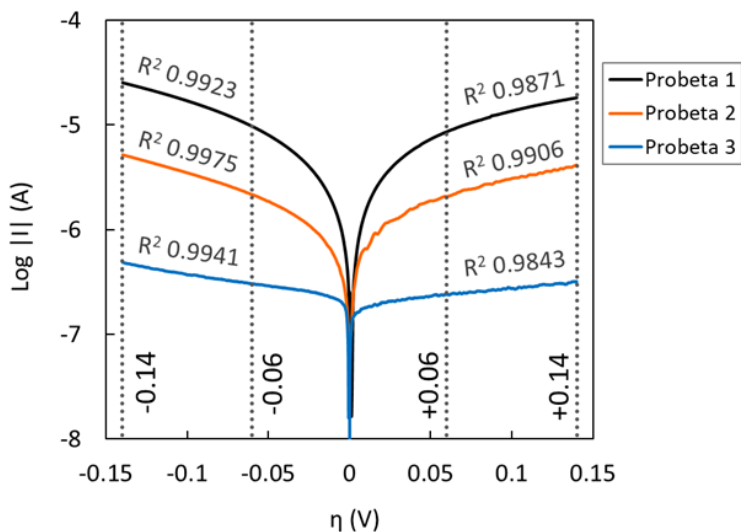


Figura 3.4. Representación semilogarítmica de las curvas de polarización de tres probetas con distinto grado de corrosión.

Una vez definida la amplitud de los escalones de la secuencia de pulsos, esta fue aplicada con una duración del pulso (Δt) suficiente para alcanzar el estado cuasiestacionario, es decir, que la intensidad permaneciese prácticamente constante hacia el final de cada pulso de excitación. Para las probetas 1 y 2, con niveles de corrosión elevado y medio, se utilizó un Δt de 120 segundos. Para la probeta 3, en estado pasivo, Δt fue de 50 segundos. La desviación entre las curvas intensidad-tiempo experimentales y ajustadas es mínima, pues el coeficiente *MAPE* (ver ecuación 2.30 del capítulo 2) es en todos los casos inferior al 0.6 % y el R^2 es

superior a 0.98 (ver Figura 3.5). Como se observa en la Figura 3.6 los valores de intensidad farádica (I_f) obtenidos a partir de dicho ajuste se encuentran muy próximos a las curvas de polarización.

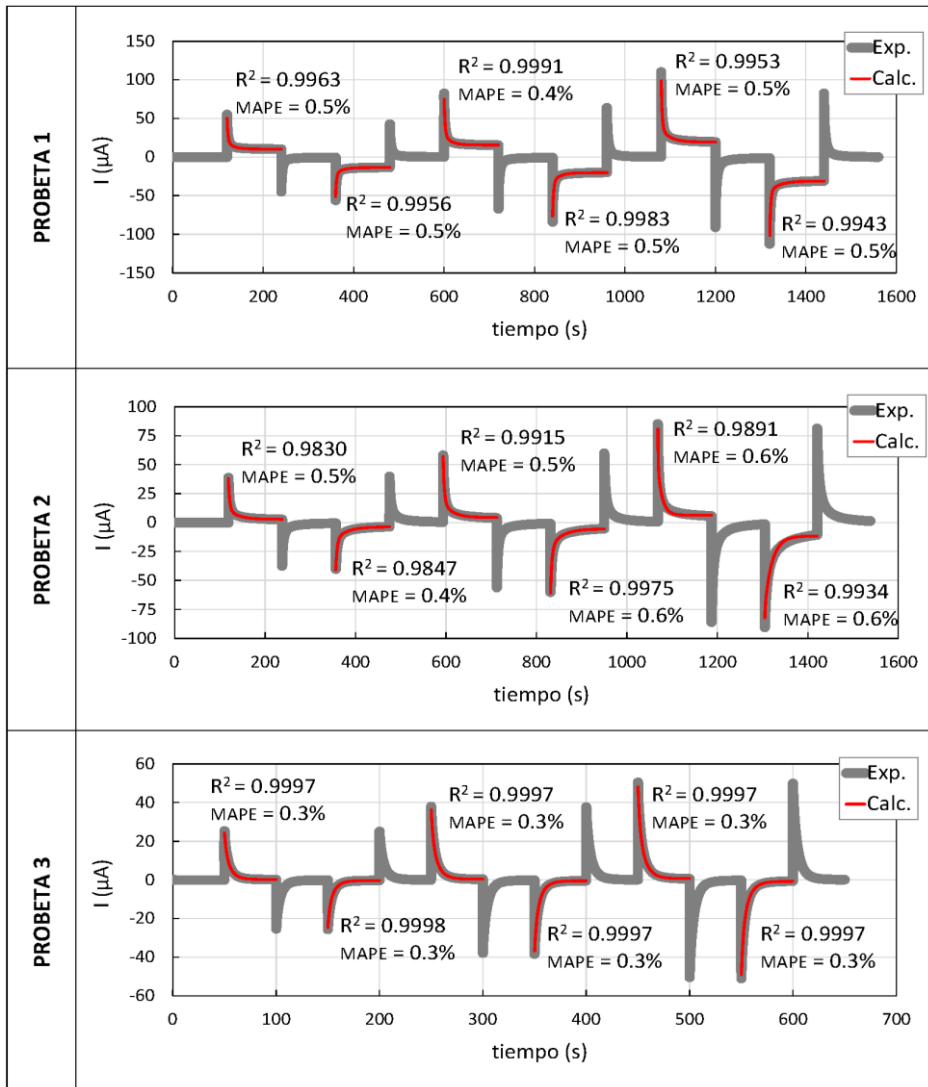


Figura 3.5. Curvas intensidad-tiempo experimentales (curvas grises) para las probetas 1, 2 y 3 obtenidas al aplicar la secuencia de pulsos potencioestáticos. Se muestra el ajuste de los pulsos de excitación (curvas rojas) al modelo teórico del circuito mixto.

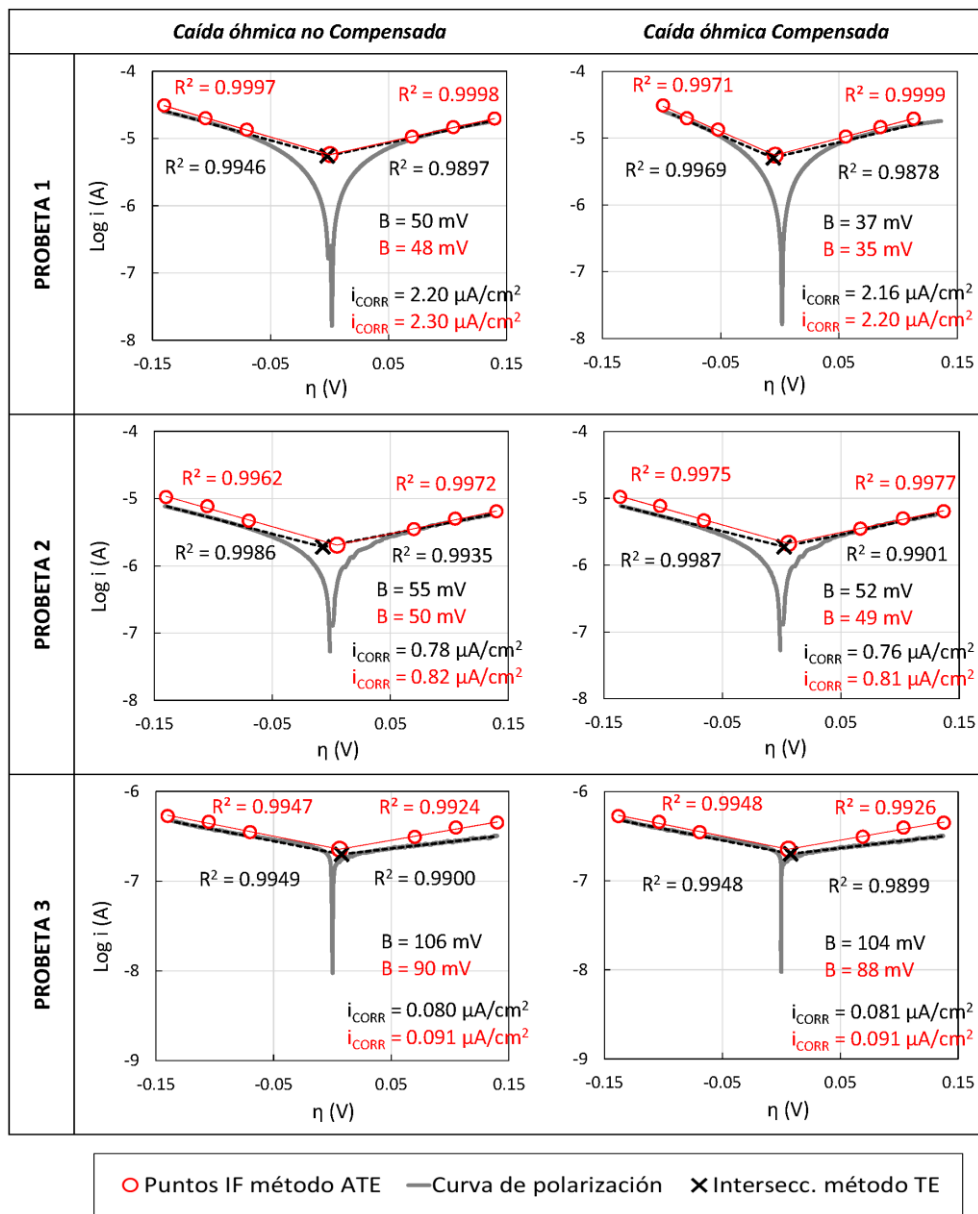


Figura 3.6. Comparativa de los resultados obtenidos para las probetas 1, 2 y 3 con los métodos TE (color negro) y ATE (color rojo).

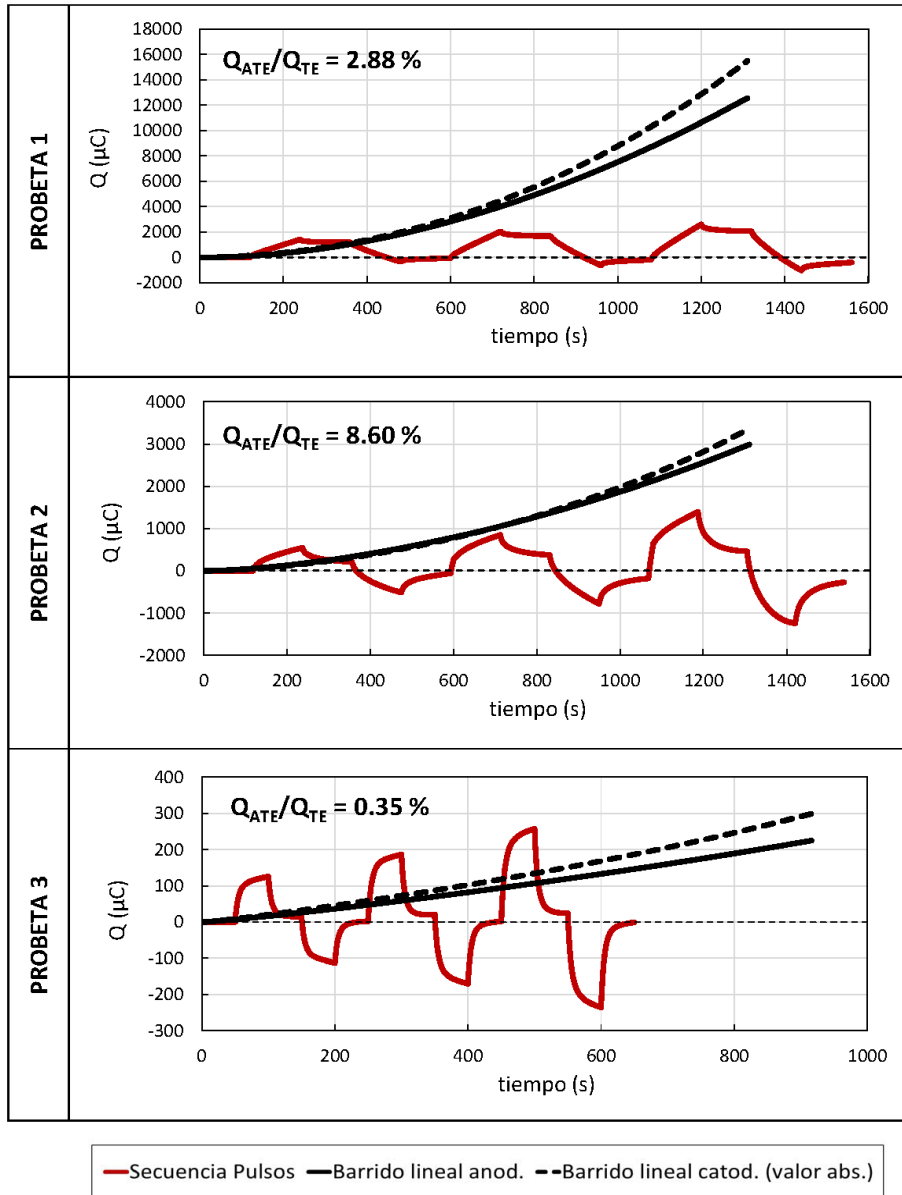


Figura 3.7. Comparativa entre la carga acumulada en las probetas 1, 2 y 3 al aplicar la técnica de secuencia de pulsos del método ATE y al aplicar el barrido lineal de voltametría para el método TE.

En la Figura 3.7 se compara la carga acumulada (Q) en cada una de las probetas al aplicar los métodos TE y ATE . Se observa claramente que tras el barrido lineal de voltametría (aplicado para obtener la curva de polarización utilizada en el método TE) queda una gran cantidad de carga acumulada. Esto explica el periodo de 24 horas necesario entre el barrido catódico y anódico para conseguir que las muestras retornasen a su situación de equilibrio (E_{CORR}). Esta diferencia de tiempo entre ambas medidas explicaría las pequeñas desviaciones observadas entre ambos métodos en las probetas 2 y 3. Por el contrario, tras la secuencia de pulsos potencioestáticos del método ATE la carga residual es mínima. Este hecho se ve reflejado en el ratio Q_{ATE}/Q_{TE} obtenido en cada una de las probetas (ver Figura 3.7).

En cualquier caso, se observa una buena correspondencia entre los valores de i_{CORR} y B obtenidos por ambos métodos (ver Figura 3.6). Además, el valor de estos parámetros es coherente con el nivel de corrosión de las muestras. Según i_{CORR} el nivel de corrosión en las probetas 1, 2 y 3 sería elevado, moderado y despreciable, respectivamente^{45,46}. El parámetro B disminuye a medida que i_{CORR} es más elevado, lo cual también está en concordancia con los resultados de otros estudios⁴⁷. Al compensar la caída óhmica no se aprecian cambios significativos en el valor de i_{CORR} , sin embargo, el parámetro B sí se ve afectado (ver Figura 3.6), pues la tendencia es a aproximarse al rango de 13-52 mV habitualmente considerado en bibliografía⁴⁸ aunque cuestionado también por otros autores⁴⁷. En todos los casos el coeficiente R^2 de las rectas de Tafel, anódica y catódica, resultó igual o superior a 0.99 para ambos métodos (ver Figura 3.6).

⁴⁵ W.J. McCarter and Ø. Vennesland. Sensor systems for use in reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 351–358.

⁴⁶ UNE 112072:2011. Laboratory measurement of corrosion speed using the polarization resistance technique, Aenor, 2011.

⁴⁷ Z.G. Song. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete, *Cement and Concrete Composites* 22, 2000, pp. 407–415.

⁴⁸ M.C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J.A. Gonzalez. ASTM STP 906, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1986, p. 43.

Pese a los buenos resultados inicialmente obtenidos, por cuestiones prácticas resulta conveniente reducir la duración de la secuencia de pulsos, pero sin perder fiabilidad a la hora de determinar i_{CORR} . Para determinar la duración de pulso (Δt) óptima se realizó de nuevo el ajuste de las curvas intensidad-tiempo experimentales, pero reduciendo progresivamente el valor de Δt . Como ejemplo en la Figura 3.8 se muestra el pulso $\Delta V = +140$ mV obtenido para la probeta 1. Es evidente que a medida que se reduce Δt la calidad del ajuste empeora. De hecho, el Error Porcentual Absoluto Medio (MAPE) asociado al ajuste supera el 5 % para valores de Δt inferiores a 40 segundos en las probetas 1 y 2 (ver Figura 3.9). En el caso de la probeta 3 el ajuste no empeora sustancialmente hasta que la duración del pulso es inferior a 20 segundos. Esta diferencia se debe a que las muestras corroídas (probetas 1 y 2) presentan un valor de C_{dl} mayor a las muestras pasivas (probeta 3) (ver Figura 2.29 del capítulo 2). Por tanto, si las armaduras se encuentran en estado pasivo bastaría con aplicar un pulso relativamente corto para eliminar la componente No-Farádica asociada a C_{dl} y alcanzar así el estado cuasiestacionario.

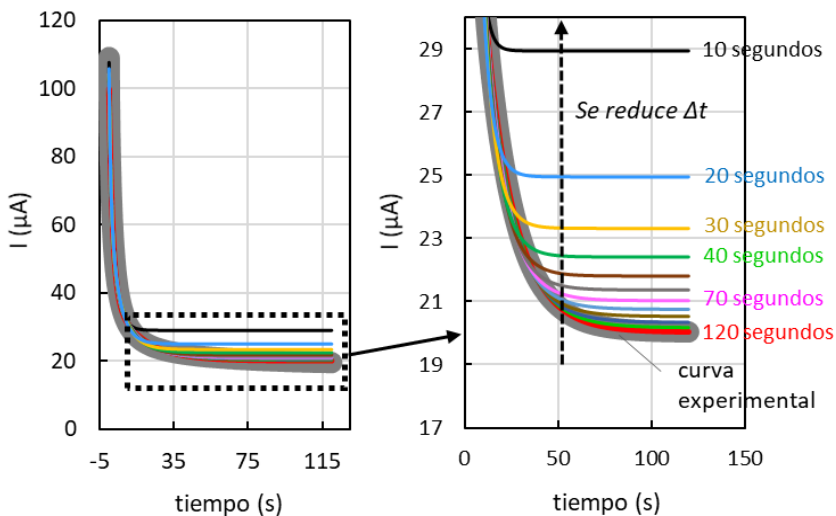


Figura 3.8. Resultados del ajuste a distintos Δt de la curva intensidad-tiempo correspondiente al pulso $\Delta V = +140$ mV aplicado a la probeta 1.

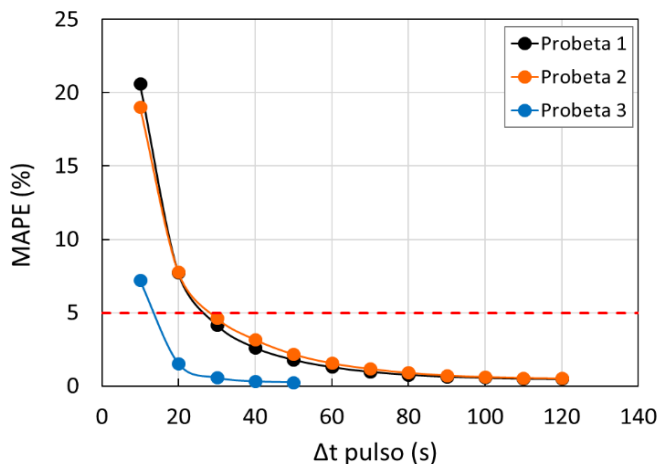


Figura 3.9. Valor del MAPE, asociado al ajuste de las curvas intensidad-tiempo, en función del Δt utilizado en la secuencia de pulsos.

En la Figura 3.10 se representa el Error Relativo Porcentual (*ERP*) (ver ecuación 2.29 del capítulo 2) asociado los distintos parámetros de corrosión en función del Δt empleado. Este error se ha calculado respecto al valor obtenido con el máximo Δt utilizado. El valor obtenido para cada parámetro en función de Δt se muestra en la Figura 3.11.

En todos los casos la tendencia observada es una disminución en el valor de R_s , R_p y C_{dl} , y un incremento en i_{CORR} (ver Figura 3.11) a medida que se reduce Δt . De todos ellos es R_s el que menor variación presenta. En la probeta 1, la más corroída, C_{dl} es el parámetro más afectado (ver Figura 3.10). Para la probeta 2, con una corrosión intermedia, se observa una variación similar en todos los parámetros (a excepción de R_s). En la probeta 3, en estado pasivo, i_{CORR} se ve fuertemente alterado hasta valores de ERP superiores al 100 % para la duración más corta. En general, el valor de ERP supera el límite del 25 % cuando el Δt es inferior o igual a 40 segundos. En consecuencia, el valor de Δt a utilizar en la secuencia de pulsos potencioestáticos presentada en la Figura 3.3 se fija en 50 segundos independientemente de si la armadura está en estado activo o pasivo.

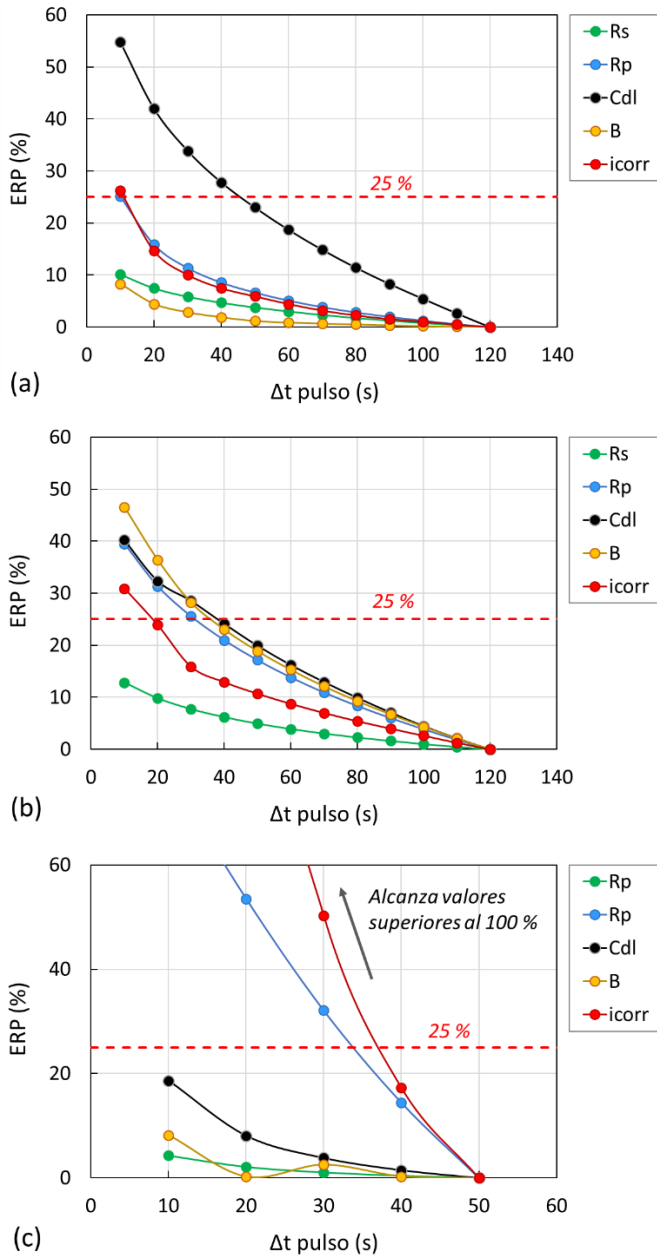


Figura 3.10. Error Relativo Porcentual (*ERP*) para los distintos parámetros de corrosión en función del Δt utilizado en la secuencia de pulsos. Se representan los resultados para las probetas 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

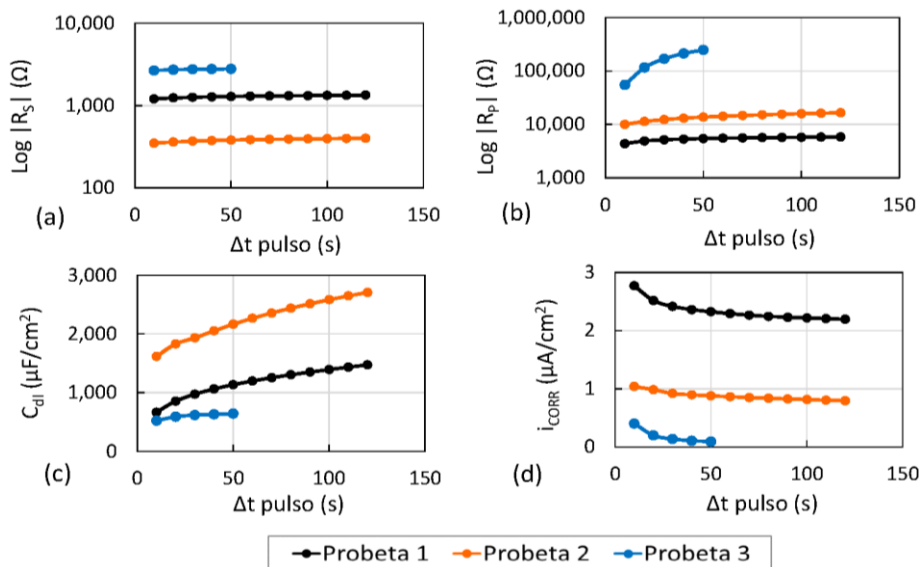


Figura 3.11. Valor de los parámetros de corrosión R_s (a), R_p (b), C_{dl} (c) e i_{CORR} (d) en función del Δt utilizado en la secuencia de pulsos.

3.3.2.2. Validación del método en hormigón armado

En este apartado se valida la capacidad del método ATE (Acelerated Tafel Extrapolation) propuesto para determinar la velocidad de corrosión de armaduras embebidas. Para ello se analizan los resultados del set de 27 probetas de hormigón expuestas a ambientes de distinta agresividad y monitorizadas durante 48 meses. Tal y como quedó establecido en el apartado 3.3.2.1 anterior, la secuencia de pulsos potenciostáticos (ver Figura 3.3) aplicada cuenta con una duración de pulso (Δt) de 50 segundos y un incremento de potencial (ΔV) de 70, 105 y 140 mV. Téngase en cuenta que la exactitud de este tipo de secuencia (aplicando únicamente ΔV de 100 mV) para determinar los parámetros R_s , R_p y C_{dl} ya fue validada en el apartado 2.5 del capítulo 2.

La Figura 3.12 muestra la regresión entre los valores de i_{CORR} obtenidos a partir del parámetro R_p , según método de la resistencia a la polarización lineal (LPR) descrito en el apartado 2.5.1 del capítulo 2, y por el método de Extrapolación de Tafel (TE). Pese a que el coeficiente R^2 es de 0.9706 (buena correlación), la pendiente de la

recta de regresión indica que con el método *LPR* los valores son aproximadamente un 22 % inferiores. Esta desviación puede deberse a que el valor del coeficiente *B* utilizado para calcular i_{CORR} se ha fijado en 26 mV en todos los casos. La Figura 3.13 muestra el valor real de *B* obtenido en cada uno de los grupos de muestras. Como es habitual en estos casos, son las muestras en estado pasivo (grupo C) las que presentan los valores más elevados. De forma general se observa que el valor de *B* obtenido por el método *TE* es superior al determinado por el método *ATE*. Estas diferencias se magnifican en el grupo C (estado pasivo), donde el método *TE* presenta una dispersión considerable. En cualquier caso, los valores obtenidos parecen no estar demasiado alejados de los establecidos en bibliografía (13 y 52 mV para armaduras activas y pasivas, respectivamente)⁴⁸. Sin embargo, utilizando el valor experimental de *B* para recalcular i_{CORR} a partir de R_p no se observa una mejoría en la regresión respecto al método *TE* de referencia, sino más bien todo lo contrario (ver Figura 3.14). Por tanto, tal y como ya han defendido previamente otros autores⁴⁷, es difícil establecer una correlación precisa entre el parámetro *B* e i_{CORR} .

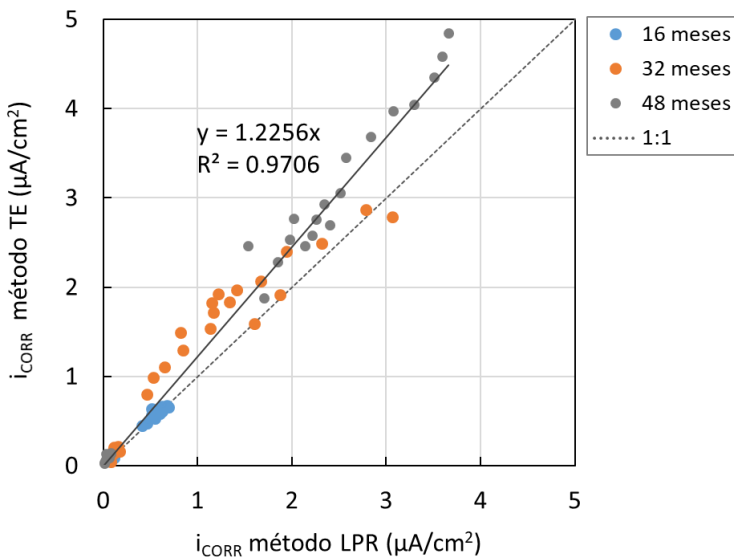


Figura 3.12. Regresión entre los valores de i_{CORR} obtenidos por los métodos *TE* y *LPR*.

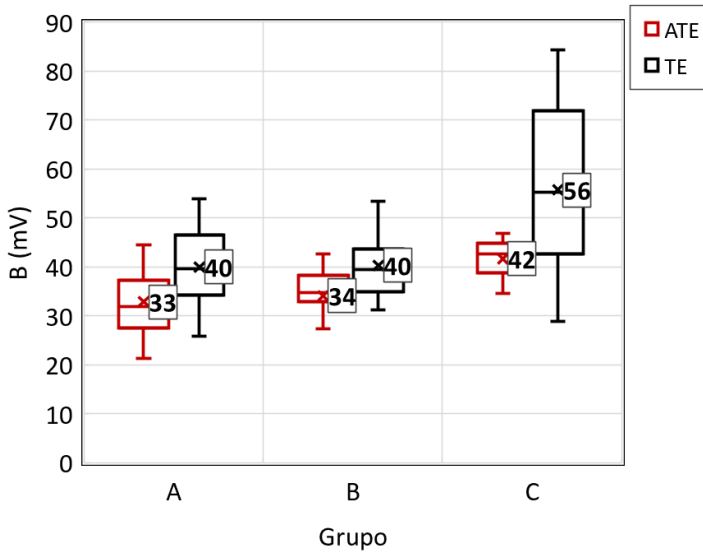


Figura 3.13. Gráfico de cajas y bigotes donde se compara el valor del coeficiente B obtenido mediante los métodos TE y ATE.

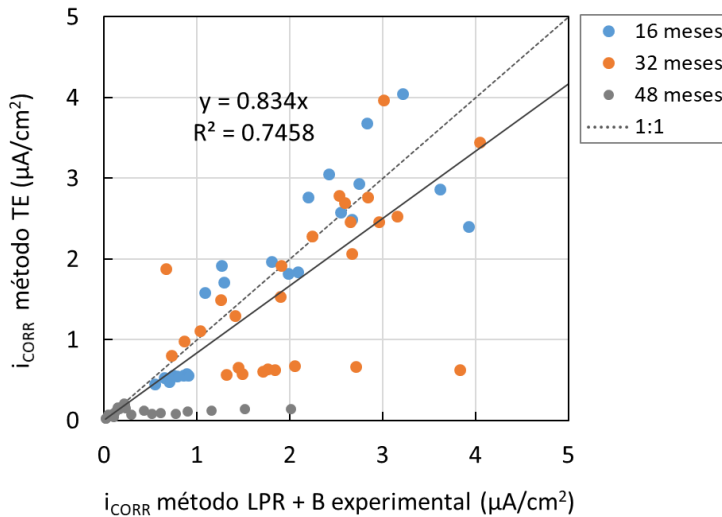


Figura 3.14. Regresión entre los valores de i_{CORR} obtenidos por el método TE y el método LPR. En este último se ha utilizado el coeficiente B determinado experimentalmente mediante TE.

De lo que no cabe duda es de la buena calidad de ajuste obtenida al comparar el valor de i_{CORR} medido con los métodos *TE* y *ATE* (ver Figura 3.15). El coeficiente R^2 es de 0.9739, similar al obtenido en la regresión *LPR-TE*. Sin embargo, en este caso la desviación del método *ATE* respecto a la técnica *TE* es mínima, pues, según la pendiente de la regresión, la tendencia a sobreestimar i_{CORR} es inferior al 3 %.

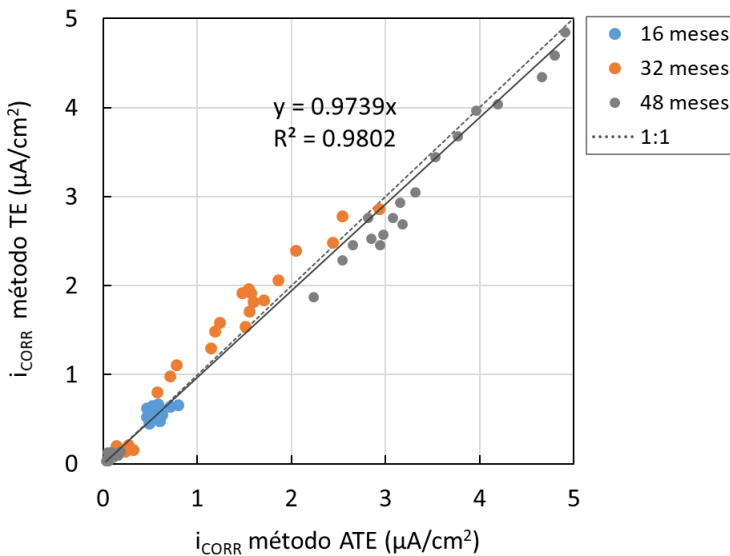


Figura 3.15. Regresión entre los valores de i_{CORR} obtenidos por los métodos *TE* y *ATE*.

Para confirmar los resultados de i_{CORR} obtenidos con el método *ATE*, al finalizar el estudio se abrieron por la mitad las muestras de hormigón estudiadas mediante un ensayo de tracción indirecta (conocido como ensayo brasileño) (ver Figura 3.16) y se determinó la pérdida de peso (Δm) por corrosión mediante el método gravimétrico. Para ello fue necesario pesar cada una de las barras antes del hormigonado.

La Figura 3.17 recoge el testimonio gráfico del procedimiento empleado: a) limpieza mecánica con cepillo de púas de plástico, b) limpieza química con ácido fosfórico 1 molal (en 3 ciclos de 10 minutos) y c) pesado de las piezas tras el secado en estufa

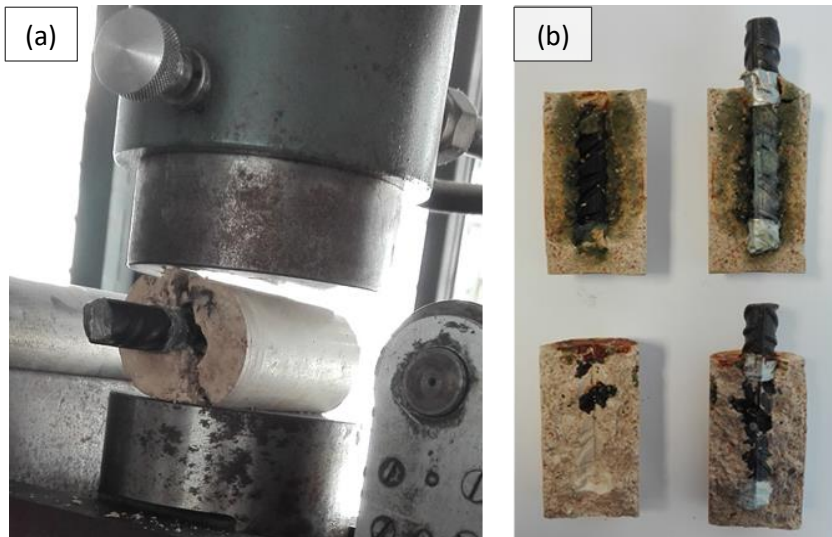


Figura 3.16. Rotura de muestras por tracción indirecta (a) e inspección del estado de las armaduras embebidas (b).



Figura 3.17. Retirada de restos de mortero y óxidos adheridos a las armaduras por medios mecánicos no invasivos (a), ciclos de limpieza química con ácido fosfórico 1 molal (b) y pesado final de las piezas para calcular la pérdida de masa (c).

a 50 °C. Por otro lado, a partir del valor de i_{CORR} registrado durante los 48 meses de estudio mediante el método *ATE* se ha calculado la correspondiente pérdida de masa teórica (según leyes de Faraday, ver ecuación 1.43 del capítulo 1). En la Figura 3.18 se comparan los valores de Δm obtenidos por ambos métodos. El valor del coeficiente R^2 obtenido en la regresión es de 0.9635 lo que indica una buena correlación lineal entre los métodos. Por otro lado, el valor de la pendiente de la recta ajustada es de 0.9097 lo que indica una ligera sobreestimación ($\approx 9\%$) de los valores de Δm por parte del método *ATE*.

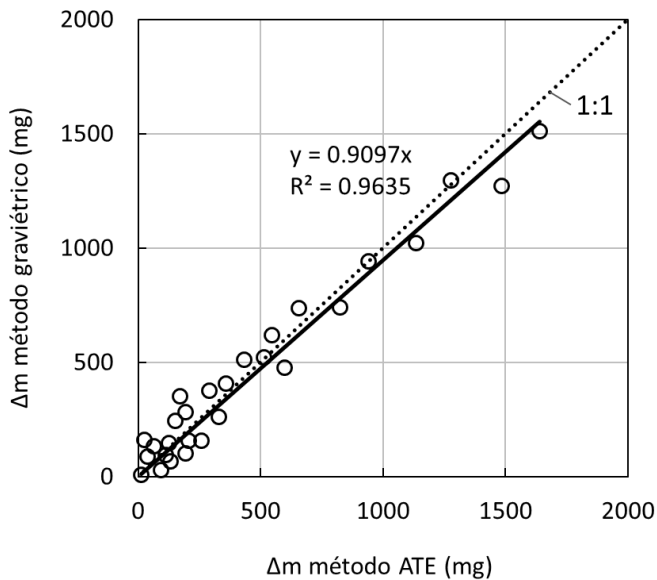


Figura 3.18. Regresión entre la pérdida de masa por corrosión (Δm) obtenida por el método gravimétrico y el método *ATE* para las probetas de hormigón al final del estudio.

Una vez validada la exactitud del método *ATE* frente a las distintas técnicas de referencia se procede a verificar también su precisión. Para ello al final del estudio se seleccionaron 3 muestras de cada grupo y fueron ensayadas por los tres métodos electroquímicos *LPR*, *TE* y *ATE*. Para determinar la precisión de estos métodos, cada una de las muestras se midió 5 veces en un intervalo de tiempo reducido, concretamente 3 días, y se calculó el correspondiente coeficiente de variación (*CV*).

En la Figura 3.19 se muestra el valor de CV para cada uno de los parámetros de corrosión en relación al grupo de muestras estudiado y al método empleado.

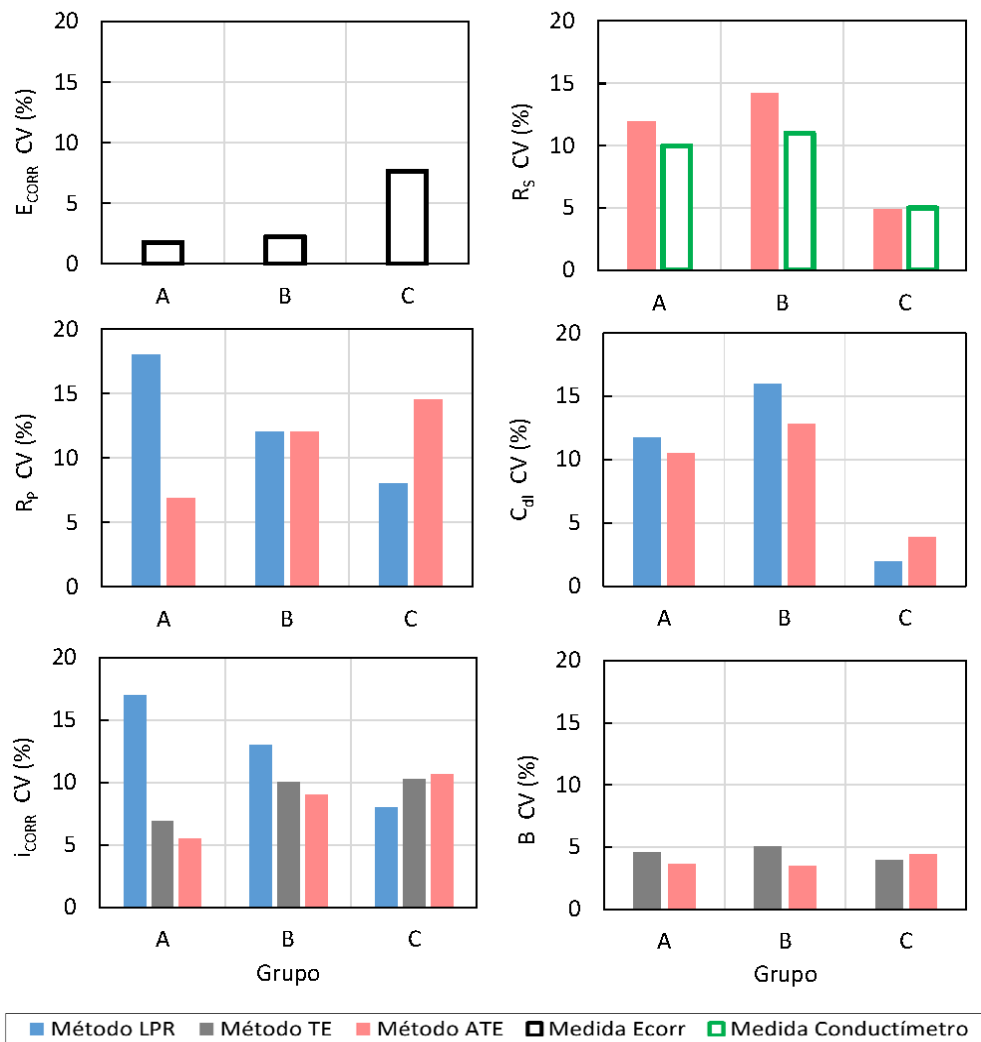


Figura 3.19. Valor del coeficiente de variación (CV) de los distintos parámetros de corrosión obtenidos al aplicar los métodos LPR, CSV, TE y ATE cinco veces consecutivas sobre tres muestras de cada grupo (A, B y C).

La medida del potencial de corrosión (E_{CORR}) es la técnica que menor CV presenta ya que no implica aplicar ningún tipo de señal que altere la muestra estudiada. En el caso de las probetas se encuentran en estado pasivo (grupo C) la variabilidad del E_{CORR} aumenta considerablemente, aunque sin alcanzar un CV elevado. Para la resistencia eléctrica (R_s) el método ATE presenta valores de CV muy similares a los obtenidos con el conductímetro. En el grupo C, exento de corrosión, la precisión es muy parecida en ambos métodos.

A la hora determinar el parámetro R_p se observan algunas diferencias entre los métodos LPR y ATE . En el método LPR el CV es menor a medida que las probetas están menos corroídas (grupo C). Este fenómeno podría estar relacionado con la forma del voltagrama obtenido (ver Figura 3.20). Cuando se ensaya una muestra en estado activo el tramo lineal donde se determina R_p no se aprecia fácilmente. Por el contrario, cuando se trata de una muestra en estado pasivo la zona lineal queda perfectamente definida. Con la técnica ATE la mayor variabilidad de R_p se observa en las probetas pasivas. Esto podría estar relacionado con los bajos niveles de corriente registrados al final de los pulsos aplicados en este tipo de muestras. Utilizando equipos electrónicos de mayor sensibilidad podría compensarse este efecto.

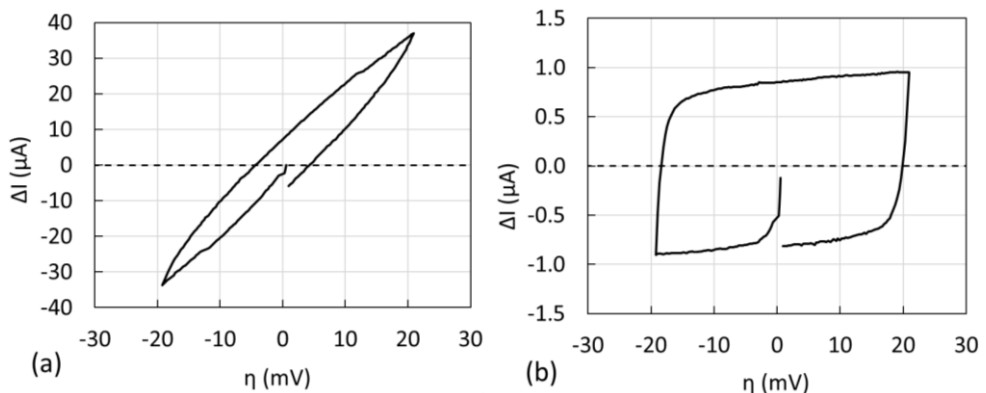


Figura 3.20. Curvas de polarización obtenidas mediante barrido de voltametría cíclica en muestras del grupo A (a) y del grupo C (b) respectivamente.

No se aprecian diferencias importantes entre los métodos *ATE* y *LPR* cuando se trata de determinar C_{dl} . En este caso el *CV* alcanza su valor mínimo en el grupo C. En el caso del método *LPR* este efecto de nuevo está relacionado con la forma de la curva de polarización. Como se observa en la Figura 3.20, en las muestras pasivas el voltagrama adquiere forma de paralelogramo, cuyo ancho, empleado para calcular C_{dl} , resulta fácil de determinar.

En el caso del parámetro i_{CORR} se observan ciertas diferencias entre los distintos métodos. Concretamente, en las muestras activas (grupos A y B) la precisión del método *ATE* se manifiesta superior a la del resto de métodos. Las diferencias con *LPR* se magnifican especialmente en el grupo A, donde las probetas están más corroídas. De hecho, esta tendencia ya se observó previamente en el parámetro R_p . En comparación, las diferencias de *ATE* respecto al método *TE* son mucho menores, igualándose el valor de *CV* de los tres métodos en las probetas pasivas (grupo C). Por lo que respecta al coeficiente B, al igual que en i_{CORR} , el método *ATE* resulta ligeramente más preciso en los grupos A y B, equiparándose al método *TE* en el grupo C.

En general, puede afirmarse que la precisión del método *ATE* no difiere de forma importante de la del resto de métodos de referencia. De hecho, en ningún caso se han obtenido valores de *CV* superiores al 15 %.

3.3.2.3. Breve análisis de los parámetros obtenidos

La Figura 3.21 recoge los resultados de los distintos parámetros de corrosión obtenidos mediante el método *ATE*. Para simplificar el análisis se muestran los valores correspondientes a los tres periodos más significativos del estudio de los grupos de probetas A, B y C.

Analizando los parámetros E_{CORR} e i_{CORR} se observa que, tal y como se esperaba, las muestras del grupo C, en disolución $Ca(OH)_2$ saturada, permanecieron en estado pasivo mientras que en los grupos A y B, sometidos a ambientes agresivos, se desencadenó la corrosión. El nivel de corrosión alcanza su máximo al final del

estudio, presentando las muestras contaminadas con cloruros (grupo A) una mayor tasa. Como es obvio esta misma tendencia se observa para el parámetro R_p ,

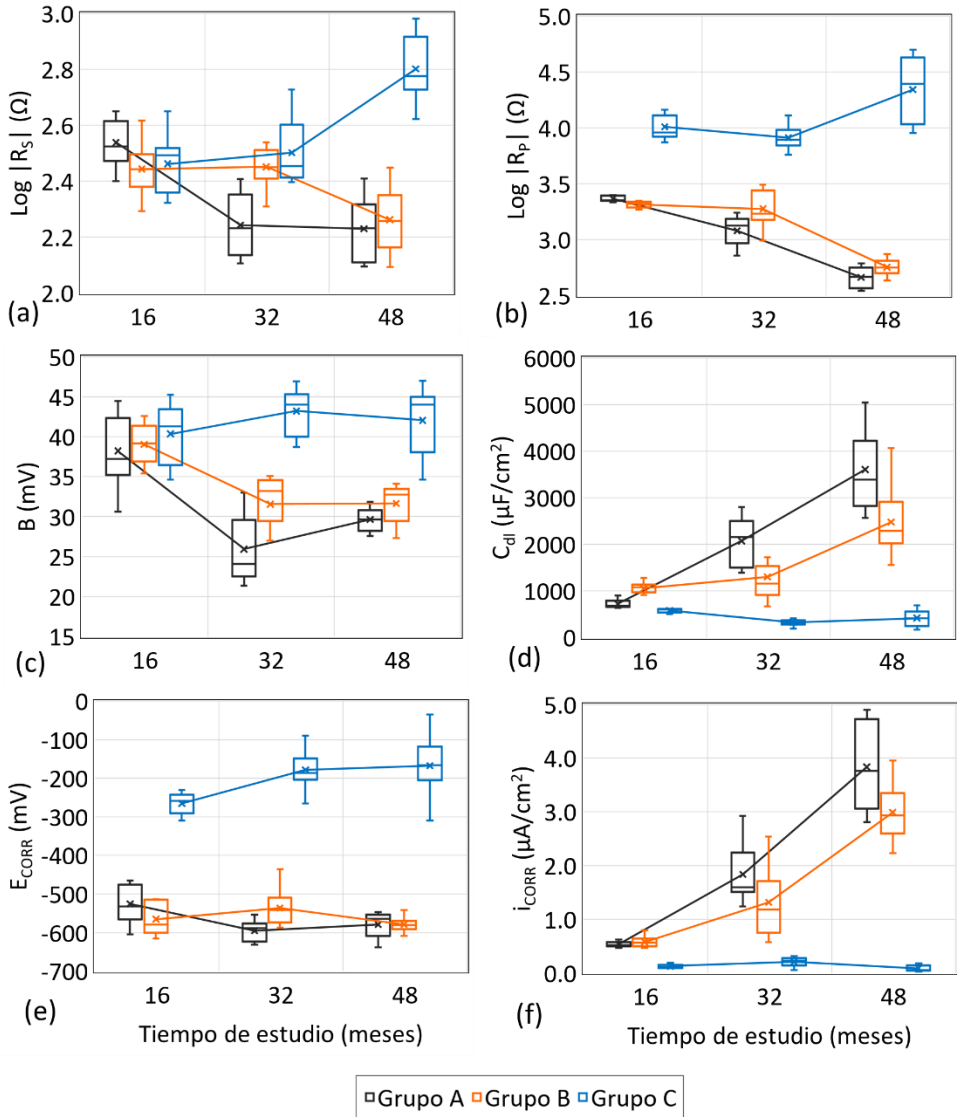


Figura 3.21. Resultados de los parámetros R_s (a), R_p (b), B (c), C_{dl} (d), E_{CORR} (e) e i_{CORR} (f) correspondientes a las tres etapas más significativas del estudio de los grupos de probetas A, B y C.

inversamente proporcional a i_{CORR} . También la capacidad de la doble capa (C_{dl}) crece a medida que i_{CORR} aumenta, lo que se atribuye a la acumulación en el tiempo de productos de corrosión en la interfase acero-hormigón^{49,50}. De nuevo se observan valores mayores de C_{dl} para las probetas atacadas por cloruros.

Para tratar de entender la diferencia sistemáticamente observada entre los grupos A y B en los periodos de 32 y 48 meses resulta de utilidad analizar el parámetro R_s . En el grupo B, sometido a carbonatación acelerada, el valor de R_s permanece prácticamente constante hasta los 32 meses de estudio. Este efecto puede estar relacionado con la obstrucción de la red porosa que genera la precipitación de carbonato cálcico ($CaCO_3$) generado durante la carbonatación⁵¹. De este modo la difusión de los iones cloruros presentes en la disolución que simula el agua de mar ($NaCl$ 0.5M) hasta las armaduras se ve sustancialmente limitada. Si se tiene en cuenta que el hormigón empleado es bastante poroso ($a/c = 0.8$) puede explicarse que en las muestras del grupo A (no carbonatadas) los cloruros hayan difundido a mayor velocidad. Esto genera una disminución de R_s y, lo que es más importante, niveles de corrosión más elevados en periodos relativamente tempranos (32 meses).

La Figura 3.22 muestra el ensayo de fenolftaleína a los 48 meses en una de las probetas del grupo C. Aunque el frente de carbonatación aún no ha avanzado de forma apreciable, se observa que podría haber comenzado ya a penetrar el CO_2 atmosférico por la cara superior de la muestra. El incremento en R_s observado en el grupo C durante la última etapa de estudio podría estar relacionado con esta fase de inicio de los procesos de carbonatación.

⁴⁹ T. Nishimura. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions, *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 9, pp. 935–941.

⁵⁰ J.A. González, J. M. Miranda, E. Otero and S. Feliu. Effect of electrochemically reactive rust layers on the corrosion of steel in a $Ca(OH)_2$ solution, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 2, pp. 436–448.

⁵¹ M. Chemrouk. The deteriorations of reinforced concrete and the option of high performances reinforced concrete. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 125, pp. 713-724.



Figura 3.22. Ensayo de fenolftaleína a los 48 meses sobre una probeta del grupo C.

3.3.2.4. Combinación del método con herramientas quimiométricas

Para estudiar la utilidad de incorporar herramientas quimiométricas al método *ATE* este apartado se focaliza en las diferencias entre los tres grupos de muestras a los 16 meses.

En la Figura 3.23.a se compara el valor de i_{CORR} obtenido con el método *ATE* en esta etapa. Como puede observarse los grupos A y B, inmersos en agua de mar, presentan valores muy similares y asociados a un riesgo de corrosión moderado (entre 0.5 y 0.6 $\mu A/cm^2$). En el análisis Anova realizado entre estos dos grupos se obtuvo un p-valor de 0.52, superior al nivel de significación propuesto ($\alpha = 0.05$) lo que indica que no existen diferencias estadísticamente significativas. Por tanto, en este periodo de estudio, el parámetro i_{CORR} no permite por sí solo discriminar el tipo de agente responsable de la corrosión en cada grupo (cloruros en el grupo A y cloruros + carbonatación en el grupo B).

En la Figura 3.23.b se realiza el mismo tipo de comparación, pero con el parámetro C_{dl} . En este caso, como se confirmó en el análisis Anova, sí aparecen diferencias significativas entre los grupos sometidos a ambientes agresivos (A y B). De ellos el grupo B es el que presenta un C_{dl} promedio superior (superior a 1000 $\mu F/cm^2$). Este hecho puede atribuirse al tipo de agente desencadenante del proceso de corrosión.

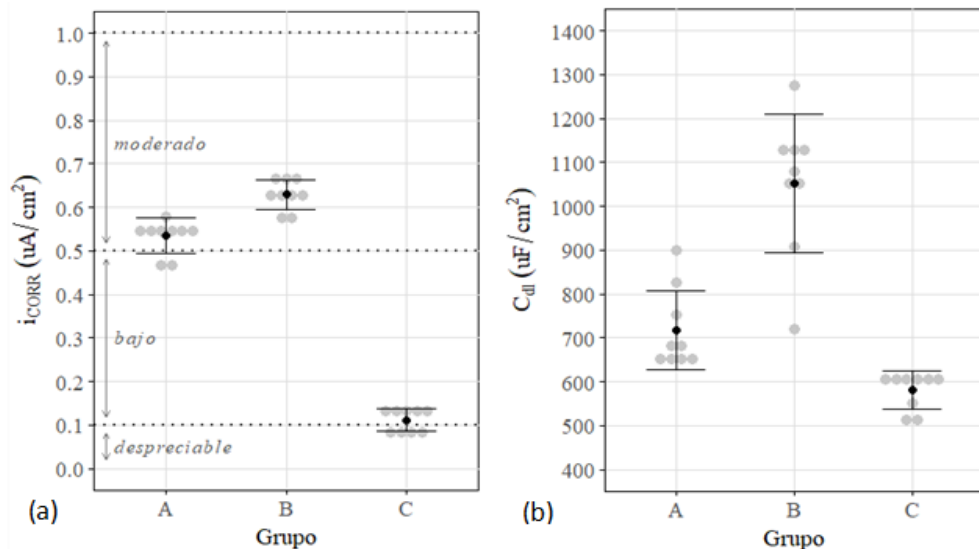


Figura 3.23. Gráfico en el que se comparan los valores promedio y los intervalos del 95% de confianza del valor de i_{CORR} (a) y C_{dl} (b) obtenido en los tres grupos de muestras estudiados.

De hecho, al finalizar el estudio se comprobó que en el grupo A, sometido únicamente al ataque de cloruros, la corrosión se había producido en zonas muy puntuales en forma de picadura (ver Figura 3.24). Por el contrario, en el grupo B los daños por corrosión se manifestaban a lo largo de toda la superficie de la armadura. Distintos estudios han observado una relación directa entre la extensión de la capa de productos de corrosión acumulados en la interfase acero-hormigón y el valor de C_{dl} ^{49,50}. En consecuencia, a mayor superficie corroída mayor valor de capacitancia.

Pese a encontrarse en estado pasivo, las muestras del grupo C presentan valores de capacitancia próximos a los del grupo A, en estado activo (ver Figura 3.23.b). Este fenómeno, observado también por otros autores⁵², se debe a la elevada

⁵² P. Rodriguez, E. Ramirez, and J. Gonzalez, "Methods for studying corrosion in reinforced concrete," Mag. Concr. Res., vol. 46, no. 167, pp. 81–90, 1994.

compacidad y homogeneidad de la capa pasiva. Tal y como sucede en este estudio, su efecto capacitivo puede llegar a aproximarse al de muestras activas en las que no se ha podido consolidar una capa de óxidos homogénea debido a la corrosión por picadura (grupo A). Para evaluar las diferencias entre estos dos grupos (A y C) se realizó un análisis Anova de los resultados de C_{dl} . El p-valor obtenido es de 0.11, por lo que las diferencias no son estadísticamente significativas.



Figura 3.24. Testimonio gráfico de la inspección visual realizada sobre probetas de cada uno de los grupos estudiados (A, B y C). Inicialmente, se realiza una exploración en busca de signos de corrosión externos (imágenes superiores) y posteriormente se rompen las muestras para observar el estado de la superficie metálica de la armadura embebida (imágenes inferiores).

Al representar i_{CORR} vs C_{dl} la discriminación entre grupos parece mejorar, sin embargo, cuando se aplicó el método de clustering k-means solo se detectaron dos grupos significativos (ver Figura 3.25).

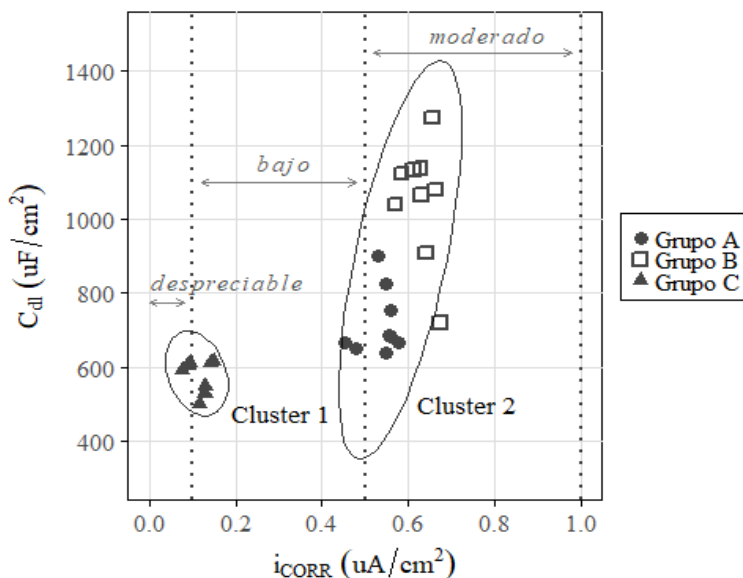


Figura 3.25. Agrupamiento de muestras producido al representar i_{CORR} vs C_{dl} . Se representan las elipses del 95% de confianza en cada uno de los clusters obtenidos mediante el algoritmo k-means.

Combinando los resultados del método *ATE* y la herramienta PCA se busca la obtención de un modelo estadístico capaz de diferenciar de forma clara las muestras en función del tipo de proceso de corrosión dominante (cloruros, carbonatación o pasividad). Para ello, se analizan las señales de intensidad-tiempo obtenidas al aplicar la secuencia de pulsos descrita en el punto 3.2. Para dicho análisis se seleccionaron aquellas partes de mayor interés, concretamente el tramo de la curva correspondiente a los pulsos segundo, tercero, cuarto y quinto, es decir 70/OCP/-70/OCP (ver Figura 3.3). De este modo, la matriz a analizar se compone con 27 filas (número de probetas) y 2000 columnas (una por cada valor de intensidad registrado cada 0.1 segundos durante el ensayo).

Tras el centrado y escalado de la matriz de datos, se realizó el análisis PCA para generar un nuevo set de variables o componentes principales (PCs). Aunque no existe un criterio general para seleccionar un número de PCs a retener en el modelo PCA, en este estudio se seleccionaron las primeras tres PCs ya que su varianza acumulada es superior al 96 % (ver Figura 3.26). Además, el error cuadrático medio de la validación cruzada (RMSECV) permanece prácticamente constante a partir de la tercera componente retenida (RMSECV = 1.54), lo que confirma la validez del modelo PCA. La primera componente principal (PC1) explica un 80.38 % de la varianza, mientras que la segunda (PC2) contiene un 12.48 %. Entre ambas PCs se consigue explicar un elevado porcentaje de la varianza total (92.48 %).

En la Figura 3.27 se muestra el agrupamiento resultante de las muestras en el nuevo sistema de coordenadas PC1-PC2 al aplicar el algoritmo k-means. En este caso, sí se observan tres clusters o agrupamientos claramente diferenciados, correspondiéndose cada uno de ellos con un grupo distinto de muestras (A, B y C).

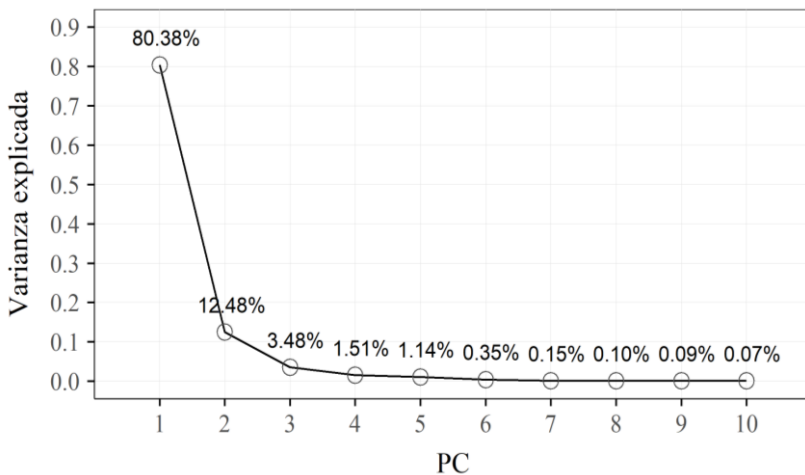


Figura 3.26. Fracción de varianza explicada por cada una de las componentes principales (PC) obtenidas en el modelo PCA generado.

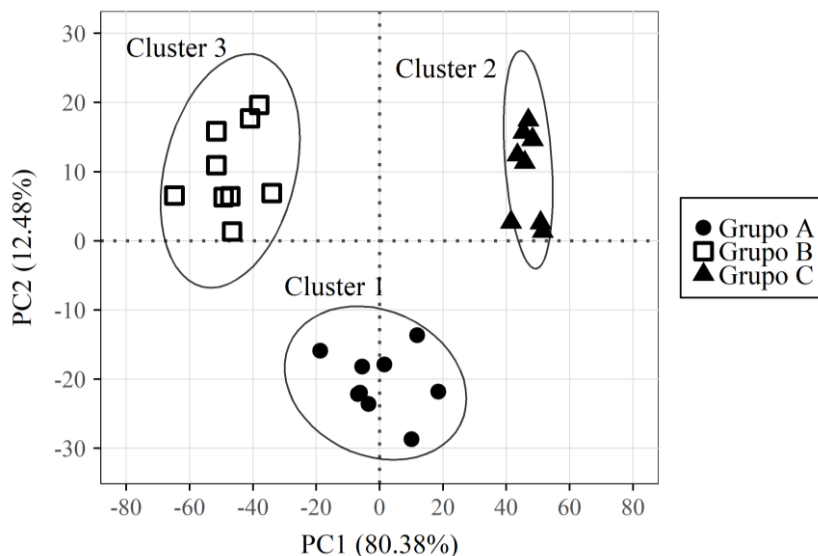


Figura 3.27. Representación de las muestras en el nuevo sistema de coordenadas PC1-PC2. El agrupamiento de muestras se ha obtenido por el algoritmo k-means. Se grafían las respectivas elipses del 95 % de confianza.

Para comprender la naturaleza de los distintos grupos formados se muestra la contribución de las variables originales en PC1 y PC2 en la Figura 3.28.a. Este gráfico se obtuvo al multiplicar la matriz de cargas (coeficientes de correlación entre las variables originales y las PCs) por la matriz de desviaciones estándar de cada PC. Además, para facilitar la comprensión, las variables originales se representan en el eje de abscisas como tiempo de duración (s) de la secuencia de pulsos analizada.

Como puede comprobarse, los tramos próximos al final de cada pulso son los que mayor correlación tienen con PC1 (ver Figura 3.28.b). Estas variables se corresponden con la parte del pulso donde predomina la componente Farádica. La mayor correlación con PC2 se corresponde con los primeros segundos de cada pulso donde predomina la componente no-Farádica (ver Figura 3.28.b). En general se observa que los pulsos anódicos tienen un peso positivo en ambas componentes, mientras que los de carácter catódico tienen peso negativo. Por tanto, todo indica

que PC1 está mayormente relacionado con el nivel de corrosión de las muestras y PC2 con la naturaliza y magnitud de los procesos no-Farádicos.

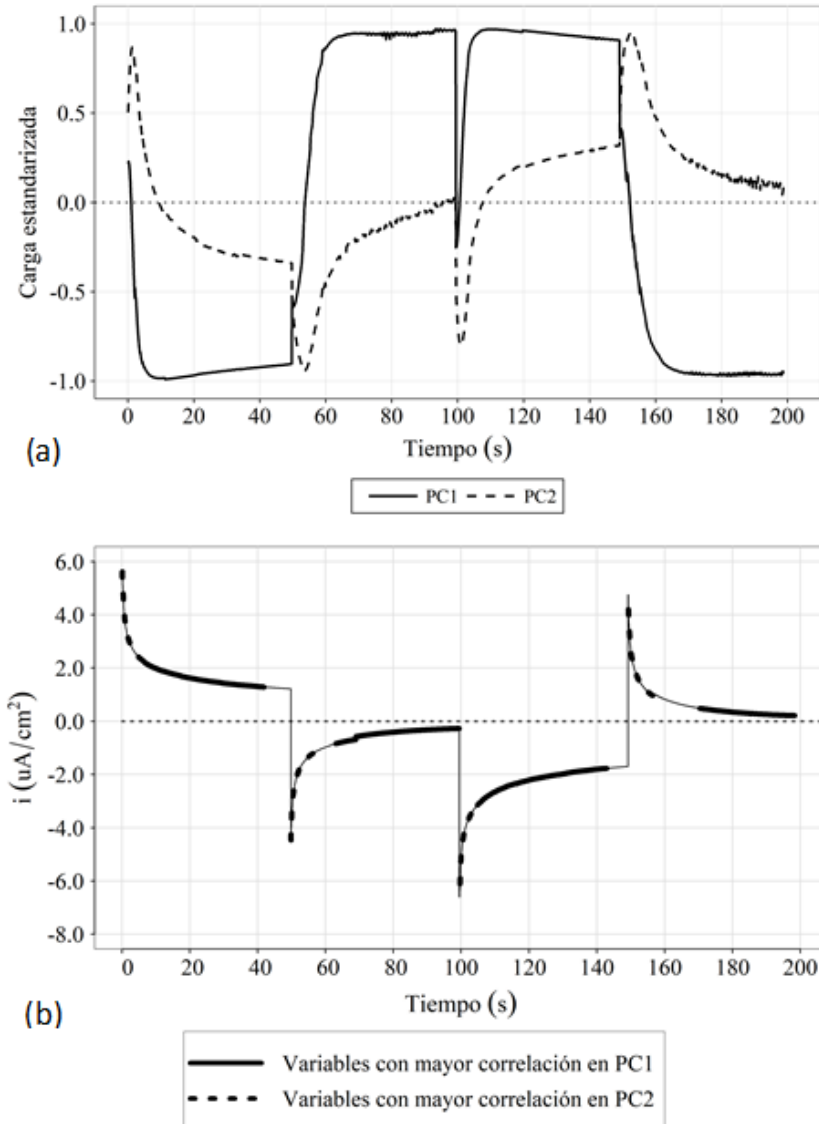


Figura 3.28. Carga estandarizada de las variables originales en PC1 y PC2 (a) y posición de las variables con mayor contribución en la curva intensidad-tiempo de una de las muestras analizadas (b).

Por tanto, todo indica que en el modelo PCA creado PC1 está mayormente relacionado con el nivel de corrosión de las muestras y PC2 con la naturaleza y magnitud de los procesos no-Farádicos. Como ha quedado demostrado, la combinación de esta herramienta de análisis multivariable con el método *ATE* permite discriminar claramente las muestras estudiadas en función del tipo de proceso de corrosión predominante (carbonatación, cloruros y pasividad). En la misma línea, otros autores también han incorporado este tipo de herramientas quimiométricas en las rutinas de análisis para tratar de identificar el agente responsable del proceso de corrosión en estudios en disolución.⁵³

3.3.3. Conclusiones

La capacidad del método *ATE* para determinar la velocidad de corrosión de las armaduras depende de la secuencia de pulsos potencioestáticos aplicada. Se determinó que las rectas de Tafel pueden obtenerse con suficiente fiabilidad mediante una secuencia de pulsos potencioestáticos de ± 70 , ± 105 y ± 140 mV con una duración de 50 segundos por escalón. En comparación con el método de Extrapolación de Tafel, el método propuesto resulta más rápido y perturba en menor grado las muestras ensayadas.

La exactitud del método *ATE* se ha validado frente a distintos métodos de referencia en un amplio set de muestras de hormigón sometidas a distintos ambientes. Al comparar la intensidad de corrosión el coeficiente R^2 obtenido de la regresión entre los métodos fue superior a 0.96. La desviación del método *ATE* (determinada a partir de la pendiente de la recta de regresión) respecto al resto de métodos fue inferior al 10 %.

⁵³ J. M. Gandía, P. Monzón, R. Bataller, I. Campos, J. Manuel Lloris, and J. Soto, "Principal component analysis applied to study of carbon steel electrochemical corrosion," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 4, pp. 320–329, 2015.

Además de la velocidad de corrosión, el método propuesto permite determinar en un único ensayo los parámetros electroquímicos asociados al proceso de corrosión, previamente analizados en el apartado 2.5 del capítulo 2. De forma general, la precisión del método *ATE* para determinar todos estos parámetros es ligeramente superior a la del resto de métodos en las muestras en estado activo y muy similar en las muestras en estado pasivo.

Tras 16 meses de estudio, la cinética de corrosión registrada en los dos grupos de muestras inmersos en agua de mar era muy similar pese a que uno de ellos había sido previamente carbonatado. Se demostró que para diferenciar las muestras de ambos grupos basta con combinar los resultados obtenidos con el método *ATE* y la herramienta de análisis estadístico PCA.

Hacia el final del estudio se observó que, de las probetas inmersas en agua de mar, las inicialmente carbonatadas presentaban valores más bajos de intensidad de corrosión. Este fenómeno se debe posiblemente a la obstrucción de la red porosa provocada por el propio proceso de carbonatación, lo que retrasa la difusión de los iones cloruro hasta las armaduras.

3.4. ESTUDIO DE OTROS SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

En este apartado se analiza la capacidad del método *ATE*, diseñado inicialmente para el estudio de hormigones, para evaluar los procesos de corrosión en otros sistemas electroquímicos. Para ello el método se aplica sobre sistemas metal-disolución de distinta naturaleza. Téngase en cuenta que el objetivo de estudio no es analizar y comparar el comportamiento de estos sistemas, sino corroborar que la velocidad de corrosión se obtiene con una fiabilidad próxima a la de los correspondientes métodos de referencia.

3.4.1. Materiales y métodos

3.4.1.1. Electrodo y celda electroquímica de medida

Para el estudio fueron fabricados electrodos empleando distintos metales, en concreto acero B500SD, acero S275JR, hierro no aleado (99.95 % de pureza de Fe), zinc y cobre. De cada tipo de electrodo se fabricaron 4 réplicas. Para los electrodos de acero B500SD, acero S275JR y hierro no aleado se utilizaron barras del correspondiente material de diámetros 8, 6 y 2 mm, y longitudes 60, 40 y 20 mm, respectivamente. En uno de los extremos de estas piezas se adaptó un terminal roscado para permitir tanto la conexión eléctrica como el ensamblado al soporte utilizado en los ensayos. Los electrodos de cobre fueron fabricados a partir de hilo de 1 mm de diámetro del mismo material. Para los electrodos de zinc se utilizaron discos de 10 mm de diámetro cortados de una plancha de 2 mm de espesor del mismo material. A estos dos últimos tipos de electrodo se les soldó directamente un cable de cobre para la conexión eléctrica.

Todos los electrodos fueron encapsulados en tubos de metacrilato cuyo diámetro varía en función del tipo de electrodo. El hueco libre interior en cada uno de los electrodos se rellenó con resina epoxi inerte. Para asegurar el curado fueron introducidos en estufa a 40°C durante 24 horas. Por último, el extremo por el que el metal iba a quedar expuesto fue pulido por medios mecánicos hasta descubrir la superficie metálica de trabajo. La superficie efectiva de trabajo de los electrodos de hierro no aleado, acero S275JR, acero B500SD, zinc y cobre es de 3.1, 28.3, 50.3, 78.5 y 0.8 mm² respectivamente.

A modo de ejemplo, la Figura 3.29, Figura 3.30 y Figura 3.31 recogen los respectivos procedimientos de ensamblaje de los electrodos de hierro no aleado, cobre y zinc. En la Figura 3.32 se muestra el aspecto final de todos los electrodos fabricados.



Figura 3.29. Proceso de fabricación del electrodo de hierro no aleado cuyos componentes se muestran en la imagen (a): 1-Barra de Fe 99.95 %; 2-Conector eléctrico; 3-Cable de cobre; 4-Tornillo acero inoxidable; 5-Casquillo roscado de acero inoxidable; y 6-Tubo metacrilato. El resto de imágenes muestran: la barra metálica con el terminal roscado acoplado (b); el electrodo encapsulado en tubo de metacrilato (c); llenado con resina epoxi (d); aspecto del electrodo tras curado en estufa (e); retirada de la resina sobrante hasta alcanzar el extremo de la barra de hierro (f); superficie de trabajo del electrodo (g) y extremo opuesto donde se encuentra el terminal roscado (h).

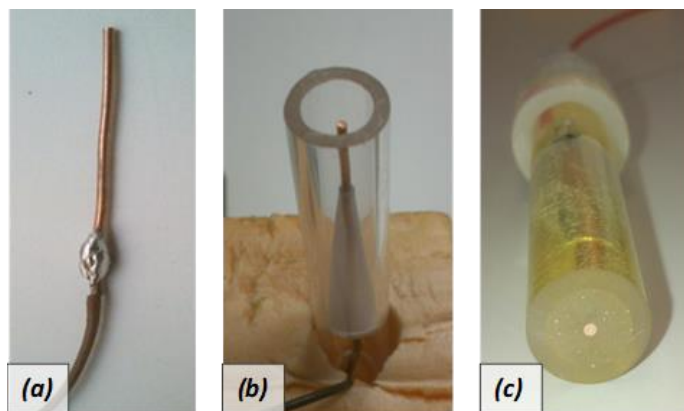


Figura 3.30. Procedimiento de fabricación del electrodo de cobre: unión del cable eléctrico al hilo de cobre por soldadura (a); encapsulado en tubo de metacrilato previo al llenado con resina epoxi (b); y aspecto final del electrodo (c).

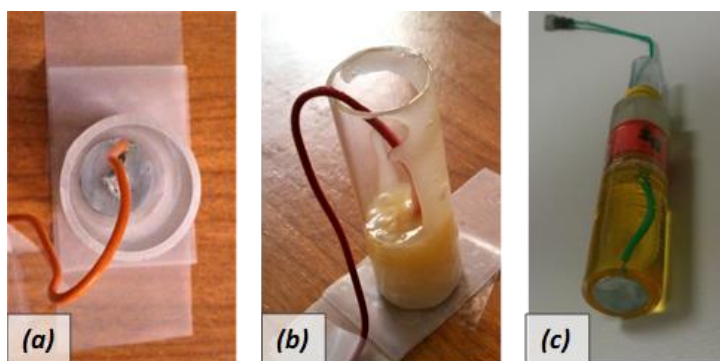


Figura 3.31. Procedimiento de fabricación del electrodo de zinc: unión del cable eléctrico al disco de zinc por soldadura (a); encapsulado en tubo de metacrilato y llenado con resina epoxi (b); y aspecto final del electrodo (c).

Justo antes de cada ensayo la superficie metálica de los electrodos fue pulida para eliminar los defectos superficiales y posibles impurezas. En primer lugar se realizó un pulido con papel de lija grueso y después se repitió el proceso con una lija de grano más fino, añadiendo en ambos casos agua destilada para facilitar el trabajo (ver Figura 3.33). Finalmente se realizó un lavado con acetona para eliminar los posibles restos de grasa.



Figura 3.32. Aspecto final de los distintos electrodos metálicos empleados en los estudios en disolución acuosa.

Los cuatro electrodos de trabajo (ET) a ensayar se ensamblaron en el soporte de PVC. A su alrededor se dispuso una pletina de acero inoxidable en forma de anillo como contraelectrodo (CE). En el centro del soporte se dispuso un orificio a través del cual insertar el electrodo de referencia (ER), en este caso un electrodo de calomelanos saturado. La Figura 3.34 recoge el esquema general de la celda de medida descrita. Como ejemplo en la Figura 3.33 se muestra el correspondiente ensamblaje de los electrodos de acero B500SD. Tras el conexionado del cableado de los equipos electrónicos, el sistema de electrodos era introducido en una celda de vidrio termostatada en la que se encontraba la disolución a estudiar a 25°C. Una vez sellada la celda, se borboteaba aire sintético (21 % O₂ + 79 % N₂) durante 10 minutos para asegurar que no se producía la carbonatación de la disolución durante el ensayo.

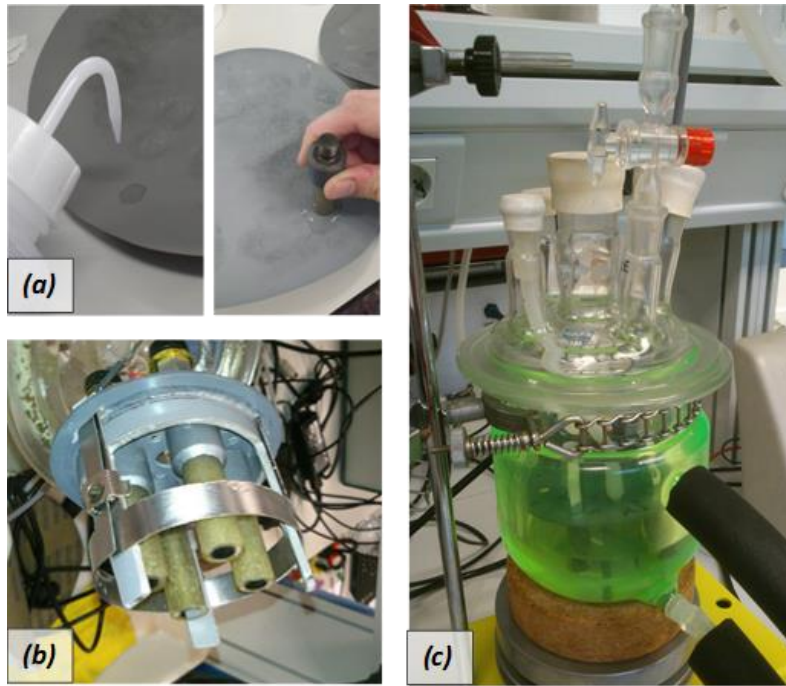


Figura 3.33. Procedimiento de ensamblaje de la celda de medida: pulido de la superficie metálica de los electrodos (a); montaje de los electrodos, junto al contraelectrodo, en el soporte específico (b); inmersión del montaje en la disolución termostatada a 25°C en celda de vidrio sellada (c).

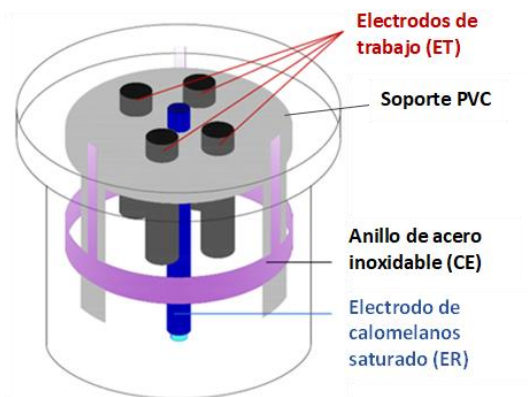


Figura 3.34. Esquema general de la celda de medida empleada para los ensayos con electrodos metálicos en disolución.

Para contrastar los resultados de velocidad de corrosión con el método gravimétrico se utilizaron 3 barras de acero B500SD de 6 mm de diámetro y 100 mm de longitud. En este caso no fueron encapsuladas para facilitar la determinación de la pérdida de masa por corrosión. La superficie efectiva sumergida en la disolución fue de 750 mm² por barra. En este caso el ensayo no se veía condicionado por las condiciones de temperatura y CO₂, por lo que no fue necesario termostatar la disolución ni borbotear aire sintético. La celda de medida estaba formada por las tres barras de acero como electrodo de trabajo (ET), una barra de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia (ER) de calomelanos saturado (ver Figura 3.35).

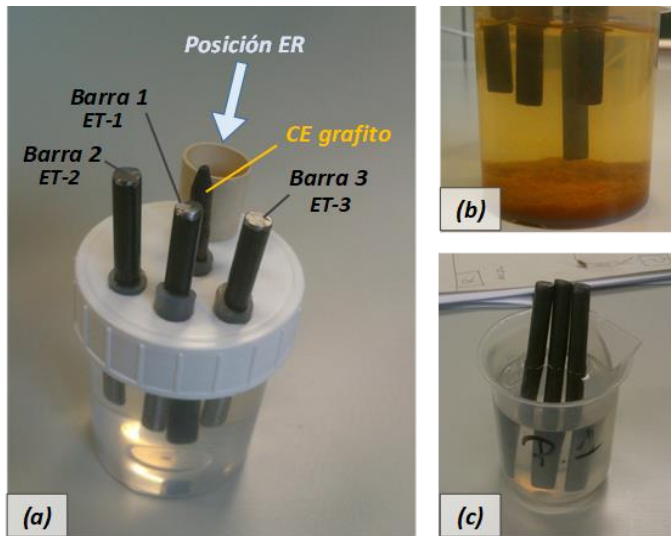


Figura 3.35. Celda de medida empleada para el ensayo de las barras de acero B500SD en disolución NaCl 0.5M (a); corrosión de las barras (b) y procedimiento de limpieza para determinar la pérdida de masa por el método gravimétrico (c).

3.4.1.2. Disoluciones

Los dos tipos de electrodos de acero y el electrodo de hierro han sido ensayados en presencia de cloruros (Cl⁻), sulfatos (SO₄⁻²), nitratos (NO₃⁻²) y carbonatos (CO₃⁻). Para ello se prepararon las respectivas disoluciones acuosas añadiendo las sales NaCl,

NaSO₄, NaNO₃ y CaCO₃ en concentración 0.1 molar a un volumen de 250 mL de agua destilada. Cada tipo de disolución fue estudiada a pH 7, 9, 11 y 13. Para ajustar el nivel de pH se utilizó la base Na(OH) y el ácido HNO₃. Los electrodos de zinc fueron estudiados en disolución NaOH a concentraciones 0.025, 0.05, 0.1 y 0.5 M, y en disolución NaCl 0.5 M. El cobre se ensayó únicamente en disolución HCl 1 M.

Por otro lado, se determinó la velocidad de corrosión de los electrodos de acero B500SD en disolución simulada de poro. En concreto se prepararon las disoluciones NaOH (0.9 M), pH 13.9; Ca(OH)₂ (saturada), pH 12.2; NaOH (0.002 M) + KOH (0.004 M), pH 11; NaHCO₃ (0.015 M) + NaCO₃ (0.005 M), pH 10 y NaHCO₃ (0.3 M) + NaCO₃ (0.1 M), pH 9. El objetivo era simular la evolución del pH del hormigón durante un proceso de carbonatación. Cada disolución fue estudiada sin cloruros y con cloruros en concentración 0.1 molar. Para acelerar la pérdida de masa de las barras de acero B500SD utilizadas en el estudio gravimétrico se preparó una disolución NaCl 0.5 M que simula el agua de mar.

En todos los casos donde fue necesario determinar el valor del pH se usó un pH-metro Crison GLP-22 y un electrodo de vidrio Crison ref.52-02.

3.4.1.3. Métodos de medida

Cuando los electrodos se sumergen en las respectivas disoluciones se observa una evolución en su potencial electroquímico. Por tanto, antes del ensayo se dejó transcurrir un periodo de 24 horas para conseguir la estabilización del potencial. El potencial de corrosión (E_{CORR}) fue registrado una vez que la deriva $\Delta V/\Delta t$ alcanzó un valor igual o inferior a 0.01 mV/s.

Para determinar la velocidad de corrosión de los distintos sistemas metal-disolución se aplicó el método ATE descrito y validado en los apartados 3.2 y 3.3 de este capítulo. Tanto el rango de potenciales aplicados (ΔV) como la duración del pulso (Δt) de la secuencia empleada se adaptó para optimizar la respuesta del tipo de sistema ensayado.

Para contrastar los resultados del método *ATE* se determinó la velocidad de corrosión mediante el método TE a partir de las curvas de polarización obtenidas por barrido lineal (descrito previamente en el punto 3.3.1). También se empleó el barrido de voltametría cíclica (CSV) de baja amplitud, ya descrito en la sección 2.5.1 del capítulo 2, para determinar el valor de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y obtener además de la resistencia a la polarización (R_p) a partir del método LPR.

Los ensayos electroquímicos descritos se realizaron en una jaula de Faraday y se emplearon los equipos electrónicos descritos previamente en el apartado 2.5.1 del capítulo 2.

3.4.2. Resultados y discusión

En todos los sistemas electroquímicos estudiados se usa el circuito equivalente mixto descrito y validado en el apartado 2.5 del capítulo 2 para el ajuste de las curvas experimentales obtenidas con la secuencia de pulsos del método *ATE*. La calidad de ajuste con este modelo teórico resultó adecuada en todos los casos, pues se obtuvieron valores de R^2 superiores a 0.97 y el coeficiente *MAPE* se situó por debajo del 10 %.

3.4.2.1. Acero en disolución de poro

A partir del análisis de la morfología de las curvas $\ln|i|$ -tiempo, resultantes de aplicar la secuencia de pulsos potencioestáticos del método *ATE*, se estableció el circuito equivalente mixto para el estudio de la respuesta de los electrodos de acero B500SD en disolución de poro (para más información de este tipo de análisis ver el punto 2.4.2.4 del capítulo 2). Como ejemplo en la Figura 3.36 se muestran las curvas $\ln|i|$ -tiempo y carga-tiempo de las disoluciones de poro correspondientes a pH 12.2, pH 10 y pH 10 + NaCl 0.1 M. Estos tres ejemplos han sido escogidos para representar tres niveles de corrosión distintos. Puede observarse un buen ajuste entre las curvas de carga calculadas y experimentales. De hecho, para todas las disoluciones se obtuvieron valores de R^2 superiores a 0.99 y el coeficiente *MAPE* fue inferior al 8 %.

La duración de los pulsos (Δt) que componen la secuencia fue adaptada al tipo de sistema electroquímico, en este caso 20 segundos para todas las disoluciones. Para el potencial aplicado (ΔV) se mantuvieron los valores empleados en los sistemas acero-hormigón; 70, 105 y 140 mV. La desviación entre las curvas intensidad-tiempo experimentales y ajustadas es mínima, ya que todos los casos el coeficiente *MAPE* obtenido es inferior al 4 % y el R^2 es superior a 0.98. A modo de ejemplo, en la Figura 3.37 se presentan los resultados correspondientes a las 3 disoluciones más representativas. Como puede observarse existe una buena correspondencia entre los puntos obtenidos para construir las rectas de Tafel por el método *ATE*

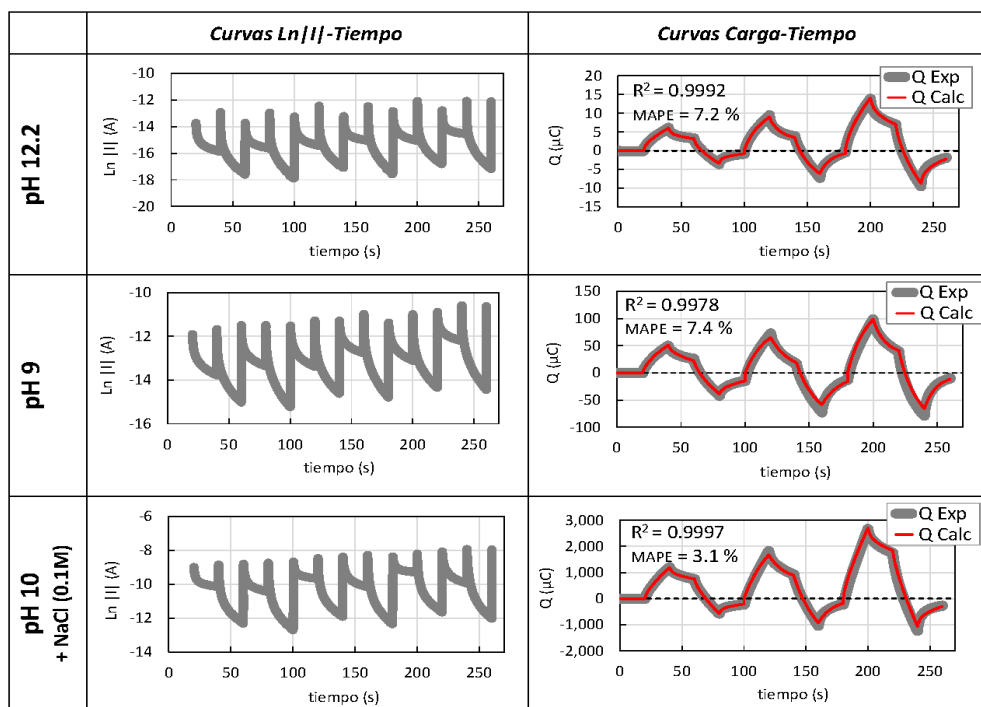


Figura 3.36. Curvas Ln|I|-tiempo y carga-tiempo, experimentales y ajustadas, correspondientes a los electrodos de acero B500SD en 3 de las disoluciones de poro empleadas, en concreto: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (saturada), pH 12.2; NaCO_3 (0.1 M), pH 9; y NaHCO_3 (0.015 M) + NaCO_3 (0.005 M) + NaCl (0.1 M), pH 10.

y las curvas de polarización empleadas por el método *TE*. Si bien es cierto que de las pendientes de Tafel, la que mejor correlación presenta por ambos métodos a lo largo de todo el set de disoluciones estudiadas es la catódica, b_c (ver Figura 3.38).

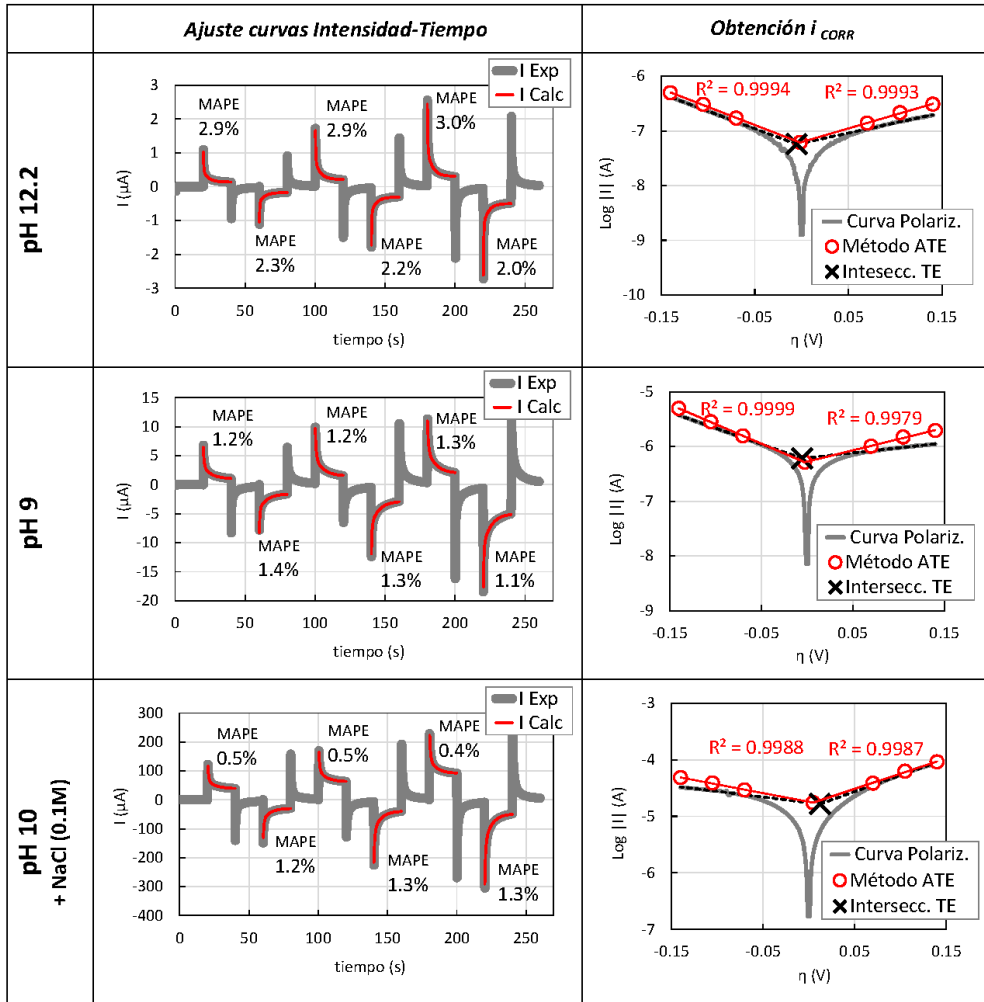


Figura 3.37. A la izquierda se muestra el ajuste de las curvas intensidad-tiempo correspondientes a electrodos de acero B500SD en las 3 disoluciones de poro más representativas: pH 12.2, pH 9 y pH 10 + NaCl (0.1 M). Los gráficos de la derecha muestran el procedimiento de cálculo de i_{CORR} por los métodos *TE* (color negro) y *ATE* (color rojo) para cada una de las disoluciones.

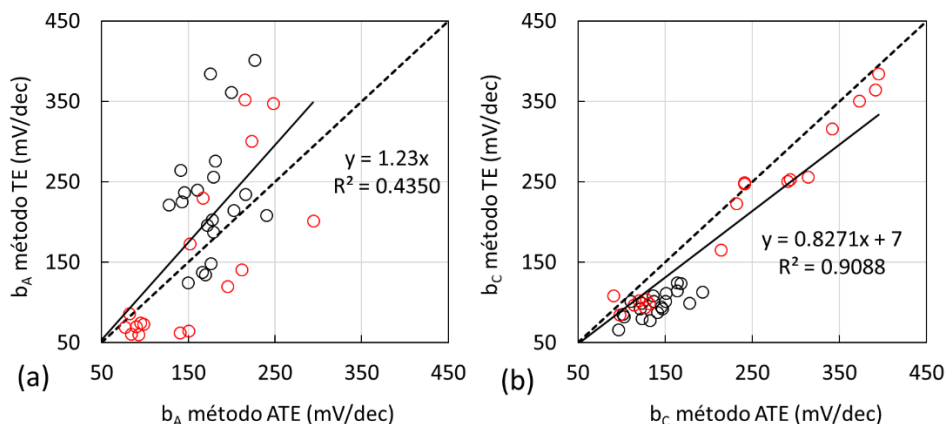


Figura 3.38. Regresión de las pendientes de Tafel b_A (a) y b_c (b) obtenidas por los métodos *TE* y *ATE*.

El valor de la intensidad de corrosión (i_{CORR}) medida con los métodos *LPR*, *TE* y *ATE* se compara en la Figura 3.39. El coeficiente R^2 obtenido en la regresión *ATE-TE* es de 0.9979, ligeramente superior al de la regresión *LPR-TE* (0.9829). Analizando el valor de la pendiente de la recta de regresión se observa que el método *LPR* tiende a infravalorar el valor de i_{CORR} en aproximadamente un 8 % respecto a la técnica de referencia *TE*. En el caso del método *ATE* esta desviación se sitúa por debajo del 1% hacia valores más elevados.

En la Figura 3.40 se compara el valor de los parámetros R_p y C_{dl} obtenidos por el método *ATE* frente a las técnicas de referencia *LPR* y *CSV* respectivamente. Como se observa el ajuste es bueno, pues el R^2 es de 0.9739 y 0.9835 para ambos parámetros. Los valores de C_{dl} son ligeramente más bajos con el método *ATE*, mientras que para R_p se da el caso contrario. En ambos casos la desviación entre los métodos es inferior al 20 %.

La Figura 3.41 recoge los resultados de los parámetros de corrosión más relevantes obtenidos mediante el método *ATE* para las distintas disoluciones de poro estudiadas. En este caso no se representa el valor de la pendiente de Tafel catódica, b_c , ni el del coeficiente asociado B , pues no fue posible establecer una relación clara

entre estos parámetros y las variables electroquímicas del sistema (pH y concentración de cloruros).

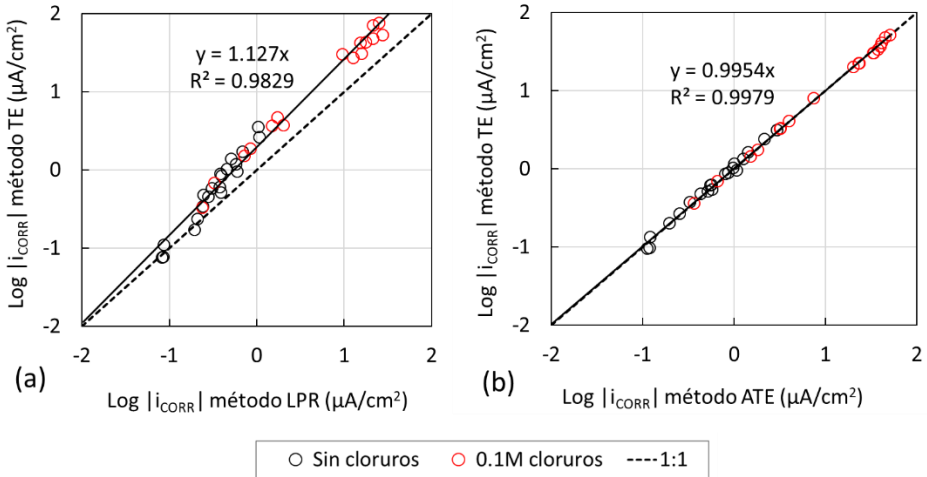


Figura 3.39. Regresión del valor de i_{CORR} obtenido por los métodos *LPR-TE* (a) y los métodos *ATE-TE* (b).

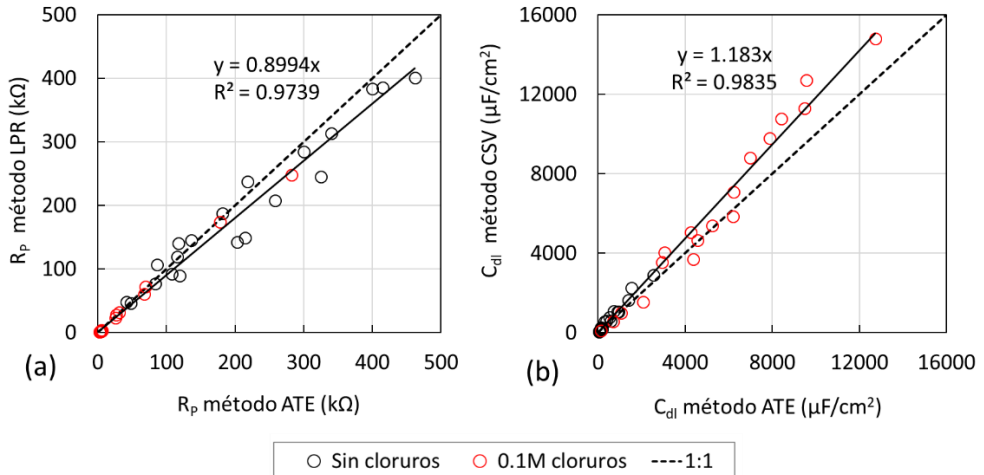


Figura 3.40. Regresión del valor de R_p (a) y C_{dl} (b) obtenidos por los métodos *ATE-LPR* y *ATE-CSV* respectivamente.

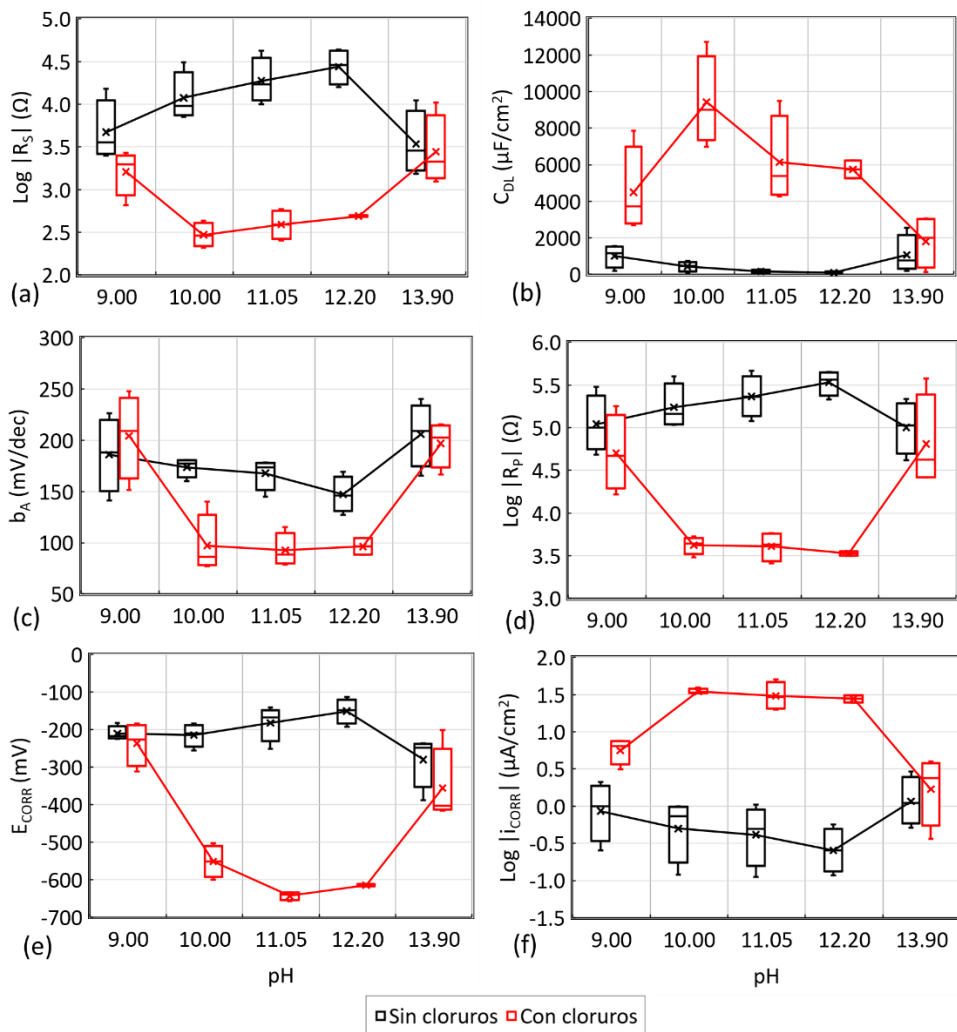


Figura 3.41. Resultados de los parámetros R_s (a), C_{dl} (b), b_a (c), R_p (d), E_{CORR} (e) e i_{CORR} (f) correspondientes a los cuatro electrodos de acero B500SD en disolución de poro a distintos niveles de pH, con y sin cloruros.

En las disoluciones exentas de cloruros se observa un descenso en el valor de i_{CORR} a medida que el pH es más básico. Este fenómeno se asocia con la estabilidad de la capa pasiva de óxido que protege el metal de la corrosión. Entre pH 12 y 13 el acero

se sitúa en la zona de pasividad del correspondiente diagrama de Pourbaix, donde la capa pasiva es estable (ver Figura 3.42). Cuando el valor del pH desciende por debajo de 9.5, la capa protectora comienza a disolverse, iniciándose así la corrosión del metal.

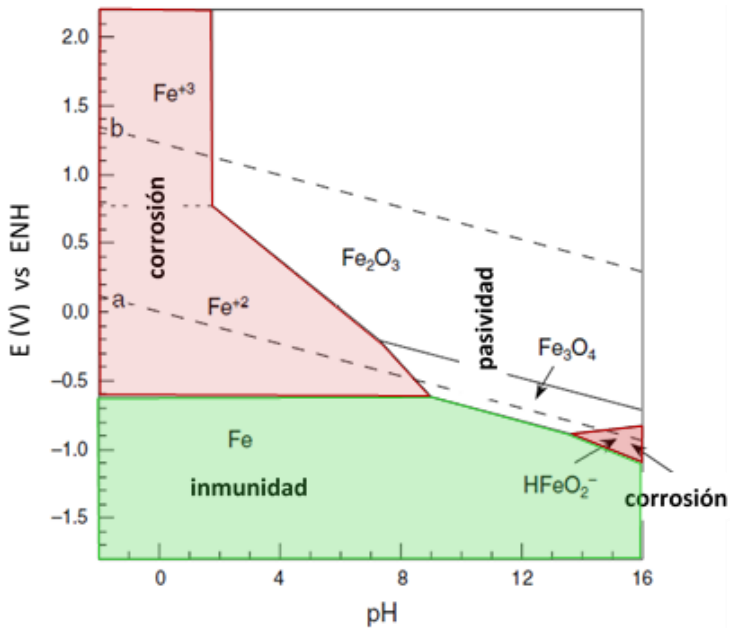


Figura 3.42. Diagrama de Pourbaix del sistema *hierro (Fe) - agua (H₂O)* a 25°C.

Cuando el pH se encuentra próximo a 14, se observa un incremento en i_{CORR} , situándose al mismo nivel que a pH 9. Esta situación, aparentemente anómala, de nuevo se explica a través del diagrama de Pourbaix (ver Figura 3.42). Como se puede observar a partir de pH 13.5 la fase del hierro termodinámicamente más estable es el anión $HFeO_2^-$. Este complejo es soluble en medio alcalino, quedando así el acero desprotegido y desencadenándose la corrosión. De hecho, el potencial de corrosión (E_{CORR}) alcanza su valor más negativo también a pH alcalino. La tendencia general de los parámetros R_S y C_{dl} es muy similar a la observada para i_{CORR} , pues son parámetros relacionados. A pH 14 disminuye R_S por la formación de

ferritos y ferratos, Fe^{+2} y Fe^{+3} , que al ser solubles pasan a la disolución e incrementan su conductividad eléctrica.

En el rango de pH 10-12, en presencia de cloruros i_{CORR} y C_{dl} son entre 40 y 70 veces superiores respecto a las disoluciones sin cloruros. Similar tendencia, pero a la inversa se da para el parámetro R_p . Esto se debe a que en presencia de cloruros se produce un proceso autocatalítico que potencia considerablemente la corrosión del acero (para más información del proceso ver apartado 1.2.2.5 del capítulo 1). Además, los complejos cloruro ferroso FeCl_2 y cloruro férrico FeCl_3 formados son muy solubles, por lo que pasan directamente a la disolución provocando una disminución importante de la resistencia eléctrica R_s . Igualmente, el valor de la b_a es más bajo para el rango de disoluciones con cloruros con mayor nivel de corrosión (pH 10-12). Este parámetro no es más que la pendiente ($\Delta\eta/\Delta I$) de la recta de Tafel anódica y, como es conocido, su valor es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del sistema.¹¹

A pH 9 y 14 las diferencias respecto a las disoluciones sin cloruros no son tan marcadas. A pH 9 este comportamiento se atribuye a la formación de una serie de compuestos de carácter sólido, como hidróxido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$; hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$; óxido ferroso FeO ; y óxido férrico Fe_2O_3 entre otros, que protegen la superficie de la armadura frente la corrosión. A pH 14 los cloruros compiten con los OH^- , como la concentración de OH^- es mayor que la de cloruros, estos son los que imponen la velocidad de corrosión del sistema.

3.4.2.2. Acero en agua de mar

En este estudio se evalúa la corrosión de electrodos de acero B500SD en una disolución con una concentración 0.5 molar de NaCl para simular la agresividad del agua de mar. Dado que el resto de parámetros y métodos ya han sido contrastados para sistemas electroquímicos muy similares en apartados anteriores, aquí únicamente se muestra la pérdida de masa asociada por corrosión obtenida por el método gravimétrico y por el método ATE. Estos ensayos fueron implementados sobre las barras de acero de forma periódica durante 12 meses. Para determinar la

pérdida de masa real mediante el método gravimétrico se aplicó el procedimiento de limpieza descrito en el punto 3.3.2.2 de este capítulo. A partir del valor de i_{CORR} registrado por el método ATE se ha calculado la correspondiente pérdida de masa teórica (ver ecuación 1.43 del capítulo 1). La duración de pulsos (Δt) de la secuencia del método ATE fue en este caso de 20 segundos y el valor del potencial aplicado (ΔV) fue el mismo que para los sistemas acero-hormigón.

El valor de i_{CORR} durante el periodo se situó en torno a $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ mientras que C_{dl} fue de aproximadamente $12000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. En la Figura 3.43 se comparan los valores de pérdida de masa (Δm) obtenidos por ambos métodos. El coeficiente R^2 de la regresión es de 0.9871, por lo que se deduce una buena correlación entre los métodos. Por otro lado, el valor de la pendiente de la recta ajustada indica una sobreestimación de la pérdida de masa por parte del método ATE inferior al 14 %.

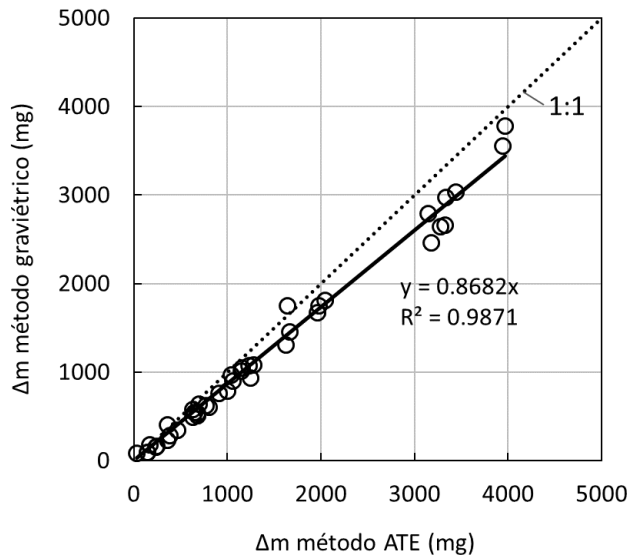


Figura 3.43. Regresión entre la pérdida de masa por corrosión (Δm) obtenida por el método gravimétrico y el método ATE de distintas barras de acero B500SD inmersas en disolución NaCl 0.5M (agua de mar).

3.4.2.3. Otros sistemas

En este apartado se presentan los resultados de los distintos sistemas electroquímicos en disolución estudiados mediante el método *ATE*. El potencial aplicado (ΔV) en la secuencia de pulsos del método se mantuvo en todos los casos en 70, 105 y 140 mV, excepto en los ensayos con electrodos de zinc en las disoluciones NaOH 0.5M y NaCl 0.5M. En ambos casos se observó que la curva de polarización presentaba más de un tramo recto o simplemente este aparecía en otro rango de potenciales (ver Figura 3.44). Para el caso de las disoluciones NaCl únicamente se modificó el valor de ΔV en los pulsos anódicos (+ ΔV) a 10, 25 y 50 mV. Para las disoluciones NaOH se fijó ΔV en 30, 50 y 70 mV para los pulsos anódicos (+ ΔV) y en 20, 35 y 50 mV para los pulsos catódicos (- ΔV).

Por otro lado, la duración de pulso (Δt) se mantuvo en 20 segundos para los ensayos con los electrodos de acero B500SD y S275JR en presencia de distintos iones. Para el electrodo de hierro no aleado y cobre Δt fue incrementado a 50 y 200 segundos respectivamente en todas las disoluciones estudiadas. Con el zinc se utilizó un Δt de 6 y 30 segundos para las disoluciones NaCl y NaOH, respectivamente. De hecho, se observó que si en NaCl el pulso anódico de 50 mV se aplicaba durante más de 6 segundos la intensidad de corriente registrada dejaba de ser constante y comenzaba a incrementarse (ver Figura 3.45). Este fenómeno se atribuye a la aparición de nuevos procesos de oxidación en la interfase metal-disolución durante la aplicación del escalón de potencial.

En la Figura 3.46 se compara el valor de i_{CORR} obtenido por los métodos *LPR*, *TE* y *ATE* para los electrodos de acero, B500SD y S275JR, y de hierro no aleado en las distintas disoluciones estudiadas. Para incluir los datos de los electrodos de zinc y cobre la regresión debe realizarse tomando el logaritmo de i_{CORR} (ver Figura 3.47). De no ser así los datos del resto de electrodos (acero y hierro) quedarían agrupados cerca de la ordenada en el origen de la recta de regresión. En ambos casos se observa un buen ajuste entre los distintos métodos, resultando el coeficiente R^2 ligeramente superior en la regresión *ATE-TE* (≈ 0.97) respecto a *LPR-TE* (≈ 0.95 - 0.96). Por otro lado, se observa que la tendencia del método *LPR* es a infravalorar

i_{CORR} respecto a la técnica de referencia *TE* en un 6-9 %. Sin embargo, la desviación del método *ATE* respecto a *TE* es menor al 3 %, resultado realmente bajo teniendo en cuenta la heterogeneidad de sistemas estudiados.

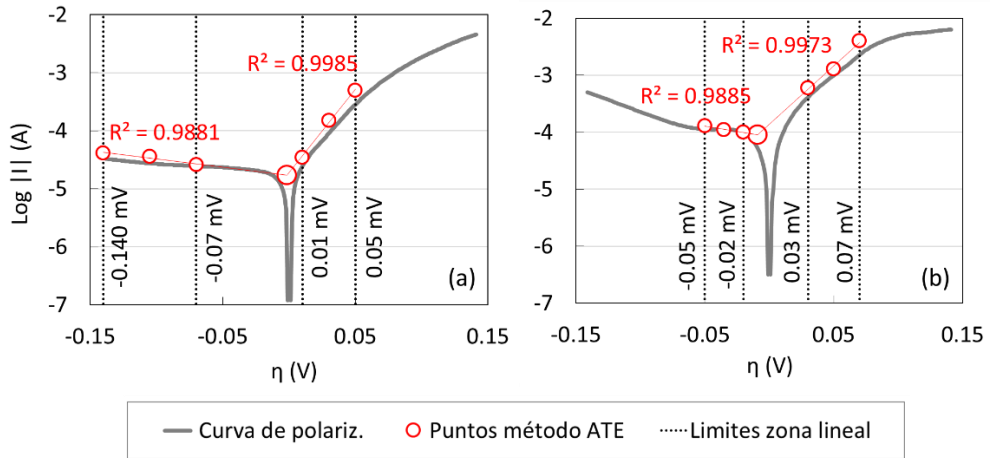


Figura 3.44. Curvas de polarización obtenidas para uno de los electrodos de zinc en disolución NaCl 0.5M (a) y NaOH 0.5M (b). Sobre ellas se representan los correspondientes puntos obtenidos por el método *ATE* (en color rojo) para la obtención de i_{CORR} .

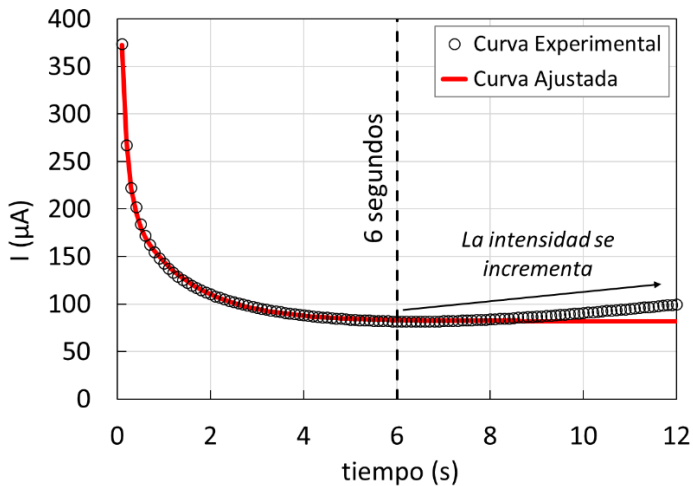


Figura 3.45. Ajuste de la curva intensidad-tiempo experimental obtenida al aplicar un pulso de $\Delta V +50$ mV sobre un electrodo de zinc en disolución NaCl 0.5M.

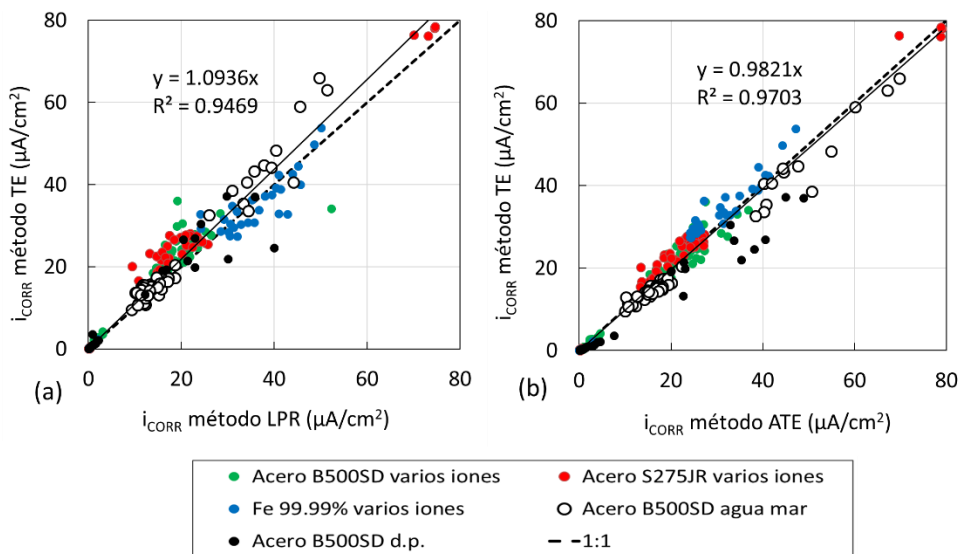


Figura 3.46. Regresión del valor de i_{CORR} obtenido por los métodos *LPR-TE* (a) y los métodos *ATE-TE* (b) para los electrodos de acero, B500SD y S275JR, y de hierro no aleado en las distintas disoluciones estudiadas.

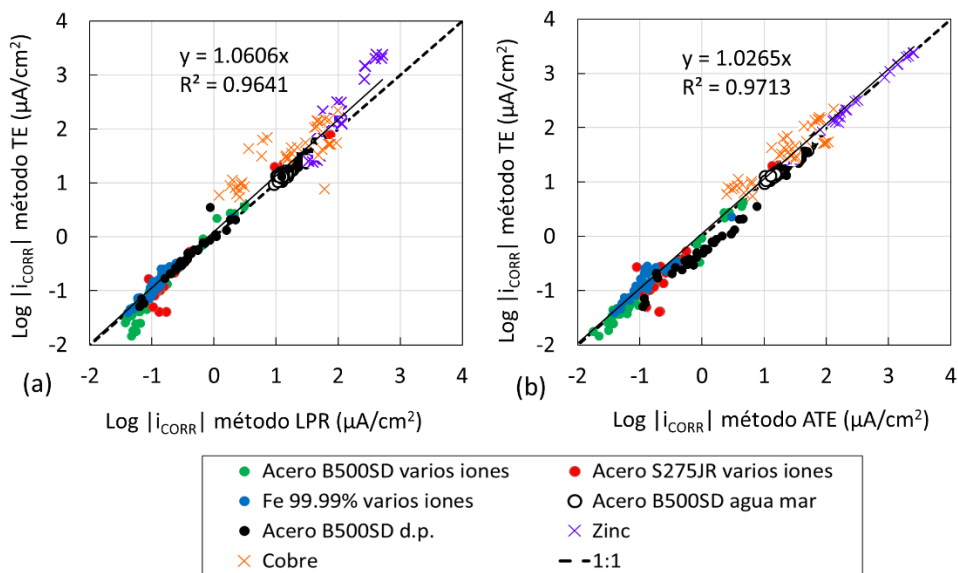


Figura 3.47. Regresión del valor de i_{CORR} obtenido por los métodos *LPR-TE* (a) y los métodos *ATE-TE* (b) para los distintos sistemas electroquímicos estudiados.

En la Figura 3.48 se compara el valor de los parámetros R_p y C_{dl} obtenido por el método *ATE* frente a las técnicas de referencia *LPR* y *CSV* respectivamente. En estos gráficos se incluyen los resultados de todos los sistemas electroquímicos estudiados en este apartado. Por este motivo la representación se realiza en escala logarítmica. Para ambos parámetros la correlación es elevada y la desviación entre los métodos inferior al 1 %.

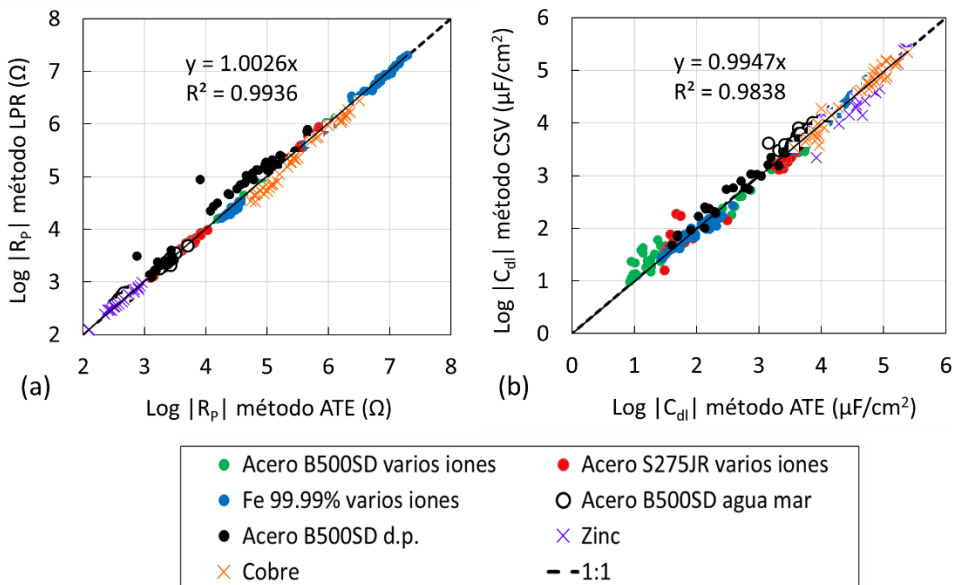


Figura 3.48. Regresión del valor de R_p (a) y C_{dl} (b) obtenidos por los métodos *ATE-LPR* y *ATE-CSV* respectivamente.

3.4.3. Conclusiones

Los resultados obtenidos con el método *ATE* en varios sistemas electroquímicos de diversa naturaleza confirman la validez del circuito equivalente asociado a un proceso mixto (Farádico + No-Farádico) para el ajuste de las curvas intensidad-tiempo resultantes de aplicar la secuencia de pulsos diseñada en el apartado 3.3 de este capítulo.

La duración de pulso y el potencial aplicado en este tipo de secuencia debe adaptarse según el tipo de sistema estudiado. Para los distintos estudios realizados con electrodos de acero al carbono se emplearon 20 segundos por pulso. En el caso del hierro no aleado en disolución a diferente pH y distintos iones se utilizó una duración de 50 segundos. Los casos más extremos fueron el del cobre en HCl y el del zinc en NaCl con tiempos de 200 y 6 segundos, respectivamente. En los estudios con zinc además fue necesario reducir el potencial aplicado, ya que los tramos lineales de la curva de polarización se mostraron más próximos al potencial de corrosión.

En general, la tendencia del método *ATE* en los estudios en disolución con acero al carbono es a sobreestimar la velocidad de corrosión respecto a las técnicas de referencia. En cualquier caso, tal desviación se sitúa en el peor de los casos por debajo del 14 %, valor bastante aceptable teniendo en cuenta la variedad de sistemas estudiados. Aun realizando una comparación conjunta de todos los resultados obtenidos en los numerosos y variados sistemas electroquímicos estudiados el método *ATE* mantiene una buena exactitud a la hora de determinar la velocidad de corrosión. El resto de parámetros de corrosión, como la capacidad de la doble capa y la resistencia a la polarización, se obtienen también con una fiabilidad muy aceptable.

En comparación con el método de la Resistencia a la Polarización Lineal se observó que, en general, los resultados del método *ATE* están más próximos a los del método de Extrapolación de Tafel. Por tanto, el método *ATE* puede aplicarse con fiabilidad para estudiar la corrosión en sistemas metal-disolución.

3.5. CONCLUSIÓN DEL CAPÍTULO

1. La ventaja del método *ATE* es su rapidez para construir las rectas de Tafel, anódica y catódica, de cuya intersección se obtiene la densidad de corrosión (i_{CORR}). Esto se consigue aplicando una adaptación de la secuencia de pulsos potencioestáticos presentada en el punto 2.3 del capítulo 2. Se ha comprobado que

la configuración más eficiente es aquella que parte del potencial de corrosión (E_{CORR}) y alterna pulsos de excitación anódica y catódica intercalando entre ellos escalones de retorno a E_{CORR} . Los resultados de carga acumulada indicaron que con este diseño la perturbación de la muestra es mínima.

2. En todos los casos se ha comprobado que el circuito equivalente que mejor ajuste presenta a los datos experimentales es el de tipo mixto previamente validado en el punto 2.5 del capítulo 2. Como se ha demostrado, el uso de este modelo, además de obtener i_{CORR} , permite obtener el resto de parámetros de corrosión de forma fiable tanto en disolución como en hormigón. Entre los más destacables se encuentran la resistencia eléctrica, la resistencia a la polarización, la capacidad de la doble capa y las pendientes de Tafel.

3. A lo largo de este capítulo se ha llegado a la conclusión de que el diseño de la secuencia viene marcado por el tipo de sistema electroquímico estudiado. Para determinar la amplitud de los escalones resulta conveniente realizar un análisis previo de la morfología de las curvas de polarización de sistema a estudiar. Para la mayoría de sistemas electroquímicos las rectas de Tafel pueden ser trazadas con suficiente precisión empleando pulsos de 70, 105 y 140 mV para la recta anódica y -70, -105 y -140 mV para la recta catódica.

4. Por otro lado, la duración de pulso debe ser lo más corta posible para acortar el tiempo de ensayo, pero sin perder fiabilidad a la hora de determinar los parámetros de corrosión. Para los estudios con armaduras embebidas en hormigón la duración de pulso óptima fue de 50 segundos tanto en las muestras activas como pasivas. En los estudios en disolución la duración se mantiene para el caso del hierro no aleado y puede reducirse a 20 segundos para el acero al carbono. Para otros metales se ha observado una variación de la duración en función de la disolución estudiada.

5. Respecto a los métodos de referencia, la tendencia del método del método *ATE* es a sobreestimar ligeramente la velocidad de corrosión. Esta desviación se sitúa en torno al 3 % respecto al método de Extrapolación de Tafel y por debajo del 14 %

respecto al método gravimétrico. En general, los resultados obtenidos para los distintos sistemas estudiados indican que el método *ATE* presenta una mayor exactitud que el método de la Resistencia a la Polarización Lineal, técnica utilizada por la mayoría de sistemas de medida de corrosión en estructuras de hormigón.

6. Por tanto, se ha diseñado y validado un nuevo método para estudiar los procesos de corrosión que integra la exactitud y precisión de los métodos de laboratorio, y la rapidez y versatilidad de los métodos aplicados para medidas de campo.

7. Como pudo comprobarse, la incorporación de herramientas quimiométricas permite optimizar la capacidad del método *ATE* para diagnosticar el tipo de patología que afecta a la durabilidad de las armaduras.

**CAPÍTULO 4: SISTEMA SENSOR PARA MONITORIZAR LA
CORROSIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN
ARMADO**

4.1. INTRODUCCIÓN

La inspección visual y la evaluación de estructuras suele realizarse cuando se manifiestan los primeros síntomas de deterioro, por lo tanto, cuando el daño ya está avanzado¹. En estos casos resulta de especial interés el uso de sistemas portátiles bien para la medida del potencial de corrosión (E_{CORR}) de las armaduras, o bien para determinar su velocidad de corrosión (V_{CORR})². Con este tipo de sistemas es necesario establecer contacto eléctrico con las armaduras cerca de la zona a evaluar, para lo cual deben realizarse catas puntuales. En edificios residenciales, administrativos, docentes, etc. es complejo coordinar los trabajos de apertura y cierre de catas, generando interferencias con la actividad principal desarrollada.

Instrumentos como el Galvapulse® y el Gecor® son habitualmente empleados para medidas de campo (ver punto 1.3.3.1 del capítulo 1). En estos sistemas la densidad de corrosión (i_{CORR}) se estima a partir de la resistencia a la polarización (R_p) obtenida mediante la técnica del pulso galvanostático³. La principal dificultad de estos sistemas versa en acotar el tramo de armadura a ensayar. Pese a que los sistemas de anillo de guarda para confinar la señal han supuesto un gran avance, algunos estudios experimentales señalan ciertas limitaciones para este tipo de equipos.^{3,4,5}

¹ I. Griffin and J. Tate, *Conserving our wartime heritage: A reinforced concrete air raid shelter in East Lothian, Scotland*, *J. Archit. Conserv.*, 2012, vol. 18, no. 1, pp. 81–100.

² L. Bertolini, M. Carsana and E. Redaelli, *Conservation of historical reinforced concrete structures damaged by carbonation induced corrosion by means of electrochemical realkalisation*, *J. Cult. Herit.*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 376–385.

³ C. Andrade, I. Martinez, C. Alonso and J. Fullea, *New Advanced Electrochemical Techniques for On Site Measurements of Reinforcement Corrosion*. *Materiales de Construcción*, 2001, vol. 51, pp. 263–264.

⁴ B. Elsener, O. Klinhoffer, T. Frolund, E. Rislund, Y. Schiegg and H. Bohni, *Assessment of reinforcement corrosion by means of galvanostatic pulse technique*, *International Conference on Repair of Concrete Structures. From theory to practice in a Marine Environment*. Svolvær. Norway 20–30 may 1997. Edited by A. Blankvoll, Norwegian Public Road Administration, pp. 391–400.

⁵ E. Marie-Victoire, V. Bouteiller, J-L. Garciaz, J-F. Cherrier, J. Dauthuille, F. Marzin and J. Schneider, *On-site instantaneous corrosion rate measurements on a historical building*, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, 2012, vol. 16, no. 3–4, pp. 505–523.

Desde hace décadas existe un gran interés por el uso de sensores embebidos para monitorizar el estado de las estructuras de hormigón armado. El principal atractivo es su capacidad para detectar la aparición de procesos de corrosión antes de que la estructura alcance niveles de deterioro que afecten a su durabilidad. Esto se traduce en una mejora en seguridad estructural y un ahorro en inspección y mantenimiento. Al igual que los sistemas portátiles, la mayoría de los sensores de corrosión desarrollados se basan en el método de la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) para determinar la velocidad de corrosión de las armaduras (revisión completa en el punto 1.3.3.2 del capítulo 1)^{6,7}. Para aplicar las correspondientes técnicas de polarización emplean la conocida configuración de celda a 3 electrodos⁸. En ella como electrodo de trabajo (ET) se emplea una o varias barras de acero al carbono de área conocida embebidas cerca de las armaduras en la zona de recubrimiento. Como contraelectrodo (CE) es habitual utilizar barras de acero inoxidable y como electrodo de referencia (ER) alguno de los distintos sensores de tipo metal/metal-óxido (MMO) disponibles.^{6,9}

Recientemente se han desarrollado sistemas multisensor capaces de registrar parámetros adicionales como temperatura, resistividad, presencia de iones agresivos y disponibilidad de oxígeno¹⁰. Algunos de estos sistemas permiten monitorizar de forma simultánea los procesos de corrosión en distintas zonas de la

⁶ C. Xu, Z. Li and W. Jin, A New Corrosion Sensor to Determine the Start and Development of Embedded Rebar Corrosion Process at Coastal Concrete, *Sensors*, 2013, 13, pp. 13258-13275.

⁷ D.W. Brown, R.J. Connolly, D. R. Darr and B. Laskowski, Linear Polarization Resistance Sensor Using the Structure as a Working Electrode, *PHM Soc.*, 2014, pp. 1–7.

⁸ W.J. McCarter and Ø. Vennesland, Sensor systems for use in reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 351–358.

⁹ A. Poursaee, Corrosion measurement and evaluation techniques of steel in concrete structures, no. 2009. Elsevier Ltd, 2016.

¹⁰ G.S. Duffó and S.B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2009, vol. 23, no. 8, pp. 2746–2751.

estructura, incluso en zonas no accesibles¹¹. Distintos prototipos ya han sido implementados en puentes¹², presas hidráulicas y contenedores de residuos¹³.

Tecnologías más avanzadas, como la fibra óptica^{14,15,16} y los capacitores¹⁷, también se han utilizado para el desarrollo de sensores de corrosión. La medida de estos sistemas se basa en correlaciones indirectas entre la señal registrada y la corrosión de la armadura, obteniendo como resultado valores de corrosión estimados.

Los últimos avances llevados a cabo consisten en la implementación de sistemas inteligentes inalámbricos para gestionar la amplia información recogida por las redes de sensores embebidos, sin que los técnicos visiten el edificio^{18,19}. Esta es la

¹¹ J.E. Ramón, J.M. Gandía-Romero, M. Valcuende and R. Bataller, Integrated Sensor Network for Monitoring Steel Corrosion in Concrete Structures, *Vitruvio*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 64–79.

¹² I. Martínez and C. Andrade, Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, 2009, vol. 31, no. 8, pp. 545–554.

¹³ G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz and D. R. Vazquez, Evaluation of the Corrosion of a Reinforced Concrete Designed for the Construction of an Intermediate-Level Radioactive Waste Disposal Facility, *Procedia Mater. Sci.*, 2012, vol. 1, pp. 215–221.

¹⁴ C.K.Y. Leung, K.T. Wan and L. Chen, A Novel Optical Fiber Sensor for Steel Corrosion in Concrete Structures, *Sensors* 2008, vol. 8, pp. 1960-1976.

¹⁵ X. Zhao, P. Gong, G. Qiao, J. Lu, X. Lu and J. Ou, Brillouin Corrosion Expansion Sensors for Steel Reinforced Concrete Structures Using a Fiber Optic Coil Winding Method. *Sensors*, 2011, vol. 11, pp. 10798-10819.

¹⁶ J. Gao, J. Wu, J. Li and X. Zhao, Monitoring of corrosion in reinforced concrete structure using Bragg grating sensing. *NDT&E International*, 2011, vol. 44, pp. 202–205.

¹⁷ S.F.A. Rahman, M. Ismail, N.M.D. Noor and H. Bakhtiar, Embedded Capacitor Sensor for Monitoring Corrosion of Reinforcement in Concrete, *Journal of Engineering Science and Technology*, 2012, vol. 7, nº 2, pp. 209–218.

¹⁸ Nrc-cnrc.gc.ca. (2018). Smart concrete: A step forward towards smart cities - National Research Council Canada. [online] Available at: https://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/irap/success/2017/giatec_concrete.html?pedisable=true [Accessed 12 Mar. 2018].

¹⁹ C.E. Chalioris, C.G. Karayannis, G.M. Angeli, N.A. Papadopoulos, M.J. Favvata and C.P. Proidakis, Applications of smart piezoelectric materials in a wireless admittance monitoring system (WiAMS) to Structures—Tests in RC elements. *Case Stud. Constr. Mater.* 2016, 5, pp. 1–18.

única forma viable de monitorizar en tiempo real y de forma simultánea distintas zonas de una o varias estructuras.

4.2. LIMITACIONES DE LOS SISTEMAS ACTUALES

Tras revisar los distintos sistemas de monitorización de estructuras (revisión completa en el apartado 1.3.2.2 del capítulo 1) se exponen las principales limitaciones observadas.

4.2.1. Métodos invasivos

Uno de los inconvenientes más evidentes son las catas necesarias para realizar medidas con los equipos de inspección portátiles. La implementación de sensores embebidos en la fase de construcción de las estructuras resuelve este problema permitiendo además conocer el área exacta de armadura ensayada.

4.2.2. Estado del sensor no representativo

Debe tenerse en cuenta que por lo general durante el proceso de ejecución de las estructuras la mayor parte de las armaduras quedan interconectadas. Por tanto, es fácil que existan dos o más tramos de armado que, por estar embebidos en zonas de la estructura con distintas propiedades físicoquímicas, presenten un potencial eléctrico diferente. Este fenómeno, conocido como macrocelda de corrosión, provoca un flujo de electrones desde la zona con potencial más negativo (ánodo) hacia la zona con potencial más positivo (cátodo). Como han demostrado algunos investigadores, en estos casos la densidad de corrosión en las áreas anódicas puede ser entre 2 y 5 veces mayor a la registrada si la barra se viese afectada únicamente por el entorno electroquímico local más inmediato.²⁰

²⁰ C. Andrade, P. Garcés and I. Martínez, Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2959–2964.

En los sistemas hasta ahora desarrollados la pieza de acero al carbono empleada como electrodo de trabajo permanece aislada del armado de la estructura. Por tanto, caso de producirse procesos de macrocelda, el sensor no participaría de ellos y la velocidad de corrosión registrada no sería representativa del estado real de las armaduras en la zona monitorizada. En estos casos, la velocidad de corrosión registrada por el sensor depende únicamente del entorno químico próximo, es decir del ambiente que lo rodea.

4.2.3. Electrodo de referencia

Otro aspecto relevante es conseguir un electrodo de referencia suficientemente robusto para ser embebido y que mantenga un potencial estable a largo plazo. Pese a que las referencias tipo metal/metal-óxido (MMO) son las que mayor estabilidad presentan a medio/largo plazo (Mn/MnO₂, Mn/MnO₃, NiFe₂O₄ y Ti/TiO₂ entre otros), su correcto funcionamiento a lo largo de la vida de una estructura no ha sido demostrado.

4.2.4. Viabilidad de implementación

Se ha observado que la complejidad de instrumentación es uno de los factores que más repercuten en la viabilidad para implementar exitosamente un sistema de monitorización. Un ejemplo de sistemas de difícil implementación son aquellos basados en técnicas como la espectroscopia de impedancia, el análisis de armónicos y el ruido electroquímico. La incorporación de tecnologías avanzadas, como la fibra óptica, los capacitores o los transpondedores, al campo de los sensores tampoco ha proporcionado grandes avances hasta ahora. Además de requerir una instrumentación muy precisa la durabilidad de sus componentes es en algunos casos muy limitada.

Otra importante limitación es el aspecto económico. Además de que el sistema sea fiable también debe ser económicamente viable. El uso de sistemas inalámbricos inteligentes para la monitorización supone un avance prometedor, sin embargo, la

mayoría de ellos aún se encuentra en fase de desarrollo, por lo que su implementación a un coste accesible supone un gran reto.

4.3. SISTEMA DE SENSORES PROPUESTO

El sistema de sensores que se presenta en este capítulo ha sido desarrollado a partir de tecnología relativamente sencilla y económicamente accesible para monitorizar la velocidad de corrosión de las armaduras en estructuras de hormigón. De su correspondiente designación en inglés, *Integrated Network Sensors for Smart Corrosion Monitoring*, se extrae el nombre *INESSCOM* que será utilizado en lo sucesivo para hacer referencia al sistema propuesto.

Durante el diseño del sistema *INESSCOM* han tratado de resolverse las principales limitaciones expuestas en el apartado 4.2 anterior. Las aplicaciones del sistema que se contemplan son:

- Nuevas construcciones: para el control de aquellas zonas de la estructura más expuestas a la corrosión causada por la incidencia de la humedad, CO₂ o cloruros, entre otros.
- Intervención en estructuras existentes: para el control de la efectividad de los trabajos de reparación.
- Investigación: en trabajos de laboratorio para estudiar el comportamiento de nuevos materiales sometidos a procesos de corrosión acelerada.

De todas estas aplicaciones, su implementación en grandes estructuras en forma de red resulta de especial interés. Este tipo de configuración permite el control simultáneo de distintas zonas de una estructura, que en lo sucesivo se denominarán puntos de control o *CP* (del inglés *Control Point*). Una ventaja adicional es la capacidad para monitorizar zonas sumergidas y/o enterradas, las cuales resultarían inaccesibles con los medios de inspección convencionales.

Como ejemplo, en la Figura 4.1 se muestra un esquema general de la implementación del sistema *INESSCOM* en un edificio. El control y adquisición de la información registrada por los sensores ubicados en los distintos CP se realiza desde un sistema electrónico central. Este módulo central debe estar accesible para permitir su inspección y mantenimiento. En cualquier caso, la instalación de un sistema de transmisión de datos inalámbrico permitiría el acceso remoto a los datos almacenados facilitando así la monitorización en tiempo real del estado de la estructura.

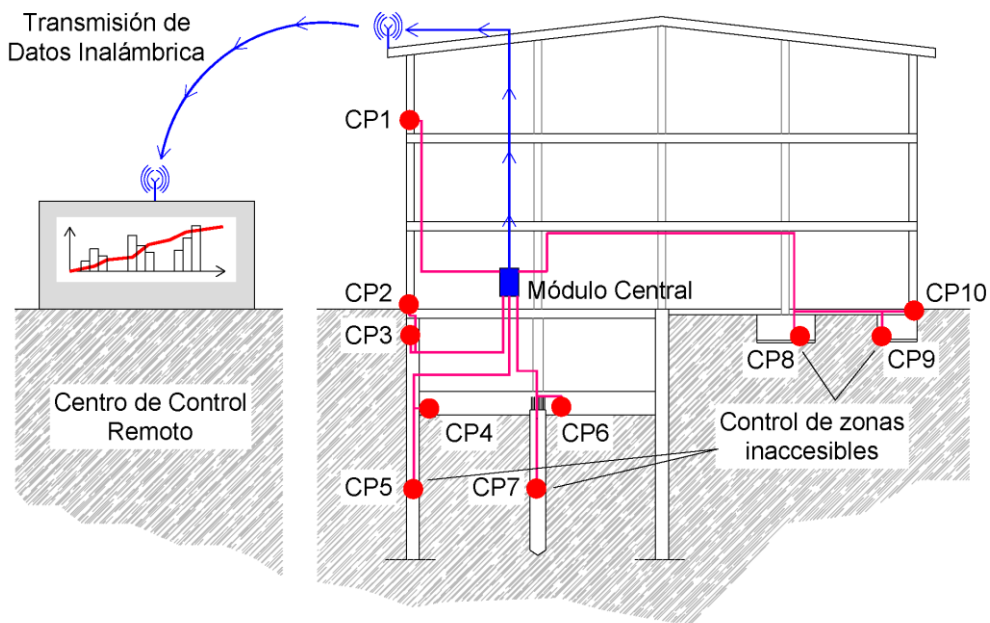


Figura 4.1. Esquema general de implementación del sistema *INESSCOM* para la monitorización de un edificio de hormigón armado.

Cada CP está compuesto por un sensor de corrosión que emplea el método *ATE* descrito en el capítulo 3 para determinar la velocidad de corrosión. El sistema permite agregar otros sensores adicionales para obtener información complementaria, como temperatura, resistividad, corrientes de macropar,

presencia de cloruros o pH del hormigón. Todos los sensores se incorporan a la estructura durante la fase de construcción previo al hormigonado. Destacar que el sistema propuesto, descrito con más detalle en los próximos apartados, ha sido objeto de una patente de invención internacional con referencia WO 2016/177929 A1²¹ y se ha publicado en una revista internacional de carácter divulgativo¹¹.

4.3.1. Diseño del sensor

La Figura 4.2 muestra un esquema simplificado donde aparecen los principales elementos que componen el sensor de corrosión, que son:

1. El elemento sensor que actúa como electrodo de trabajo (ET) durante las medidas electroquímicas. Este sensor cuenta con una robustez adecuada, está construido con material análogo al de las armaduras de la estructura y su superficie es conocida.
2. Armado de la estructura donde fijar el sensor. Actúa como contraelectrodo (CE) y referencia (ER) durante las medidas electroquímicas.
3. Soporte para fijar el sensor al armado de la estructura. El soporte debe fabricarse preferiblemente con materiales no conductores. Además, debe presentar una resistencia y geometría adecuadas para evitar que la posición del sensor se vea alterada durante el hormigonado.
4. Conductores eléctricos y conexión tanto de la armadura como del sensor. Esto permite conectar el sensor eléctricamente a la estructura o aislarlo cuando sea necesario, además de transportar la señal hasta una caja de conexiones externa.

²¹ M. Alcañiz, R. Bataller, J.M. Gandía-Romero, J.E. Ramón, J. Soto and M.O. Valcuende, "Sensor, red de sensores, método y programa informático para determinar la corrosión en una estructura de hormigón armado," International patent, Publication number: WO-2016177929-A1, Nov-2016.

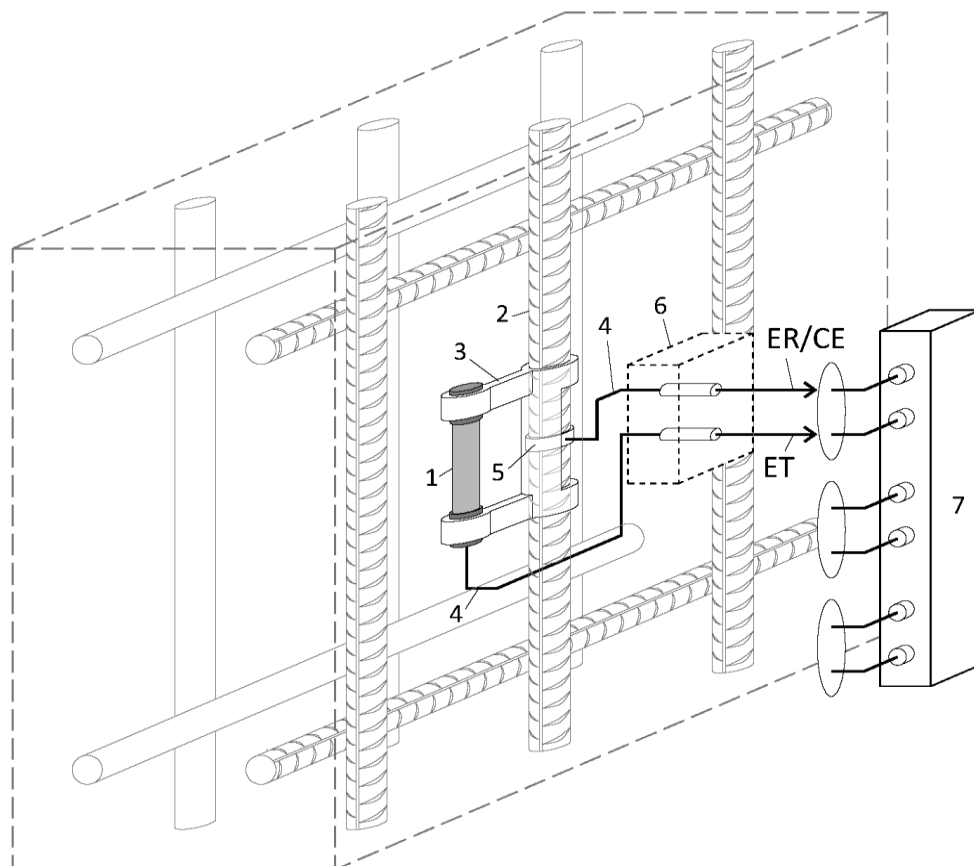


Figura 4.2. Esquema del sensor de corrosión embebido: 1-Elemento sensor, 2-Armadura, 3-Soporte, 4-Conductores eléctricos y conexiones, 5-Conexión a la armadura, 6-Caja de conexiones externa, 7-Sistema electrónico de control, adquisición y análisis de datos.

5. Conexión a la armadura de los elementos de conducción y conexionado. La conexión podría realizarse mediante una abrazadera metálica con cierre mecánico a presión o mediante atornillado con un material inerte construido por ejemplo de acero inoxidable aislado exteriormente, tornillería de nailon o polímeros de características similares o bridas de nailon. El soporte descrito anteriormente podría usarse para proteger la conexión frente a la humedad.

6. Conector externo colocado en una pequeña caja estanca instalada de forma superficial o embebida en la estructura y accesible para su manipulación. En este cuadro se conecta el equipo electrónico para obtener la lectura del sensor.
7. Sistema electrónico de control, adquisición y análisis de datos. Está compuesto por un microcontrolador capaz de coordinar la ejecución de la medida a través de un potenciómetro seleccionando los electrodos que corresponda en cada momento, generar la señal analógica a aplicar a los electrodos, procesar los datos de las medidas haciendo los cálculos que corresponda y almacenar los resultados. Normalmente el sistema gestiona los resultados de todos los CP de la estructura, por lo que debe estar ubicado en el módulo central de la red *INESSCOM*.

Como es evidente, todas las conexiones eléctricas y conductores deben protegerse mediante materiales aislantes para impedir su deterioro por corrosión como consecuencia del acceso de humedad y oxígeno. Por otro lado, la geometría del sensor y del soporte debe adaptarse al tipo de armado del CP a monitorizar (diámetro, disposición, separación entre barras). Para garantizar una medida fiable es conveniente instalar más de un elemento sensor en cada CP.

4.3.2. Principio operacional del sensor

En la Figura 4.3 se muestra un esquema del principio operacional del sistema sensor. Dicho diagrama recoge un ejemplo de instalación del sensor de corrosión en dos CP de una estructura de hormigón armado según la descripción del punto 4.3.1 anterior. Para el sensor se contemplan dos posibles estados:

- **Estado Normal**, cuando el sensor está conectado al tramo de armadura adyacente de la estructura. Dado que el sensor está fabricado con el mismo material que la armadura, este adquiere un potencial y densidad de corrosión similares, cuyo valor viene impuesto por las condiciones fisicoquímicas locales de la matriz de hormigón en que están embebidos (concentración de oxígeno, el pH, la humedad local, la presencia de aniones agresivos, la temperatura, etc.)

así como por la interacción con otras zonas de la estructura a través de procesos de macrocelda.

- **Estado de Detección**, donde el sensor está desconectado de la estructura. Esta situación es necesaria para implementar la técnica de medida sobre una superficie conocida, la del sensor. Dado que esta situación es temporal (el tiempo que dura la medida) el potencial y velocidad de corrosión registrados pueden extrapolarse para la región local de armado en la zona de control.

Caso de aparecer procesos de macropar en la estructura el sensor participará en ellos en igual medida que la región adyacente de la armadura mientras se encuentre conectado a ella. (ver Figura 4.3). De hecho, la primera medida a realizar es la de la intensidad corriente entre el sensor y la estructura (I_{MACRO}). Normalizando por el área del sensor se obtiene la densidad de macropar (i_{MACRO}). Esta operación puede llevarse a cabo fácilmente a través de un ZRA (del inglés *zero resistance amperemeter*).

Tras esta primera medida el sensor pasa al **estado de Detección** para implementar la técnica de medida. En este caso la celda electroquímica empleada está compuesta por solo 2 electrodos:

- El elemento sensor, que actúa como electrodo de trabajo (ET).
- La estructura de refuerzo embebida, que se emplea de forma simultánea como contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER).

Si la superficie del contraelectrodo (CE) no es lo suficientemente grande respecto a la del ET, se corre el riesgo de que este se polarice, es decir que su potencial de equilibrio se vea modificado en una cuantía de η_{CE} . Si se emplea una celda estándar de 3 electrodos esta situación no afecta a la medida, pues los electrodos de referencia (ER) habitualmente empleados son no-polarizables, lo que hace posible que el potencial aplicado (ΔV_{AP}) coincida con el valor del sobrepotencial finalmente aplicado al ET (η_{ET}). Tal situación se ha tratado de reflejar en el esquema de la Figura 4.4.a. Por el contrario, en una celda a 2 electrodos como la propuesta para el sensor de corrosión, el ER y el CE son un único elemento. En este caso, ΔV_{AP} es la suma de

η_{ET} y η_{CE} . Por tanto, si el CE se polariza el η_{ET} será menor al ΔV_{AP} aplicado. Esta situación se representa en la Figura 4.4.b.

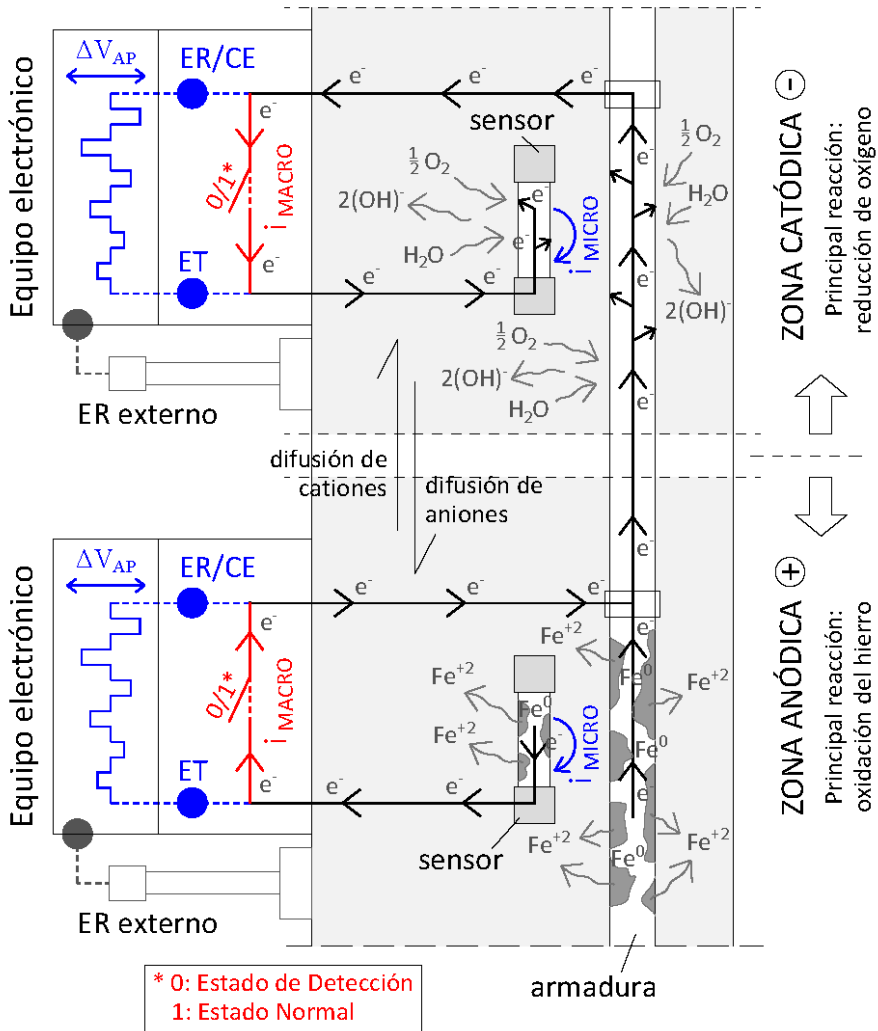


Figura 4.3. Esquema del principio operacional del sistema sensor. Se representa el sensor de corrosión instalado en dos zonas de la estructura entre las que existe un proceso de corrosión por macropar.

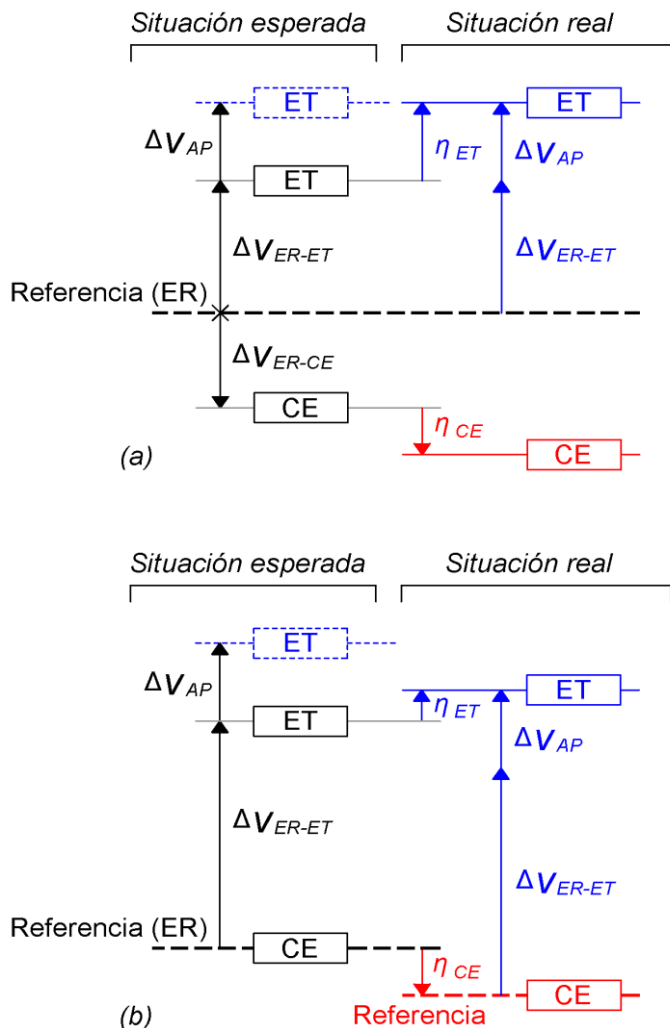


Figura 4.4. Representación esquemática de la situación del potencial electroquímico del electrodo de trabajo (ET) y el contraelectrodo (CE) empleando una celda de 3 electrodos (a) y de 2 electrodos (b).

Debe tenerse en cuenta que el sobrepotencial del electrodo es una de las variables de las ecuaciones teóricas utilizadas en el ajuste de las curvas intensidad-tiempo para el cálculo de i_{CORR} (ver ecuación 2.13 capítulo 2). Para evitar falsear los

resultados podría determinarse el valor de η_{ET} para cada pulso, pero para ello habría que incluir un electrodo de referencia estándar para control de los potenciales. Puesto que se pretende mantener la configuración a 2 electrodos se plantea la opción de utilizar un CE lo suficientemente grande respecto al ET para que evitar su polarización durante la medida.

Afortunadamente en las estructuras el área de las barras de refuerzo es muy superior a la del sensor, lo que permite usar la propia estructura como un ER/CE no-polarizable para la medida a 2 electrodos. Por tanto, la secuencia de pulsos del método *ATE* puede ser aplicada con total fiabilidad. Únicamente debe tenerse en cuenta que el valor de OCP de partida en este caso se corresponde con el potencial del sensor (ET) medido respecto a la estructura (ER/CE). A la densidad de corrosión obtenida por el método *ATE*, denominada en este caso i_{MICRO} , debe sumarse i_{MACRO} (ver Figura 4.3) para obtener la densidad de corrosión total (i_{CORR}):

$$i_{CORR} = i_{MICRO} + i_{MACRO} \quad (4.1)$$

Como ya fue demostrado en los capítulos 2 y 3 mediante el método *ATE* se obtienen además otros parámetros importantes como la resistencia eléctrica del medio (R_s), la resistencia a la polarización (R_p) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}), entre otros. Tras aplicar la secuencia de pulsos el sensor retorna al **estado Normal** hasta la siguiente medida.

El sistema debe permitir la conexión de un ER externo en la caja de conexiones, pudiendo así trabajar a 3 electrodos (ver Figura 4.3). En este caso se obtendrá un resultado final que será igual, pero con los valores de potencial normalizados por dicho ER. Desafortunadamente, este tipo de electrodos no pueden utilizarse para el control de zonas enterradas o sumergidas, por lo tanto, en estos casos resulta más ventajosa la configuración a 2 electrodos.

4.3.3. Ventajas del sensor de corrosión

Aunque algunos autores ya han empleado sensores embebidos para monitorizar la corrosión en estructuras de hormigón^{6,7,22,23}, el sensor de corrosión propuesto presenta las siguientes ventajas:

- La corrosión de los sensores es representativa de la de las armaduras en la zona de control. Esto se consigue fabricando sensores con acero de análogas características y conectándolos eléctricamente a las armaduras.
- Se emplea una técnica novedosa (método *ATE* descrito en el capítulo 3) que permite determinar en un único ensayo con gran precisión la velocidad de corrosión además de otros parámetros adicionales de gran interés.
- No es necesario utilizar un electrodo de referencia convencional para monitorizar la velocidad de corrosión. Por tanto, los componentes del sensor no precisan mantenimiento y pueden estar embebidos en zonas inaccesibles de la estructura.
- Tanto la tecnología del sensor como la instrumentación necesaria para su implementación es relativamente sencilla y presenta un coste asequible y competitivo.

4.4. ESTUDIO DE LA CONFIGURACIÓN DEL SENSOR DE CORROSIÓN

Como fue descrito en el apartado 4.3.2 la relación de superficies entre el contraelectrodo (CE) y el electrodo de trabajo (ET) es crítica a la hora de determinar la velocidad de corrosión en un sistema de medida a dos electrodos. Puesto que el

²² E.V. Pereira, R.B. Figueira, M.M. Salta and I.T.E. Fonseca, Embedded Sensors for Corrosion Monitoring of Existing Reinforced Concrete Structures, Mater. Sci. Forum, 2008, vol. 587–588, no. June, pp. 677–6818.

²³ A. Poursaeed, Automatic system for monitoring corrosion of steel in concrete. Advances in Engineering Software, 2009, vol. 40, no 11, pp. 1179-1182.

sensor de corrosión emplea este tipo de configuración, en este apartado se estudia el tamaño óptimo del CE. Además, se estudia la fiabilidad de la técnica de 2 electrodos frente a la configuración estándar de 3 electrodos.

4.4.1. Materiales y métodos

Para estudiar distintos tamaños de contraelectrodo (CE) se fabricó una losa de hormigón de dimensiones 60 x 20 cm y 8 cm de espesor con cinco armaduras de diámetro 16 mm y distinta longitud (ver Figura 4.5). Todas las barras son independientes, es decir, no se encuentran conectadas entre sí. En la Figura 4.6 se representa el esquema de la probeta. Para facilitar el acceso de oxígeno hasta las armaduras se empleó un hormigón de elevada porosidad (a/c 0.8), cuya dosificación es igual a la descrita en el apartado 2.5.1 del capítulo 2. Varias probetas cilíndricas de las estudiadas en dicho apartado fueron seleccionadas para ser utilizadas como electrodo de trabajo (ET), cuya superficie de acero embebida (S_{ET}) es de 20 cm².

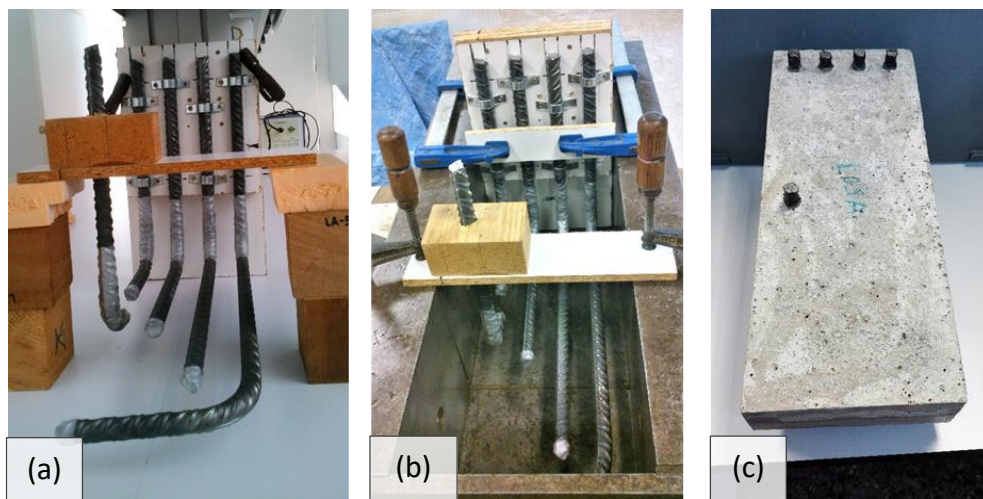


Figura 4.5. Ensamblado de las barras de armado de la losa (a), montaje en el molde para el hormigonado (b) y aspecto final de la losa tras el desmoldado (c).

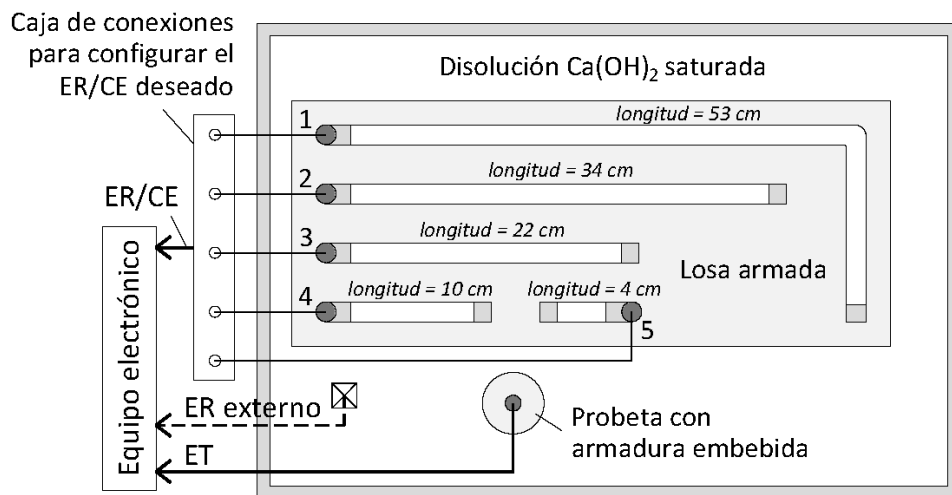


Figura 4.6. Esquema de la celda de medida utilizada para el estudio del tamaño de referencia/contraelectrodo (ER/CE) más apropiado para determinar la velocidad de corrosión en hormigón armado.

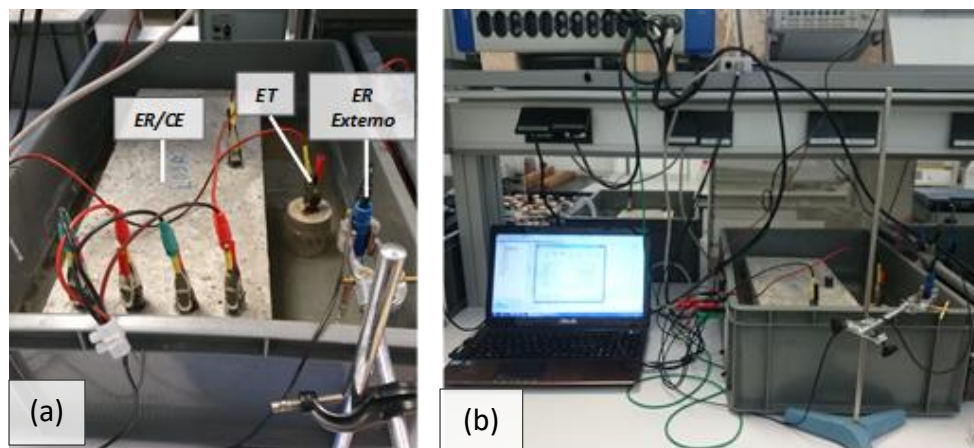


Figura 4.7. Detalle de la configuración utilizada (a) para aplicar las técnicas electroquímicas mediante un potenciostato (b) en el estudio del tamaño de referencia/contraelectrodo (ER/CE) más apropiado.

Combinando las distintas barras embebidas en la losa se obtuvieron 8 posibles CE con distinta superficie (S_{CE}). En la Tabla 4.1 se muestra la relación S_{CE}/S_{ET} resultante. En cada combinación *CE-ET* se determinó la velocidad de corrosión a 2 y 3 electrodos mediante el método *ATE* descrito en el capítulo 3. Para ello se empleó la configuración mostrada en la Figura 4.6 y Figura 4.7. Para la medida a 3 electrodos se utilizó un electrodo de calomelanos saturado (ECS) como referencia. Los equipos electrónicos empleados fueron los descritos en el apartado 2.5.1 del capítulo 2.

Tabla 4.1. Superficie de los distintos contraelectrodos configurados y relación de superficie respecto al electrodo de trabajo.

Contra-electrodo	S_{CE}	S_{CE}/S_{ET}
<i>CE1</i>	20.0	1.0
<i>CE2</i>	110.6	5.5
<i>CE3</i>	170.9	8.5
<i>CE4</i>	266.4	13.3
<i>CE5</i>	301.6	15.1
<i>CE6</i>	377.1	18.9
<i>CE7</i>	457.4	22.9
<i>CE8</i>	595.3	29.8

4.4.2. Resultados y discusión

En la Figura 4.8 se compara la densidad de corrosión (i_{CORR}) obtenida a 2 y 3 electrodos para las distintas relaciones de superficie S_{CE}/S_{ET} empleadas. Se muestran los resultados obtenidos para 3 probetas seleccionadas estratégicamente. Se trata de las muestras utilizadas previamente en el punto 2.5.2.1 del capítulo 2 con diferente grado de corrosión. Como puede observarse, el valor de i_{CORR} permanece prácticamente constante en la medida a 3 electrodos, lo que demuestra que esta configuración no se ve influenciada por el tamaño del CE. Sin embargo, en la medida a 2 electrodos el valor de i_{CORR} comienza a estabilizarse

cuando la relación S_{CE}/S_{ET} se aproxima a 20, independientemente del nivel de corrosión de la muestra.

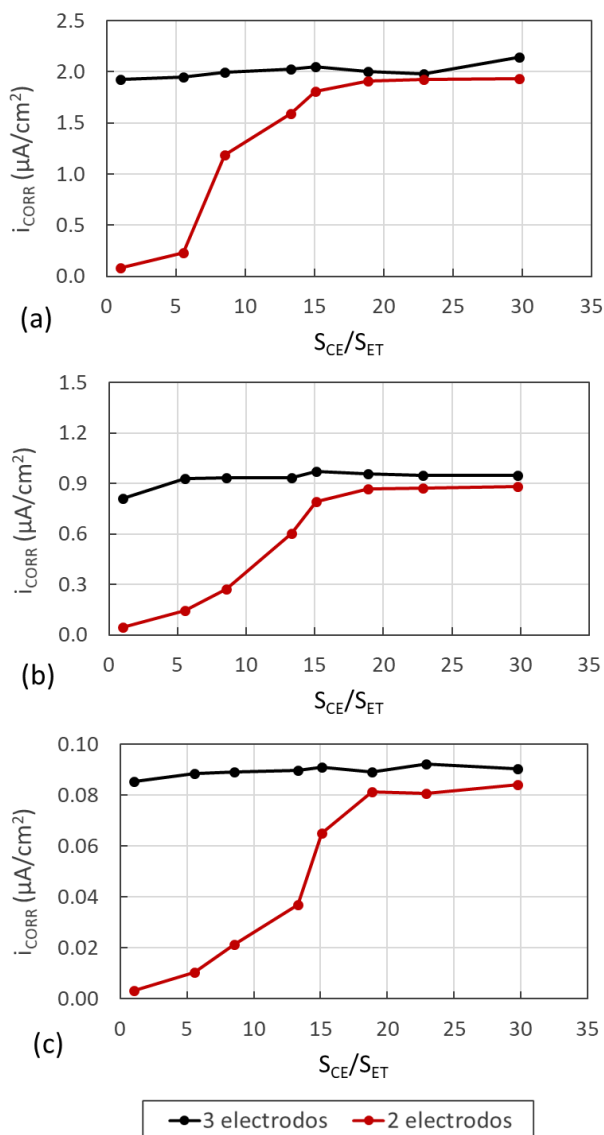


Figura 4.8. Valor de i_{CORR} obtenido a 2 y 3 electrodos en función de la relación S_{CE}/S_{ET} empleada. Se muestran los resultados obtenidos en tres probetas con distinto grado de corrosión: alto (a), medio (b) y bajo (c).

Por otro lado, la Figura 4.9 muestra el valor del sobrepotencial registrado en el CE (η_{CE}) y en el ET (η_{ET}) al aplicar el pulso de $\Delta V_{AP} = +70$ mV en la probeta con nivel de corrosión elevado en función de la relación de superficie empleada. De nuevo se observa que si el valor de S_{CE}/S_{ET} es inferior a 20 el η_{ET} se encuentra por debajo del ΔV_{AP} como consecuencia de la polarización del CE (η_{CE}), pues debe recordarse que:

$$\Delta V_{AP} = \eta_{ET} + \eta_{CE} \quad (4.2)$$

Si en lugar de determinar η_{ET} se presupone $\eta_{ET} = \Delta V_{AP}$ el valor de i_{CORR} obtenido en la medida a 2 electrodos se encuentra por debajo del valor determinado a 3 electrodos (ver Figura 4.8). Puesto que no se pretende incluir un tercer electrodo para el control del sobrepotencial del CE y ET, la solución reside en utilizar un CE lo suficientemente grande. Como se ha demostrado, la superficie del CE debe ser como mínimo 20 veces superior a la del ET.

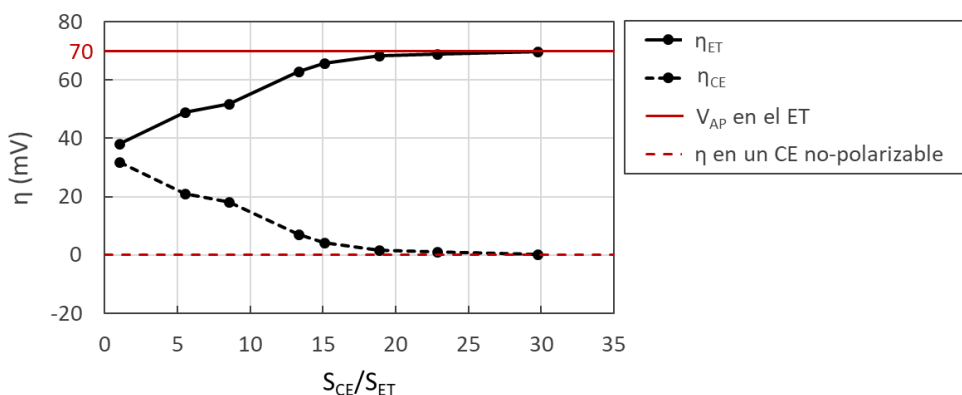


Figura 4.9. Variación del sobrepotencial (η) en el CE y el ET en función de la relación S_{CE}/S_{ET} empleada. Los datos mostrados corresponden a la probeta con nivel de corrosión elevado al aplicarle el pulso de $\Delta V_{AP} = +70$ mV.

Utilizando el CE de menor superficie que cumple tal condición (CE7 de la Tabla 4.1) se realizó el ensayo a 2 y 3 electrodos de todo el set de muestras pertenecientes a los grupos A, B y C descritos en el apartado 2.5.1 del capítulo 2. Como se muestra en la Figura 4.10 el valor de i_{CORR} obtenido con ambas configuraciones presenta una

dispersión mínima, pues el coeficiente R^2 de la regresión es superior a 0.98. La pendiente indica valores infravalorados en menos de un 6 % por parte de la configuración a 2 electrodos. Esta tendencia ya se observó en la Figura 4.8, donde el valor de i_{CORR} a 2 electrodos para la máxima relación S_{CE}/S_{ET} era ligeramente inferior al valor a 3 electrodos en todas las probetas. Recordemos que el método *ATE* mostraba una tendencia a sobreestimar i_{CORR} inferior al 3 % respecto al método de Extrapolación de Tafel (ver Figura 3.15 del capítulo 3). Al introducir la configuración de 2 electrodos esta desviación se mantendría en el 3 % pero con tendencia a infravalorar i_{CORR} .

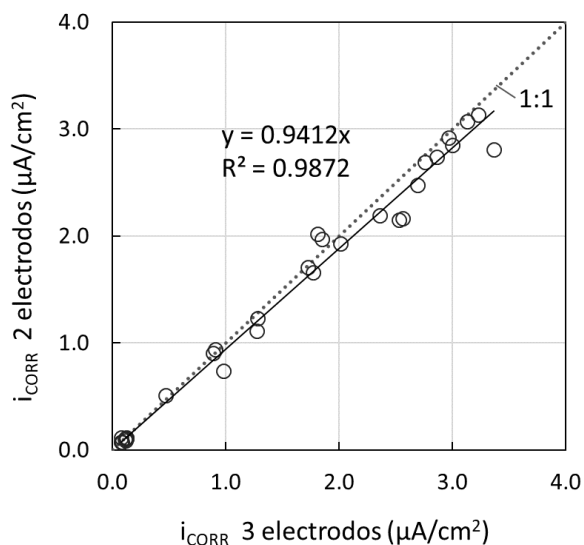


Figura 4.10. Regresión entre el valor de i_{CORR} obtenido mediante el método *ATE* empleando la configuración de 2 y 3 electrodos.

En la Figura 4.11 se muestra el valor del resto de parámetros obtenidos con el método *ATE* a 2 y 3 electrodos. En general se observa un ajuste satisfactorio entre ambos métodos, siendo la constante B de Stern-Geary, con un R^2 de 0.8993, el parámetro que mayor dispersión presenta. Además, la desviación del método de 2 electrodos es mínima, pues, según la pendiente de la regresión, la tendencia a sobreestimar los distintos parámetros es inferior al 3 %.

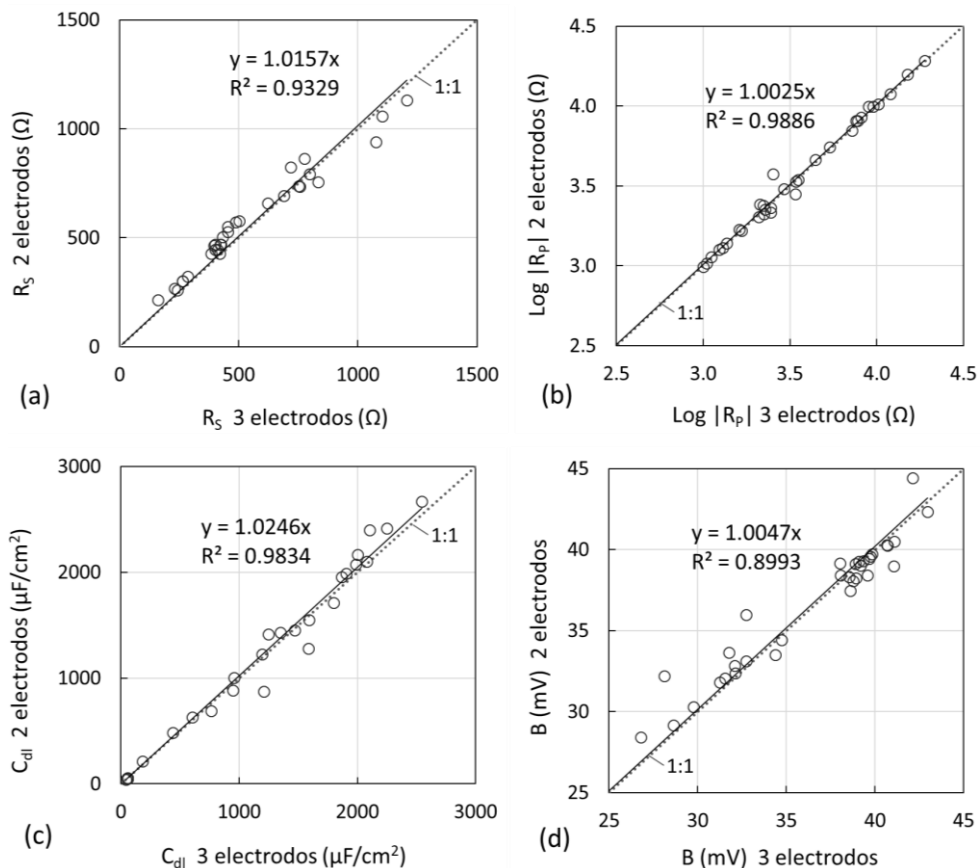


Figura 4.11. Regresión del valor de los parámetros R_s (a), R_p (b), C_{dl} (c) y la constante B (d) obtenido empleando la configuración de 2 y 3 electrodos.

4.4.3. Conclusiones

El uso del sensor de corrosión con una configuración de celda a 2 electrodos presenta la ventaja de permitir monitorizar la velocidad de corrosión en zonas inaccesibles de una estructura. El principal inconveniente es la posible polarización del contraelectrodo de la celda (CE), lo que falsearía los resultados obtenidos.

Se han comparado los resultados obtenidos con este tipo de celda y con una celda de 3 electrodos estándar empleando CE de distinto tamaño. Empleando un CE con

una superficie 20 veces más grande que la del electrodo de trabajo (ET) las diferencias entre ambos métodos son mínimas.

Al integrar la configuración a 2 electrodos en el método *ATE* la precisión para determinar la intensidad de corrosión (i_{CORR}), respecto a los métodos de referencia, se vería mejorada en comparación con la técnica a 3 electrodos.

La buena precisión del método para determinar el resto de parámetros de corrosión, como la resistencia a la polarización (R_p), la resistencia eléctrica (R_s), la capacidad de la doble capa (C_{dl}) y la constante B de Stern-Geary, no se ve prácticamente alterada al realizar la medida a 2 electrodos.

Dado que el sensor ha sido diseñado para ser embebido en las estructuras, se propone el uso de las armaduras de refuerzo como CE en la celda de 2 electrodos. La principal ventaja es que se trata de un electrodo no-polarizable, pues la relación de superficie respecto al sensor supera el límite establecido en este estudio. Por otro lado, en una estructura convencional la distancia entre las armaduras (el CE) y los sensores (el ET) siempre será reducida. Esto elimina el riesgo de dispersión del campo eléctrico entre el CE y el ET, pudiendo así aplicar la técnica de medida con total garantía.

4.5. PARTICIPACIÓN EN LOS PROCESOS DE MACROPAR

El diseño del sensor de corrosión descrito en el punto 4.3.2 está pensado para que este participe de las mismas condiciones físicoquímicas que la región de armadura a la que se encuentra conectado. Caso de que la zona en la que se encuentra embebido el sensor interactúe con otras partes de la estructura en un proceso de corrosión por macropar, la corrosión total (i_{CORR}) será la suma de la intensidad de corrosión local (i_{MICRO}) y la intensidad de macrocelda (i_{MACRO}) entre el sensor y la estructura (ver Figura 4.3).

En este apartado se comprueba la relación entre i_{MICRO} e i_{MACRO} en una macrocelda inducida al conectar varias probetas de hormigón armado a un macrocátodo de gran superficie. El objetivo final es confirmar que a través de la medida de ambos parámetros se determina con fiabilidad la corrosión del sistema.

4.5.1. Materiales y métodos

Como cátodo de la macrocelda se utilizó una lámina de grafito de 3600 cm² de superficie que fue sumergida en una cubeta con disolución NaCl 0.1 M. Al macrocátodo se conectaron 9 probetas de hormigón con un tramo de armadura embebido (a modo de sensor) que actúan como ánodos. Estas muestras utilizadas son idénticas a las descritas en el apartado 2.5.1 del capítulo 2 las cuales fueron previamente sometidas a carbonatación acelerada. La Figura 4.12 muestra el esquema general de la macrocelda y su montaje.

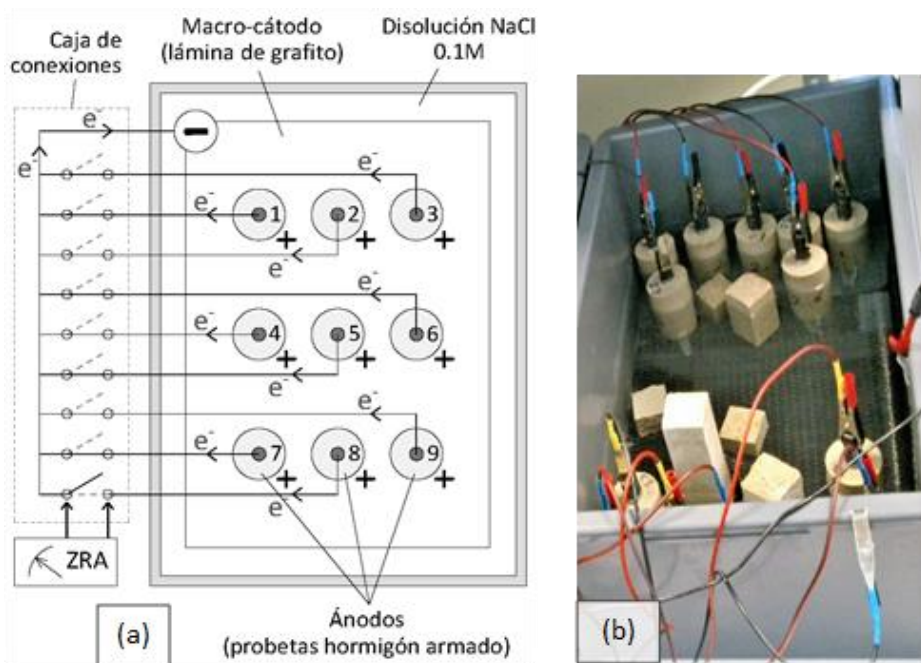


Figura 4.12. Esquema (a) y montaje (b) de la macrocelda de corrosión.

Para las condiciones descritas el potencial eléctrico del grafito será siempre más electropositivo que el del acero al carbono. De esta forma se asegura la formación de la macrocelda de corrosión. En ella cada probeta cede cierta cantidad de electrones para satisfacer la reducción de O_2 en el macrocátodo (el grafito). Esto se traduce en una intensidad de macrocelda (i_{MACRO}) que fue registrada colocando un multímetro modelo 2000 de Keithely (Tektronix) en serie entre cada muestra y el resto de la macrocelda (ver Figura 4.12).

Las condiciones locales (no afectadas por la macrocelda) también inducen una corrosión en las armaduras, cuyo mecanismo puede ser considerado como de microcelda. Esta intensidad de corrosión local (i_{MICRO}) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}) se obtuvieron en cada una de las muestras aplicando el método *ATE* mediante la celda de dos electrodos descrita en el punto 4.4.1 (ver Figura 4.6). Los equipos electrónicos utilizados fueron los descritos en el apartado 2.5.1 del capítulo 2.

De la suma de i_{MACRO} e i_{MICRO} se obtuvo i_{CORR} , parámetro utilizado para predecir la pérdida de masa por corrosión (Δm). Para contrastar estos resultados se determinó la Δm real siguiendo el método gravimétrico descrito en el punto 3.3.1 del capítulo 3. Todas las probetas fueron monitorizadas periódicamente, determinándose el parámetro i_{MACRO} con mayor frecuencia que i_{MICRO} por ser una medida más rápida y sencilla. El momento de rotura se programó de forma espaciada en el tiempo para obtener un rango variado de valores de pérdida de masa. La duración total del ensayo fue de 15 meses para la última muestra.

4.5.2. Resultados y discusión

La Figura 4.13 recoge el seguimiento de la intensidad de corrosión local (i_{MICRO}), la intensidad de macropar (i_{MACRO}) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}) de cada una de las probetas de hormigón hasta la correspondiente fecha de rotura. En general, se observa un incremento progresivo de i_{MICRO} durante todo el periodo, alcanzando las últimas muestras monitorizadas valores superiores a $1.5 \mu A/cm^2$ (ver Figura 4.13.a).

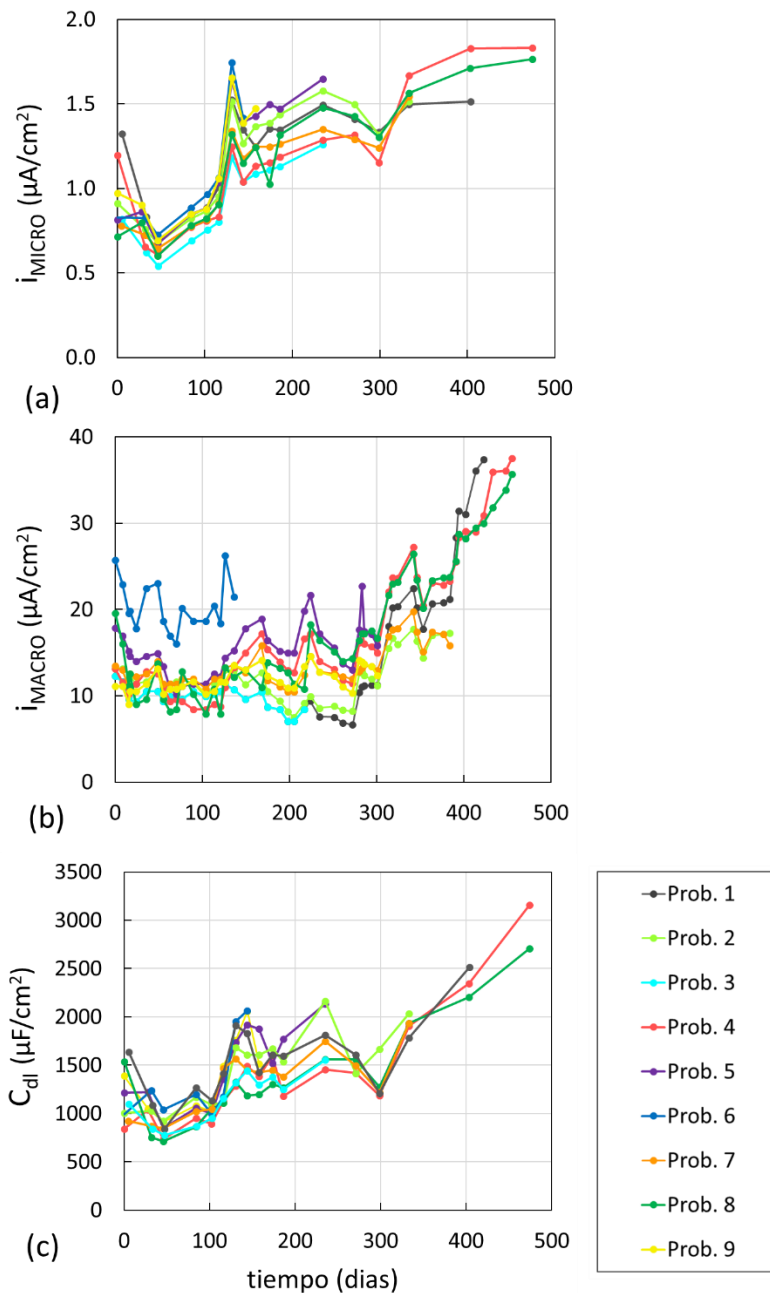


Figura 4.13. Seguimiento de la intensidad de corrosión local (i_{MICRO}) (a), la intensidad de macrocelda (i_{MACRO}) (b) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}).

Para el parámetro i_{MACRO} se observa cierta estabilidad en torno a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante aproximadamente 10 meses (ver Figura 4.13.b). A partir de esa edad se observa una tendencia creciente hasta alcanzarse en las últimas muestras valores próximos a $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este fenómeno está relacionado con la reducción en el número de probetas conectadas en la celda. A medida que se van rompiendo probetas los ánodos restantes deben incrementar su actividad (oxidación del hierro) para satisfacer la demanda de electrones en el macrocátodo (reducción de O_2). Este proceso no provoca un incremento apreciable en i_{MICRO} , pues las condiciones locales no varían. Sin embargo, si se observa un incremento notable en la capacidad de la doble capa (C_{dl}) hacia el final del periodo (ver Figura 4.13.c), donde solamente dos probetas se encontraban conectadas a la macrocelda. Esta tendencia se atribuye al incremento del espesor de la capa de óxidos acumulados consecuencia de i_{MACRO} . De hecho, en las últimas muestras monitorizadas los óxidos acumulados difundieron hasta la superficie exterior, llegando incluso a fisurar la capa de hormigón en los casos más extremos (ver Figura 4.14).



Figura 4.14. Estado de una de las últimas probetas que permaneció conectada a la macrocelda de corrosión.

En la Figura 4.15 se compara la pérdida de masa (Δm) calculada a partir del parámetro i_{CORR} , determinado por las técnicas electroquímicas, y la Δm real obtenida por el método gravimétrico. Como se observa es necesario considerar $i_{\text{MACRO}} + i_{\text{MICRO}}$ en el cálculo de Δm para obtener un buen ajuste respecto a los valores

reales. Por el contrario, si solo se considera i_{MICRO} los valores predichos son 15 veces más bajos que los reales, desviación más elevada que la observada por otros autores.²⁰

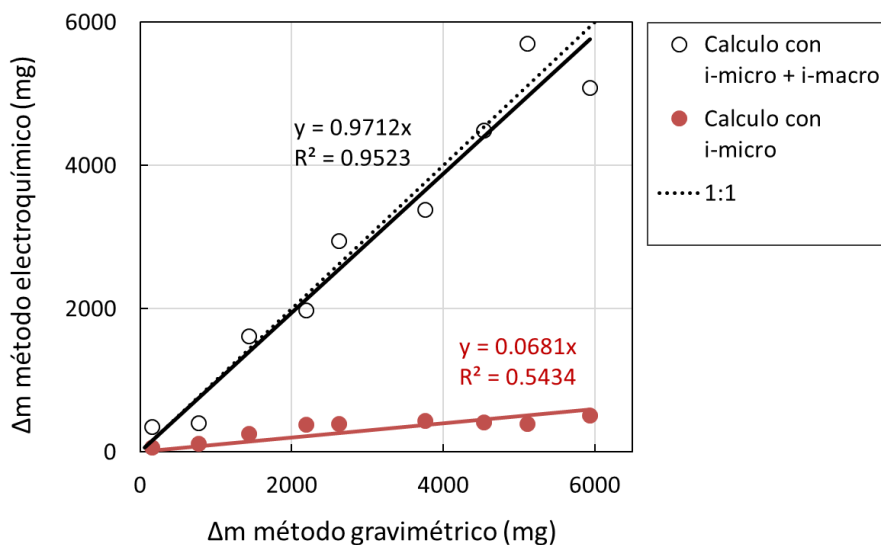


Figura 4.15. Regresión entre la pérdida de masa real (Δm), obtenida por el método gravimétrico, y predicha mediante las técnicas electroquímicas; donde se comparan los resultados obtenidos según se haya considerado $i_{\text{MACRO}} + i_{\text{MICRO}}$ o solamente i_{MICRO} en los cálculos.

4.5.3. Conclusiones

En apartados anteriores se ha hecho hincapié la importancia de hacer partícipe al sensor de corrosión de las condiciones físicoquímicas de la zona de la estructura en que se instala. En este apartado se ha estudiado el caso más crítico, su participación en una macrocelda de corrosión. Para ello se ha inducido la formación de una macrocelda al conectar una serie de probetas de hormigón armado a un macrocátodo de grafito.

La intensidad de macrocelda (i_{MACRO}) medida a los 15 meses era unas 20 veces superior a la intensidad de corrosión local (i_{MICRO}). Se ha demostrado que solamente al sumar ambas intensidades se obtiene de forma fiable la intensidad de corrosión total (i_{CORR}) del sistema. Si solamente se considera i_{MICRO} para el cálculo de la pérdida de masa, los valores obtenidos son aproximadamente 15 veces inferiores a los reales.

Por tanto, la participación del sensor en una macrocelda no se ve reflejada en i_{MICRO} , ya que para obtener este parámetro del sensor debe desconectarse de la estructura. En cualquier caso, su valor depende únicamente de las condiciones locales (presencia de cloruros, humedad, porosidad, temperatura, etc.). Sin embargo, para la capacidad de la doble capa (C_{dl}) se observó un incremento notable a medida que la actividad de la macrocelda (i_{MACRO}) aumentaba. Esto confirma una vez más la relación entre el parámetro C_{dl} y la cantidad de óxidos acumulados sobre la superficie metálica.

Por consiguiente, queda justificada la necesidad de conectar el sensor a la armadura de la estructura y realizar la medida de los parámetros i_{MICRO} , i_{MACRO} y C_{dl} para monitorizar de forma fiable el estado real de las estructuras.

4.6. DESARROLLO DEL SISTEMA

El sistema *INESSCOM* ha sido desarrollado partiendo de la propuesta descrita en el apartado 4.3. Principalmente está formado por una serie de sensores integrados y por un sistema de control, adquisición y gestión de datos. A continuación, se describe el desarrollo de dichos componentes.

4.6.1. Sensores integrados

En cada uno de los puntos de control (CP) del sistema *INESSCOM* se plantea la inclusión de dos sensores de corrosión acompañados de sensores adicionales que aporten información complementaria acerca del estado del hormigón.

4.6.1.1. Sensor de corrosión y conexión a la estructura

Para que la medida del sensor de corrosión sea representativa de las condiciones del armado de la estructura, este debe estar fabricado con un material de análogas características. Por este motivo se emplea una sección de barra corrugada de diámetro 10 mm a la que se conecta un conductor de cobre que permite registrar su respuesta eléctrica una vez embebido. Para la conexión se practica un orificio en uno de los extremos de la barra, previa eliminación en esa zona de la corruga mediante mecanizado en esmeriladora. La Figura 4.16 muestra mediante imágenes la secuencia del proceso descrito.

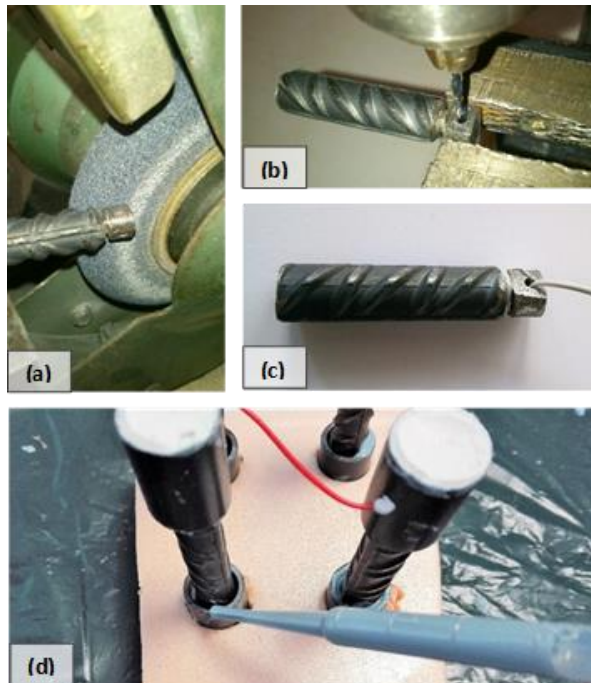


Figura 4.16. Secuencia de fabricación del sensor de corrosión: Pulido del extremo del sensor para eliminar la corruga (a), perforado (b), inserción del conductor eléctrico (c) y protección de la conexión y los extremos con resina epoxi (c).

Es conveniente que la superficie de trabajo sea lo más homogénea posible, por lo que debe evitarse que queden expuestas zonas mecanizadas. Por este motivo, se

procede a la protección de ambos extremos de la pieza metálica con material aislante. De esta forma se consigue también que la conexión eléctrica quede protegida frente al acceso de humedad. Tras probar diversos materiales y configuraciones, se opta por el uso de una sección de tubo de PVC de diámetro interior 17 mm como elemento protector en ambos extremos del sensor, rellenando el espacio interior con resina epoxi (ver Figura 4.16). La longitud de barra expuesta finalmente es de 4 cm. El cálculo de la superficie de trabajo (S_T) se realiza a partir del diámetro nominal de la barra²⁴. Como resultado se obtiene una S_T de 12.28 cm². La Figura 4.17 muestra el aspecto final del sensor. Aunque el diámetro y la longitud del sensor pueden ser adaptados al tipo de estructura, el diseño propuesto se considera adecuado para un gran número de aplicaciones. Como se verá en los apartados de implementación del sistema, el sensor, pese a ser de reducido tamaño, no se ve afectado por el ruido eléctrico durante la medida de la intensidad de corrosión.

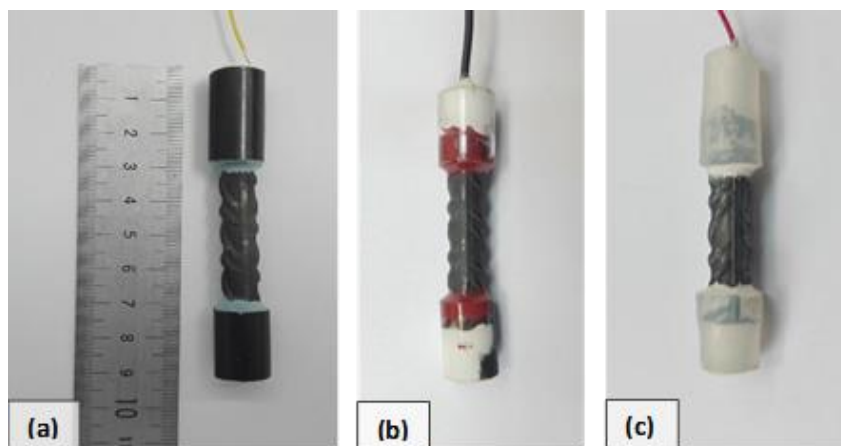


Figura 4.17. Sensor de corrosión desarrollado (a) tras testear previamente distintas alternativas de diseño y materiales (b - protección con tubo de metacrilato y resina epoxi; y c - protección con tubo de silicona y masilla de poliuretano).

²⁴ Las dimensiones nominales de una barra corrugada son equivalentes a aquellas de una barra redonda lisa que tiene la misma masa por metro de la barra corrugada.

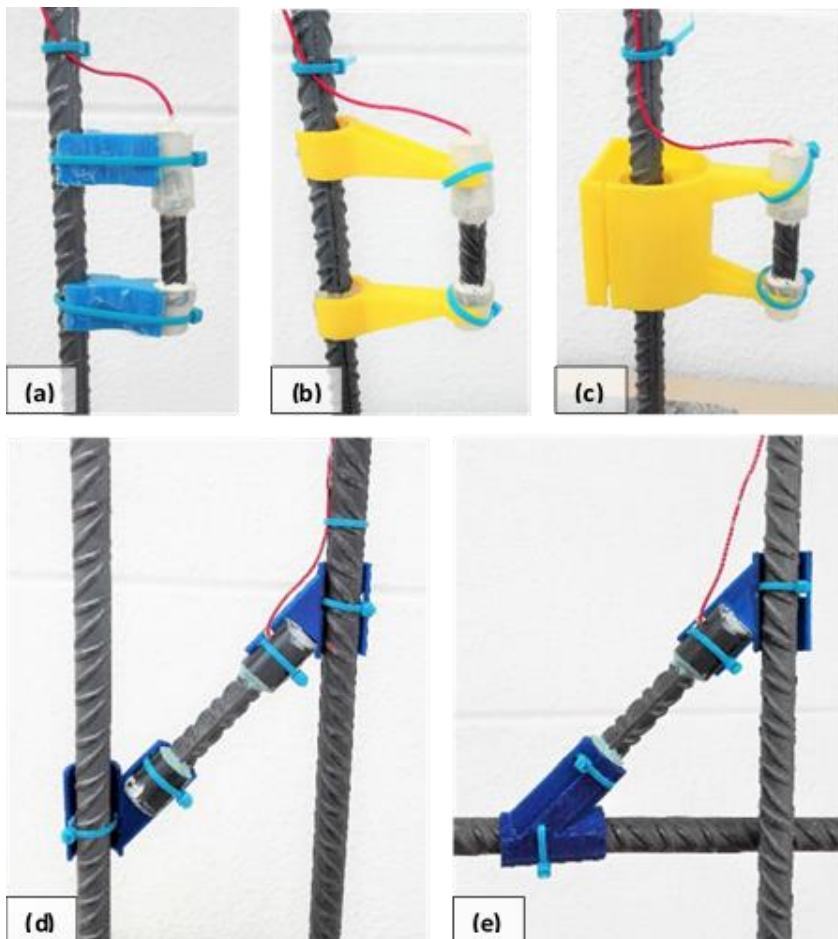


Figura 4.18. Distintos soportes desarrollados para el sensor de corrosión. Tras varios prototipos diseñados para la implementación a pequeña escala (a, b y c) se logra un soporte robusto y versátil para aplicaciones en estructuras reales (d y e).

También se han estudiado distintos tipos de soporte para el sensor de corrosión (ver Figura 4.18). Básicamente se trata de piezas de plástico diseñadas y fabricadas mediante impresión 3D por el grupo de investigación. Su morfología permite fijar el sensor a la armadura adyacente manteniendo cierta separación para facilitar el paso del hormigón durante la fase de ejecución. El diseño más robusto, económico y sencillo de instalar es el que permite fijar el sensor a las dos barras más próximas

mediante bridas de plástico (ver Figura 4.18). Este tipo de soporte puede ser fácilmente modificado para adaptarse al espaciado y diámetro de las armaduras de la estructura.

Téngase en cuenta que el sensor de corrosión debe además conectarse a la estructura, la cual además se usa como electrodo de referencia y contraelectrodo (ER/CE) durante las medidas electroquímicas. Para ello se plantean dos formas distintas de realizar la conexión eléctrica a las armaduras. La primera de ellas es la más sencilla y consiste en arrollar directamente el conductor a la barra asegurando la conexión mediante un encintado conductor, concretamente cinta de aluminio adhesiva. La segunda opción implica realizar una pequeña perforación en la armadura para la fijación del conductor por medios mecánicos, como por ejemplo un remache o un tornillo roscado de acero inoxidable. Este tipo de conexión solo es aplicable si se comprueba que la capacidad de la armadura en cuestión es superior a la necesaria. En ambas alternativas se realiza un sellado de la conexión mediante resina epoxi inerte.

4.6.1.2. Sensores adicionales y electrodo de referencia

Para evaluar de forma completa el estado de una estructura es importante monitorizar las propiedades del recubrimiento de hormigón de las armaduras. Para ello en el sistema *INESSCOM* se incluyen sensores para detectar el posible acceso de cloruros y cambios en el pH del hormigón. Se trata de sensores thick-film de tipo potenciométrico (ver apartado 1.3.3.2 del capítulo 1 para más información) fabricados con pastas resistivas que contienen Ru/RuO₂ y Ag/AgCl para medir variaciones de pH y la actividad de cloruros respectivamente. Como base para adherir estos materiales se utiliza una placa de alúmina.

La caracterización de estos sensores en hormigón y la validación de ecuaciones teóricas que describen su respuesta están recogidas en la tesis doctoral del Dr. Gandía-Romero, miembro del mismo grupo de investigación al que pertenece el

autor de este trabajo²⁵. Destacar la publicación de los resultados más relevantes en revistas indexadas^{26,27} así como la patente concedida con examen previo para el sensor de pH²⁸.

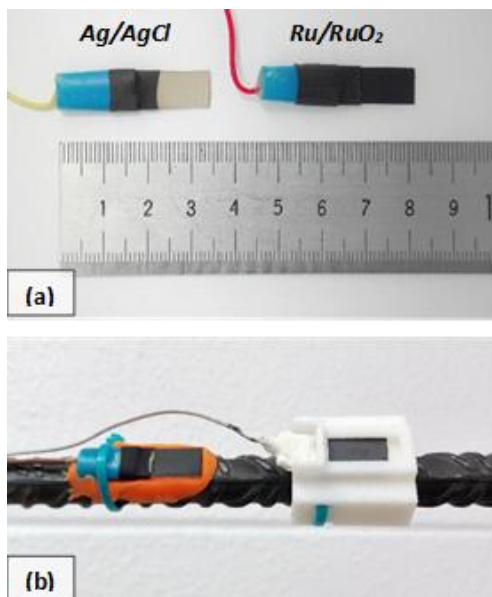


Figura 4.19. Sensores thick-film empleados para evaluar la actividad de cloruros y el pH del hormigón (a) y ejemplo de implementación sobre la armadura (b).

²⁵ J.M. Gandía-Romero, Tesis doctoral: Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado, Universitat Politècnica de València, 2014.

²⁶ J.M. Gandía-Romero, R. Bataller, P. Monzón, I. Campos, E. García-Breijo, M. Valcuende and J. Soto, Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2016, vol. 222, pp. 407–418.

²⁷ J.M. Gandía-Romero, I. Campos, M. Valcuende, E. García-Breijo, M.D. Marcos, J. Payá and J. Soto, Potentiometric thick-film sensors for measuring the pH of concrete, *Cem. Concr. Compos.*, 2016, vol. 68, pp. 66–76.

²⁸ J.M. Gandía-Romero, E. García-Breijo, J. Soto and M. Valcuende, - Universidad Politécnica de Valencia, “Sensor para la determinación de la profundidad y velocidad de carbonatación del hormigón”, nº ES2518065 (Patente de Invención concedida con Examen Previo), febrero 11, 2015.

En la Figura 4.19 se muestra el aspecto de los sensores utilizados. Para implementar estos sensores en cada uno de los puntos de control (CP) de la estructura puede recurrirse al uso de soportes poliméricos específicos de similar naturaleza a los empleados para el sensor de corrosión (ver Figura 4.19.b). También pueden ser embridados directamente sobre las armaduras, previa colocación de una capa de masilla moldeable inerte para repartir las tensiones y evitar la rotura de la base cerámica del sensor.

Para monitorizar de forma fiable la respuesta de estos sensores se precisa de un electrodo de referencia embebido estable. Fuera del ámbito del presente trabajo, se está trabajando en el desarrollo de un electrodo de referencia tipo metal/metal óxido (MMO). Pese a los buenos resultados obtenidos hasta ahora, su implementación en estructuras reales aún se encuentra en fase experimental.

Como alternativa, algunos autores han optado por el uso de pseudorreferencias de grafito^{23,29} y acero inoxidable³⁰. Al embeber este tipo de materiales en hormigón su potencial electroquímico permanece prácticamente constante siempre y cuando el entorno sea suficientemente alcalino. Incluso en presencia de cloruros es posible obtener potenciales estables a medio-largo plazo utilizando acero inoxidable con alto contenido en níquel, cromo y molibdeno^{31,32}. En los distintos estudios revisados el potencial del acero inoxidable se sitúa entre -100 y -200 mV frente al electrodo de calomelanos.

²⁹ G.S. Duffó, S.B. Farina and C.M. Giordano, Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 3, pp. 1010–1020.

³⁰ A. Brenna, L. Lazzari and M. Ormellese, Monitoring chloride-induced corrosion of carbon steel tendons in concrete using a multi-electrode system, *Constr. Build. Mater.*, 2015, vol. 96, pp. 434–441.

³¹ M. Serdar, L. V. Žulj and D. Bjegović, Long-term corrosion behaviour of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment, *Corros. Sci.*, 2013, vol. 69, pp. 149–157.

³² M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez and J. M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars, *Cem. Concr. Compos.*, 2011, vol. 33, no. 6, pp. 644–652.

Por tanto, inicialmente se plantea el uso de una pseudorreferencia en el sistema *INESSCOM* para monitorizar el potencial de los sensores de pH y cloruros, así como para medir el potencial de corrosión (E_{CORR}) de los sensores de corrosión y las armaduras. La pseudorreferencia desarrollada consiste en una barra de acero inoxidable austenítico tipo AISI 304 con diámetro 12 mm y longitud variable en función del elemento a monitorizar. Para la conexión del conductor se utiliza la misma metodología que para la conexión a las armaduras de la estructura descrita en el apartado 4.6.1.1. Para asegurar un entorno alcalino y, por tanto, la estabilidad de la pseudorreferencia esta se instalará lo más alejada posible de la superficie exterior. Para referir el valor de los potenciales a un electrodo de referencia estándar y comprobar la estabilidad de la pseudorreferencia se realizarán medidas in situ periódicas (cada vez que se inspeccione la estructura) frente a un electrodo de referencia estándar, como el de calomelanos saturado o el de Cu/CuSO_4 .

Debe tenerse en cuenta que las variaciones de temperatura y humedad pueden provocar oscilaciones en las medidas potenciométricas. Como se aprecia en el ejemplo de la Figura 4.20, dichas fluctuaciones tienen carácter cíclico (variaciones diarias) y no son lo suficientemente relevantes para impedir el análisis del gráfico potencial-tiempo.

En cualquier caso, este tipo de sensores potenciométricos no permiten valorar de forma exacta la concentración de cloruros y el valor de pH en aplicaciones de campo. Sin embargo, sí resultan de gran utilidad para detectar de forma anticipada el acceso de cloruros y la carbonatación del hormigón. Cualquiera de estos procesos se verá reflejado en un cambio de tendencia fácilmente apreciable en las curvas potencial-tiempo registradas (ver Figura 4.20). Para obtener una medida más fiable se prevé la instalación de dos sensores de cada tipo por CP acompañados de un termopar de tipo K para registrar variaciones de temperatura.

La información aportada por los sensores de cloruros y pH se ha utilizado exclusivamente para complementar los resultados obtenidos del sensor de corrosión. Además, como se verá en el próximo apartado, la inclusión de estos

sensores adicionales en el sistema *INESSCOM* ha influido en el diseño y desarrollo del equipo electrónico y del programa de postprocesado de datos.

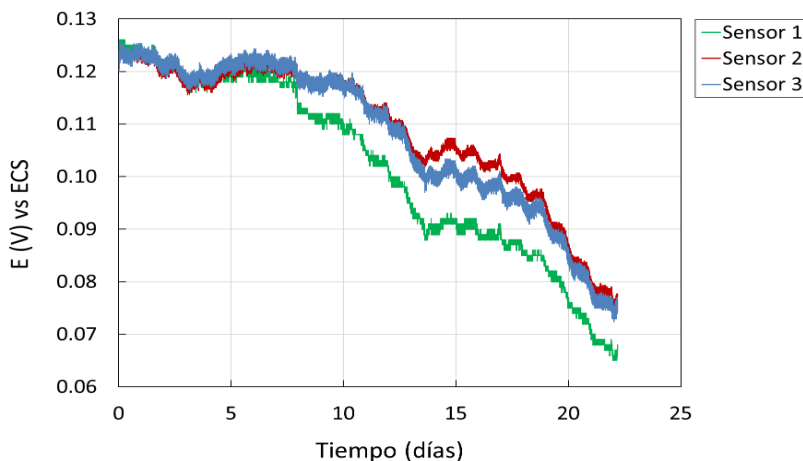


Figura 4.20. Ejemplo de seguimiento del potencial de tres sensores Ag/AgCl embebidos en una probeta de hormigón en la que se acelera la difusión de cloruros a través de una de sus caras.²⁵

4.6.2. Equipo electrónico y programa de postprocesado de datos

Para automatizar la adquisición de toda la información recogida por los sensores se ha incorporado a *INESSCOM* un sistema electrónico diseñado de forma específica. Además, se ha desarrollado una aplicación informática que permite obtener los resultados de la monitorización en tiempo real. A continuación, se realiza una descripción detallada.

4.6.2.1. Sistema electrónico

Se han desarrollado dos sistemas electrónicos para monitorizar la respuesta de los sensores. El primero es el equipo de medida *AVOLPA*, prototipo desarrollado en el Instituto Interuniversitario de Investigación de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico cuya descripción detallada viene recogida en la tesis del Dr.

Bataller³³. El control de este dispositivo se realiza a través de una aplicación específica de *Matlab*[®] gestionada desde un ordenador en el que quedan almacenados todos los datos recogidos. Este primer sistema está enfocado a medidas in situ (ver Figura 4.21).

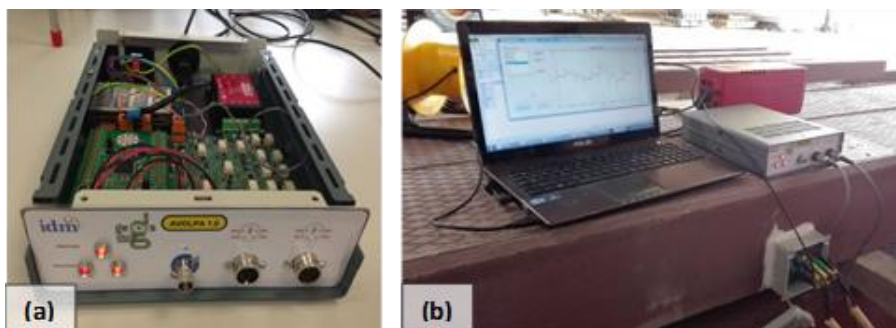


Figura 4.21. Equipo electrónico desarrollado (a) para medir in situ la respuesta de los sensores en uno de los puntos de control de una estructura (b).

El segundo sistema ha sido concebido para ser instalado de forma permanente en una estructura y monitorizar en continuo y de forma simultánea los distintos CP. Para ello consta de un módulo central que gestiona una serie de nodos de medida (tantos como CP) (ver Figura 4.22). Cada nodo de medida está formado por un equipo electrónico y el conjunto de sensores a evaluar. La Figura 4.23 muestra un esquema simplificado de los componentes de cada nodo de medida. Se trata de una versión miniaturizada de *AVOLPA* (ver Figura 4.24) que ha sido diseñada y desarrollada por el equipo de electrónicos del grupo de investigación para uno de los proyectos de implementación del sistema en el que participa el autor de este trabajo³⁴. Este dispositivo es el encargado de aplicar las técnicas de potenciometría y voltimetría de pulsos necesarias para evaluar la corrosión en cada uno de los CP.

³³ R. Bataller, Tesis doctoral: Fabricación y puesta a punto de una Nariz Electrónica Húmeda para la detección de gases y vapores, Universitat Politècnica de València, 2017.

³⁴ Sistema de Monitorización de Procesos de Corrosión Marina en Bateas de Hormigón de Altas Prestaciones. (16th February - 16th July 2017), RESEARCH & DEVELOPMENT CONCRETES S.L.

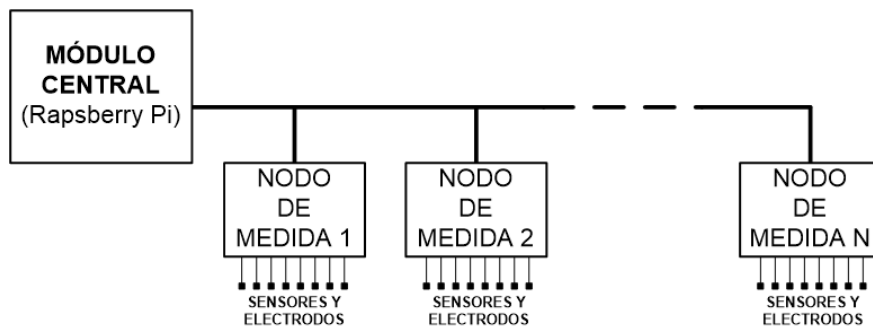


Figura 4.22. Esquema general de funcionamiento del sistema electrónico diseñado para monitorizar de forma permanente una estructura.³³

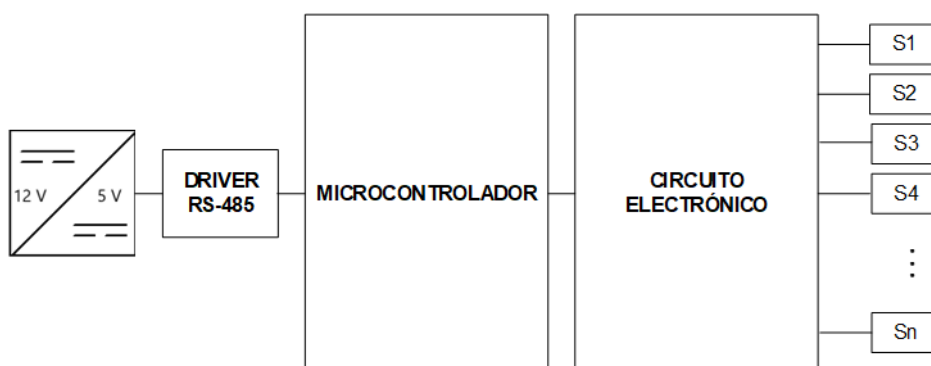


Figura 4.23. Diagrama de bloques de los nodos de medida.³³

El módulo central se encarga de recoger la información generada en cada uno de los nodos de medida (ver Figura 4.22). Para ello, otros miembros del grupo de investigación han desarrollado una aplicación que se ejecuta desde una mini computadora Raspberry Pi (RPi), la cual se conecta por un bus RS-485 con los nodos de medida para controlar el inicio de las medidas y la adquisición de datos. La información recogida se almacena en ficheros de datos a los que se puede acceder gracias a la conexión a internet integrada en la RPi. De esta forma, los datos pueden gestionarse desde un centro de control remoto.

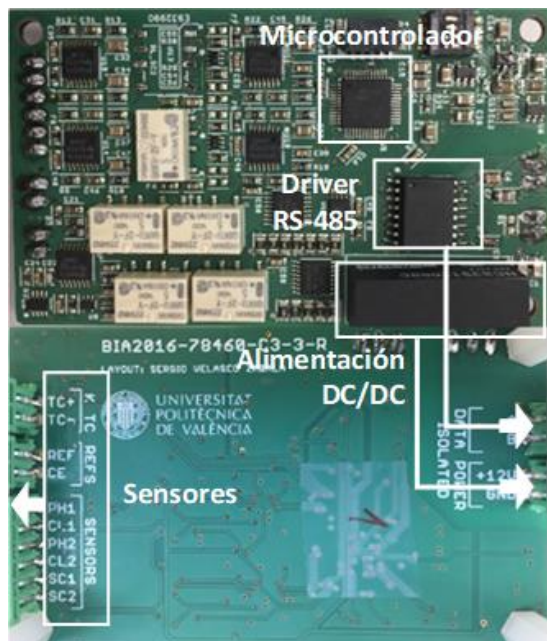


Figura 4.24. Circuito electrónico resultante de la miniaturización del equipo de medida portátil. Es el encargado de generar y aplicar la señal eléctrica a los sensores y medir su respuesta.

4.6.2.2. Aplicación para el análisis automatizado

La información directamente almacenada por el sistema electrónico no permite evaluar directamente el estado de la estructura, pues se trata de ficheros de datos en crudo que recogen la respuesta eléctrica de los sensores. Para interpretar y transformar estos datos primarios en los parámetros de corrosión de interés se ha desarrollado una herramienta informática que permite ejecutar dicho proceso de forma rápida y automatizada. Dicha aplicación de análisis ha sido desarrollada y se ejecuta con el software R, perteneciente a *R Development Core Team*. R es un entorno y lenguaje de programación de código abierto y gratuito que permite al usuario definir sus propias funciones de manipulación, cálculo y representación gráfica de datos. El código de análisis implementado en el sistema *INESSCOM* consiste en una secuencia de comandos o instrucciones a ejecutar. El flujograma de la Figura 4.25 muestra la estructura general del código.

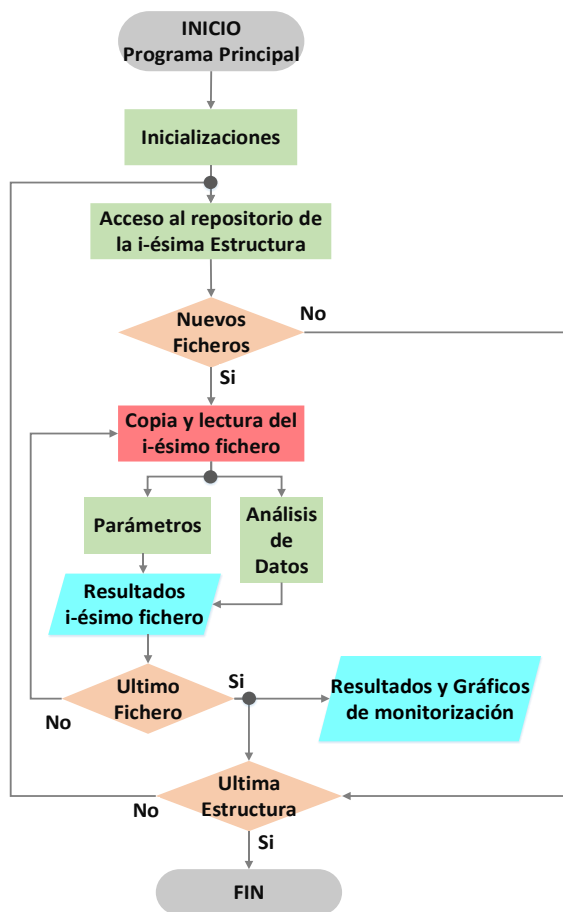


Figura 4.25. Flujograma de la estructura general del código.

La primera tarea programada es la de inicialización, en la cual se cargan los distintos paquetes de cálculo, representación, análisis estadístico, etc. necesarios. También en este punto se definen las constantes y funciones, así como las variables (número de CP, tipo y número de sensores, duración y potencial aplicado en la secuencia de pulsos, etc.). Esta información de entrada se encuentra almacenada en un archivo de inicio (".txt" o "Excel") fácilmente accesible para su modificación. A continuación, se accede al repositorio donde se encuentran almacenados los ficheros de datos. Tras realizar una copia al directorio de trabajo de aquellos ficheros que no han sido previamente analizados, se separa la parte que contiene

la respuesta de los sensores (datos) de la parte que contiene información identificativa como el nº de CP y la fecha (parámetros). Los resultados obtenidos del análisis de los datos de cada fichero se van agregando a una tabla general que contiene todos los datos de la monitorización de la estructura. Tras analizar el último archivo esta tabla se guarda en un documento Excel y se generan los gráficos de seguimiento de los distintos parámetros de corrosión en formato “.png” y “.pdf”. El código ha sido programado para gestionar múltiples estructuras de forma autónoma, por tanto, la secuencia descrita se repetirá las veces necesarias hasta completar el análisis.

El flujograma de la Figura 4.26 muestra el esquema de la parte de análisis de datos del código. Se distinguen tres líneas principales, en función del tipo de información analizada. La primera es la obtención del dato de temperatura, proceso sencillo que solamente requiere comprobar que el dato se encuentra dentro de un rango coherente, concretamente entre -20 y 60 °C. En un segundo bloque se realiza el análisis de la potenciometría. En este caso, los datos del fichero se encuentran en formato digital y deben transformarse a valores analógicos de potencial (V) usando la siguiente expresión:

$$V = \frac{\text{Valor digital} \times V_{REF}}{4096} - 1.5 \quad (4.3)$$

donde 4096 es el factor de conversión para 12 bits ($2^{12} = 4096$), V_{REF} es la tensión de referencia utilizada para alimentar el circuito electrónico, en este caso 3 V. Se resta 1.5 V para situar la referencia en el cero y así poder distinguir valores positivos y negativos. Como resultado se obtienen los valores de potencial de cada sensor (sensores de corrosión, armaduras, sensores de pH y cloruros) registrados durante 60 segundos. En la matriz de resultados se almacena el promedio del último tercio de valores para cada sensor.

En la tercera vía se analizan los datos obtenidos al aplicar la voltametría de pulsos sobre el sensor de corrosión. Esta etapa es crucial, pues en ella se determina la densidad de corrosión (i_{CORR}) además de otros parámetros relevantes como la

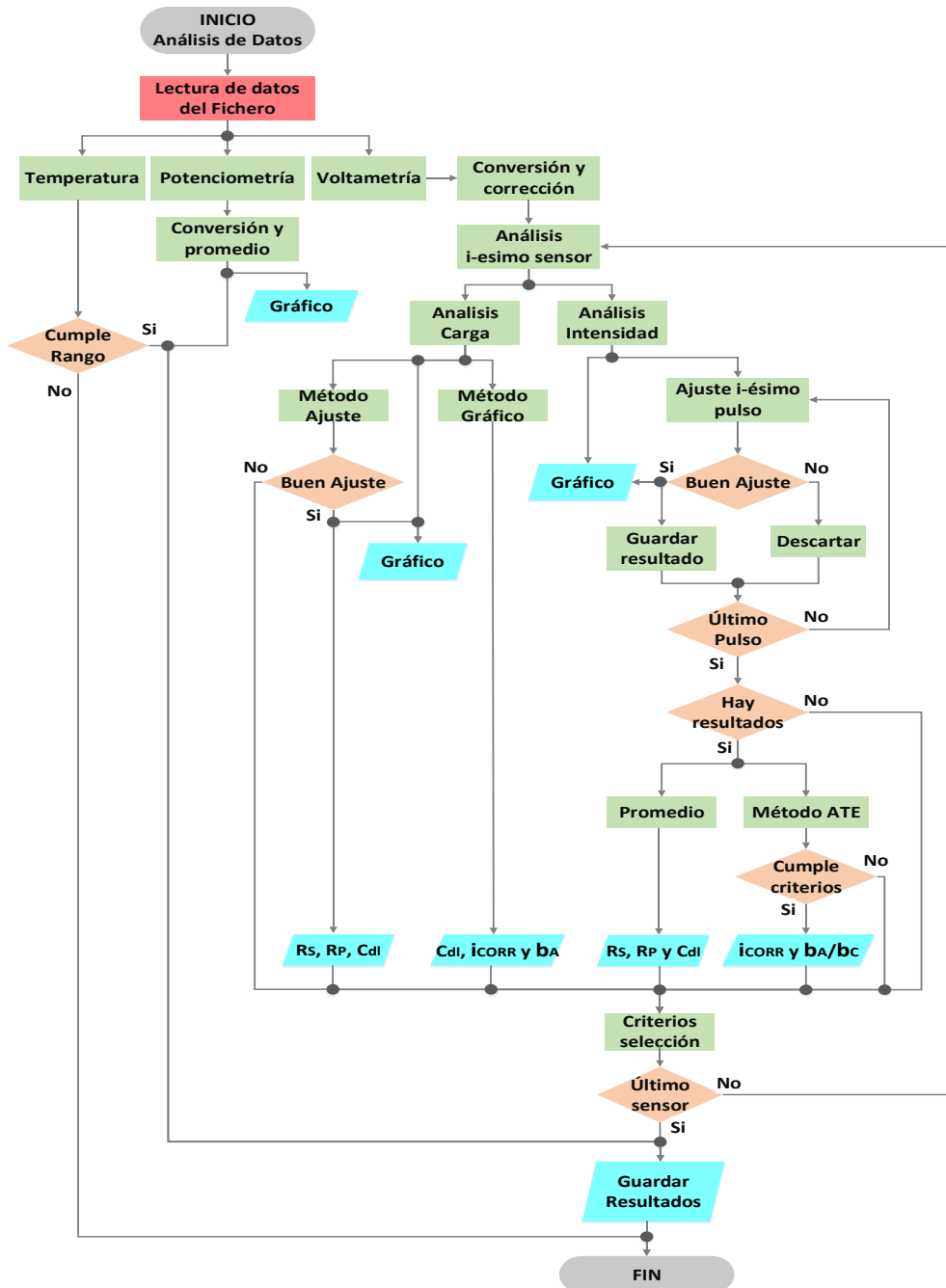


Figura 4.26. Flujograma de la parte de análisis de datos del código.

resistencia eléctrica (R_s), la resistencia a la polarización (R_p), la capacidad de la doble capa (C_{dl}) y las pendientes de Tafel (b_A y b_C). El primer paso es la transformación de la información digital a intensidad de corriente. Para ello basta con dividir el valor de potencial, calculado según la ecuación 4.3, por el valor de la resistencia de la escala de corriente empleada en la medida (1 o 100 k Ω). Tras esta conversión se han diseñado dos formas alternativas de cálculo.

En primera instancia los parámetros de corrosión se obtienen a partir del ajuste de la curva intensidad-tiempo de los distintos pulsos de excitación. Si el Error Porcentual Absoluto Medio (*MAPE*) (ver ecuación 2.30 del capítulo 2) obtenido entre la curva experimental y ajustada es inferior al 5 % dicho pulso se descarta del análisis. Si existen suficientes pulsos ajustados de forma satisfactoria se realiza el promedio para obtener los parámetros R_s , R_p y C_{dl} . Para determinar i_{CORR} por el método *ATE* descrito en el capítulo 3 se establecen una serie de criterios para evitar obtener valores anómalos. En función del número de pulsos correctamente ajustados i_{CORR} se calcula por la intersección de las dos rectas de Tafel o por la intersección de solamente una de ellas en el OCP. En la segunda alternativa se toman los resultados obtenidos del ajuste por mínimos cuadrados de la curva de carga (ver apartado 2.5.2.2 del capítulo 2). Si este ajuste no fuese satisfactorio se recurre a los resultados obtenidos del análisis gráfico de la curva carga-tiempo (ver Figura 2.19 del capítulo 2).

Dadas las múltiples ramificaciones que presenta el código en el bloque de análisis de la voltametría (ver Figura 4.26), es posible que finalmente un mismo parámetro haya sido determinado por ambos métodos (curva de carga y de intensidad). Por este motivo, es necesario establecer un criterio de selección. Preferentemente se almacenarán los resultados de R_s , R_p y C_{dl} obtenidos por ajuste de la curva de carga. Por el contrario, el valor de i_{CORR} y de las pendientes de Tafel (b_A y b_C) será el calculado por el método *ATE*.

Tanto el bloque de potenciometría como el de voltametría están programados para analizar de forma autónoma los datos de las distintas réplicas de cada tipo de

sensor. Además de los gráficos finales de monitorización de la estructura, se generan otros gráficos adicionales durante el proceso de análisis que permiten evaluar en detalle los resultados correspondientes a un fichero concreto.

Analizando amplios sets de ficheros se ha comprobado que la velocidad de análisis del código es 20 veces superior a la conseguida mediante herramientas de análisis convencionales como Excel. Otra ventaja del código es que ha sido diseñado para prescindir de supervisión durante el análisis y además puede programarse para ser ejecutado de forma automatizada tras las medidas. Esto permite obtener los resultados de la monitorización en tiempo real sin necesidad de técnicos que se desplacen hasta la estructura para recoger la información, ni de personal especializado que la analice.

4.6.3. Conclusiones

Los distintos componentes previstos para el sistema *INESSCOM*, según la propuesta del punto 4.3, han sido desarrollados teniendo en cuenta las características generales más relevantes de las estructuras de hormigón a monitorizar.

La tecnología de fabricación e instalación del sensor de corrosión y de los distintos accesorios (soporte y conexión a la estructura) es relativamente sencilla y se ha demostrado que los materiales empleados garantizan la robustez y durabilidad del dispositivo.

Para complementar la información recogida por el sensor de corrosión, se propone monitorizar el estado de la capa de recubrimiento de las armaduras (presencia de cloruros y cambios en el pH) mediante el uso de sensores potenciométricos. Para ello se incluye un pseudoelectrodo de referencia de acero inoxidable cuyo potencial una vez embebido es lo suficientemente estable para monitorizar a medio y largo plazo cambios relevantes la respuesta de los sensores.

Para evaluar de forma fiable el estado de una estructura es conveniente instalar sensores en diversos puntos de control (CP). En el sistema *INESSCOM* se incluye un

sistema electrónico capaz de gestionar este tipo de redes de sensores. Sus principales funciones son aplicar las técnicas de medida en los distintos CP, registrar la respuesta de los sensores y almacenar todos los datos de forma ordenada en un repositorio accesible desde un centro de control remoto. Todas estas tareas se realizan de forma programada y autónoma.

La monitorización en tiempo real es posible gracias a la aplicación informática de análisis desarrollada. Se trata de un código de instrucciones que se implementa a través del programa R, uno de los softwares libres más empleados en el campo del análisis de datos. El protocolo programado es altamente robusto, por lo que no precisa supervisión. Aun así, puede ser fácilmente adaptado caso de modificarse el número o tipología de sensores incluidos en *INESSCOM*. Esta herramienta organiza y analiza los ficheros de datos almacenados en el sistema electrónico para ofrecer al usuario las tablas y gráficas de seguimiento del estado de la estructura. Esta aplicación de postprocesado puede implementarse directamente desde la computadora del sistema electrónico instalado en la estructura o desde una unidad de control remoto para monitorizar de forma simultánea múltiples estructuras.

Gracias al desarrollo descrito en este capítulo, el sistema *INESSCOM* está listo para ser implementado en estructuras de hormigón armado. Esto quedará demostrado en los próximos apartados.

4.7. RESPUESTA DEL SISTEMA EN HORMIGÓN

Antes de implementar el sistema *INESSCOM* en estructuras reales se considera necesario realizar una serie de comprobaciones. Se trata de evaluar la capacidad del sistema para monitorizar elementos fabricados con hormigón convencional y con hormigón de altas prestaciones reforzado con fibras, *UHPFRC* (del inglés *Ultra High Performance Fiber-Reinforced Concrete*).

La elevada compacidad del *UHPFRC* hace que tenga una resistencia eléctrica del orden de varios cientos de $k\Omega \cdot \text{cm}$, lo que limita considerablemente el paso de

corriente^{35,36}. Uno de los principales riesgos es que la señal registrada en los sensores sea tan baja que se solape con el ruido eléctrico, impidiendo así el análisis experimental y, por tanto, la obtención de los parámetros de corrosión. Además, el *UHPFRC* posee un alto contenido en fibras metálicas dispersas de forma aleatoria en la matriz cementante. Esto podría provocar el contacto eléctrico (cortocircuito) entre los distintos sensores embebidos y enmascarar los resultados obtenidos.

Por tanto, en este punto se verifica si el alto contenido en fibras y la elevada resistencia eléctrica del *UHPFRC* suponen una limitación a la hora de determinar la velocidad de corrosión. Para ello se estudia la respuesta del sensor de corrosión en probetas de *UHPFRC* y en probetas de hormigón convencional con baja relación a/c. Como se verá en el próximo apartado, este hormigón de altas prestaciones es el utilizado en una serie de estructuras en las que se implementa *INESSCOM*. Por tanto, para garantizar el éxito de la monitorización, es importante llevar a cabo este estudio previo de laboratorio.

4.7.1. Materiales y métodos

Para verificar si la inclusión de fibras metálicas en el hormigón provoca un efecto de cortocircuito entre los sensores y las armaduras se fabricó una probeta cúbica de 150 mm de lado con *UHPFRC* cuyo esquema se muestra en la Figura 4.27. En ella se dejaron embebidos cuatro sensores con una superficie de trabajo (S_T) de 9 cm² en distinta posición fijados a otros cinco sensores de mayor tamaño ($S_T = 23$ cm²) colocados a modo de armaduras verticales (ver Figura 4.28). Esta configuración ha sido diseñada para concentrar en un pequeño volumen de hormigón un elevado número de elementos metálicos (9 sensores) susceptibles de cortocircuitarse por

³⁵ W. Wang, J. Liu, F. Agostini, C. A. Davy, F. Skoczylas and D. Corvez, Durability of an Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC) under progressive aging, Cement and Concrete Research, 2014, Vol. 55, pp. 1-13.

³⁶ M.K. Kim, D.J. Kim and Y-K. An, Electro-mechanical self-sensing response of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete in tension, Composites Part B: Engineering, 2018, Vol. 134, pp. 254-264.

contacto con las fibras metálicas. Para realizar medidas de resistividad se empleó una probeta de *UHPFRC* cúbica de 100 mm de lado sin ningún elemento embebido.

Tanto de la probeta cúbica con sensores como de la probeta testigo se fabricaron dos réplicas, una con microhormigón convencional (*MHC*) de relación a/c 0.4 y otra con *UHPFRC* (ver Figura 4.28). Para el *MHC* se utilizó la siguiente dosificación:

- Cemento _____ 500 kg/m³
- Árido 0/4 _____ 1661 kg/m³
- Agua _____ 200 kg/m³
- Superplastificante _____ 5 kg/m³

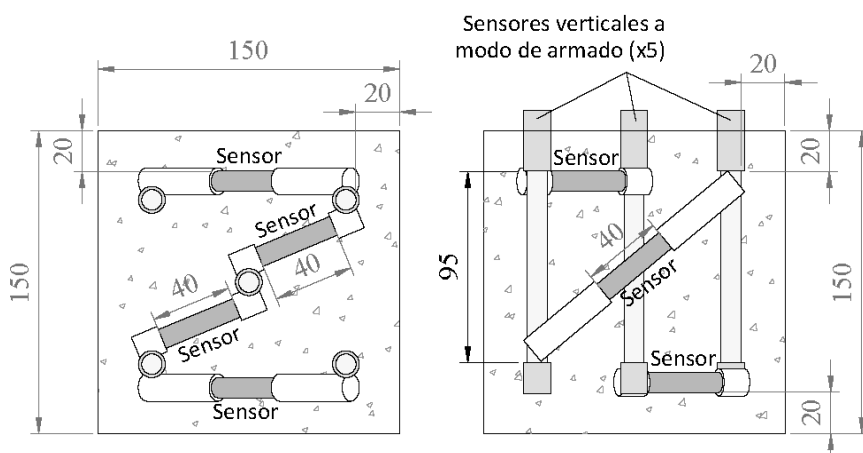


Figura 4.27. Esquema en planta (izquierda) y en alzado (derecha) de la probeta cúbica fabricada para comprobar la influencia de las fibras metálicas del *UHPFRC* en la respuesta de los sensores. Cotas en mm.

Como *UHPFRC* se ha empleado el hormigón Formex® desarrollado por investigadores de la Universidad Politécnica de Valencia y las empresas valencianas RDC e IDIFOR. El estudio de este material es objeto de dos proyectos de

investigación en los que colabora el autor de este trabajo^{37,38}. La resistencia a compresión del *MHC* a 28 días fue de 80.9 MPa y la del UHPFRC fue de 156.3 MPa en probetas prismáticas.

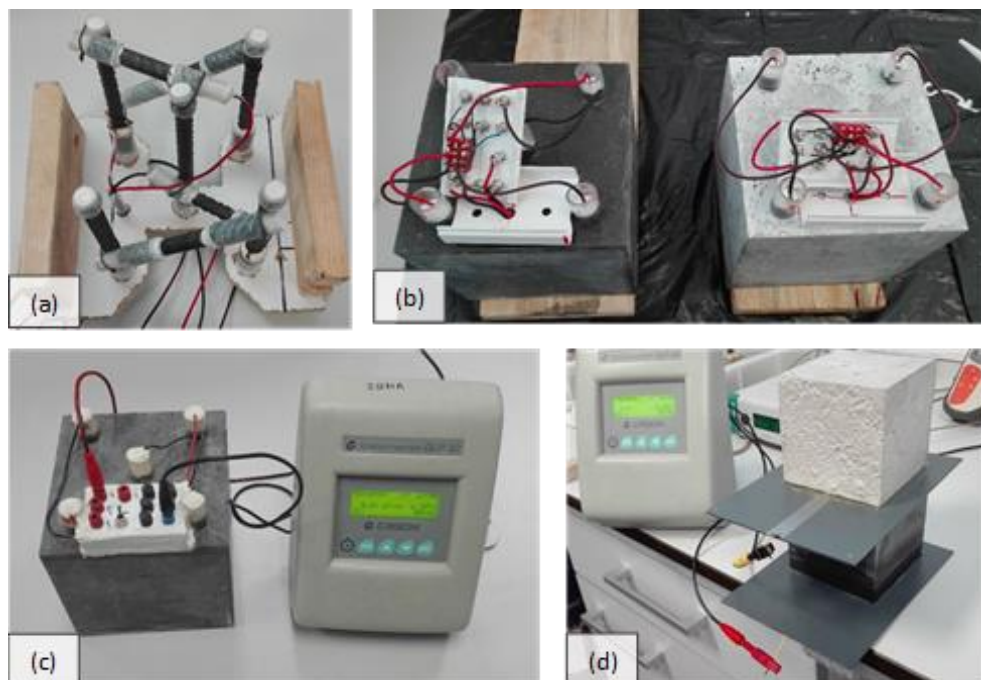


Figura 4.28. Ensamblado de los sensores de corrosión (a); instalación de cajas de conexiones en probetas hormigonadas (b); y medida de conductividad entre los sensores (c) y en la probeta testigo (d).

³⁷ Durabilidad y Vida Útil del Hormigón de Muy Alto Rendimiento. (30th December 2016 - 30th December 2019), ref. BIA2016-78460-C3-3-R, Agencia Estatal de Investigación.

³⁸ Rethinking coastal defense and green-energy service infrastructures through enhanced durability high-performance fiber reinforced cement-based materials. (1th January 2018 - 1th January 2021), ref. 760824, European Commission H2020.

Para evaluar la respuesta de los sensores se utilizó una probeta prismática de dimensiones 250 x 150 x 130 mm. Como se observa en el esquema de la Figura 4.29, en esta probeta fueron embebidas dos barras de acero corrugado de 16 mm de diámetro y 220 mm de longitud, a las que se fijaron dos sensores de corrosión con el diseño más avanzado descrito en el punto 4.6.1.1. Además, se incluye una barra de acero inoxidable de 12 mm de diámetro y 220 mm de longitud para comprobar su comportamiento como pseudorreferencia (*PsR*) (ver apartado 4.6.1.1). De este tipo de muestra se fabricaron dos ejemplares (ver Figura 4.30), una con *UHPFRC* y otra con hormigón convencional cuyas dosificaciones ya han sido referenciadas en el párrafo anterior. En el caso del *UHPFRC* se ha añadido un colorante rojo durante el proceso de fabricación por cuestiones de diseño estético que en ningún caso afectan a sus propiedades físicoquímicas.

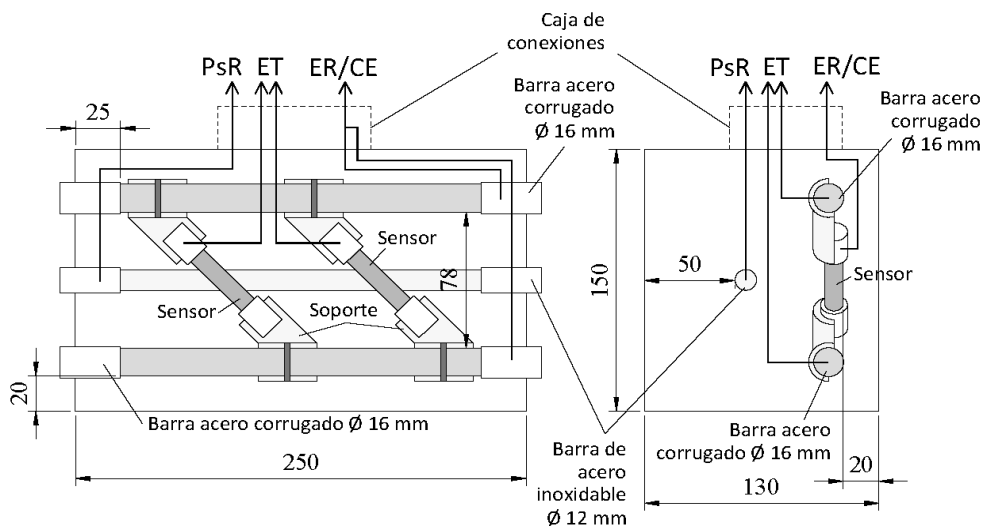


Figura 4.29. Esquema en planta (izquierda) y en vista lateral (derecha) de la probeta prismática fabricada para estudiar la respuesta de los sensores de corrosión y la pseudorreferencia. Cotas en mm.

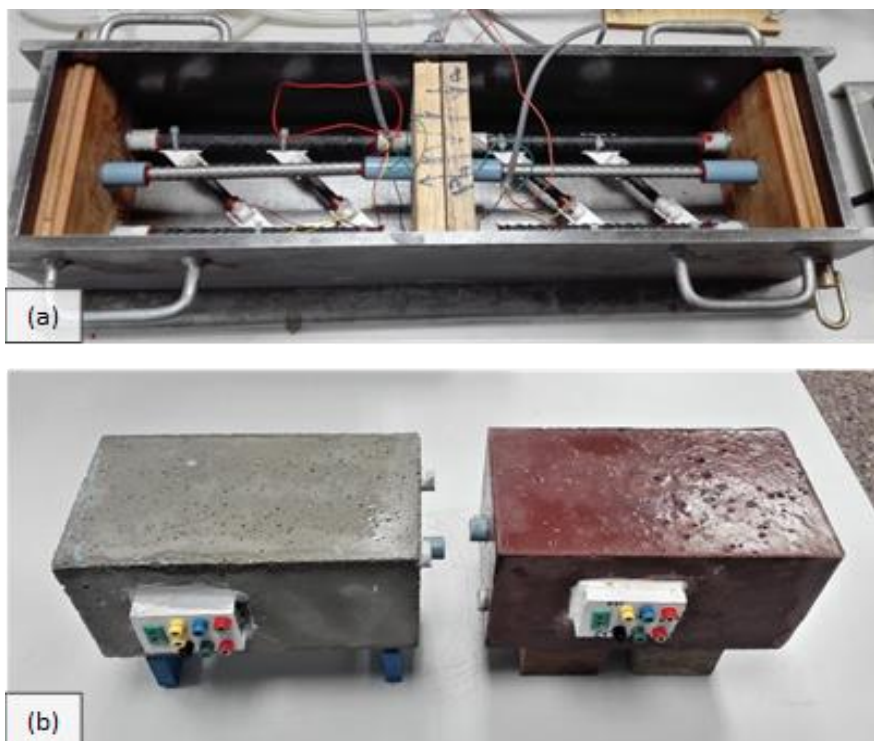


Figura 4.30. Ensamblaje de los sensores antes del hormigonado (a) y aspecto de las probetas tras el desmoldado e instalación de la caja de conexiones (b).

En todos los casos los sensores fueron fabricados con barras de acero corrugado de diámetro 10 mm y el espesor de la capa de recubrimiento de hormigón fue de 20 mm. La *PsR* fue embebida a 50 mm de profundidad para conseguir un entorno alcalino estable. Tras el desmoldado de las distintas probetas, se instaló una caja de conexiones en la superficie para conectar los equipos electrónicos (ver Figura 4.28 y Figura 4.30). Todas las muestras se mantuvieron en cámara de curado durante 28 días. Finalizado este periodo las condiciones de exposición fueron las propias del laboratorio en el que se realizó el estudio.

En la probeta cúbica se comprobó la continuidad eléctrica entre los distintos sensores tras el desmoldado mediante un multímetro FLUKE 28-II. Posteriormente únicamente se realizaron medidas de conductividad durante los primeros 35 días

utilizando un conductímetro Crison modelo GLP 32 (ver Figura 4.28). La medida se realizó entre el conjunto de sensores verticales, que representan el armado del elemento, y cada uno de los otros cuatro sensores de menor tamaño (ver Figura 4.27). En las probetas testigo también se determinó la conductividad, pero en este caso durante un periodo más amplio, concretamente 5 meses.

En las probetas prismáticas se realizaron medidas periódicas de los distintos parámetros de corrosión empleando el método *ATE* descrito en el capítulo 3. Para aplicar la secuencia de pulsos potencioestáticos de este método se emplearon los sensores como electrodo de trabajo (*ET*) y las dos armaduras como referencia/contraelectrodo (*ER/CE*) (ver Figura 4.29). El potencial de estos elementos y el de la *PsR* se midió utilizando un electrodo de calomelanos saturado (*ECS*) colocado sobre una esponja húmeda en la cara superior de la probeta (ver Figura 4.31). Estos ensayos descritos fueron aplicados de forma periódica durante 5 meses. En las medidas voltamétricas se introdujo la nueva tecnología electrónica

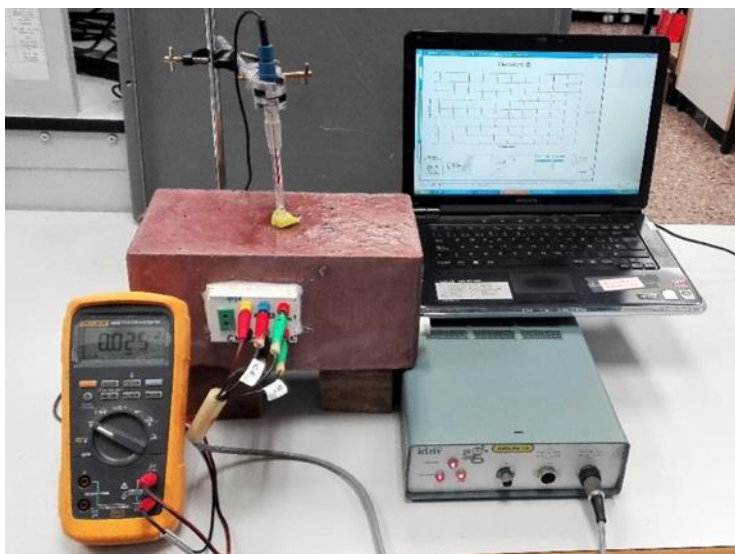


Figura 4.31. Ensayo para estudiar la respuesta del sistema de medida en las probetas prismáticas. Para medir el potencial eléctrico se utiliza un multímetro (izquierda) y para aplicar la voltametría de pulsos el equipo *AVOLPA* (derecha).

desarrollada para el sistema *INESSCOM*, en concreto el equipo *AVOLPA* descrito en el punto 4.6.2.1. Para las medidas de potenciometría se utilizó el multímetro referenciado en el párrafo anterior. Para aproximar las condiciones de ensayo a las de una medida de campo se prescindió del uso de caja de Faraday (ver Figura 4.31).

4.7.2. Resultados y discusión

Las medidas de continuidad eléctrica realizadas tras el desmoldado, confirmaron que no existía contacto eléctrico entre los distintos sensores embebidos en las probetas cúbicas por la presencia de fibras metálicas. La Figura 4.32.a muestra el seguimiento de la resistencia eléctrica entre cada sensor y el armado durante 35 días. Es destacable que la probeta *UHPFRC*, pese a contener fibras, presenta una resistencia eléctrica próxima a 10 k Ω hacia el final del periodo, valor 20 veces superior al obtenido en la probeta de *MHC*. La resistividad, determinada en las probetas testigo, presenta una tendencia similar (ver Figura 4.32.b). En este caso, los valores del *UHPFRC* parecen estabilizarse en torno a 450 k Ω *cm a partir de los 120 días de seguimiento, siendo 5 veces superiores a los del *MHC*.

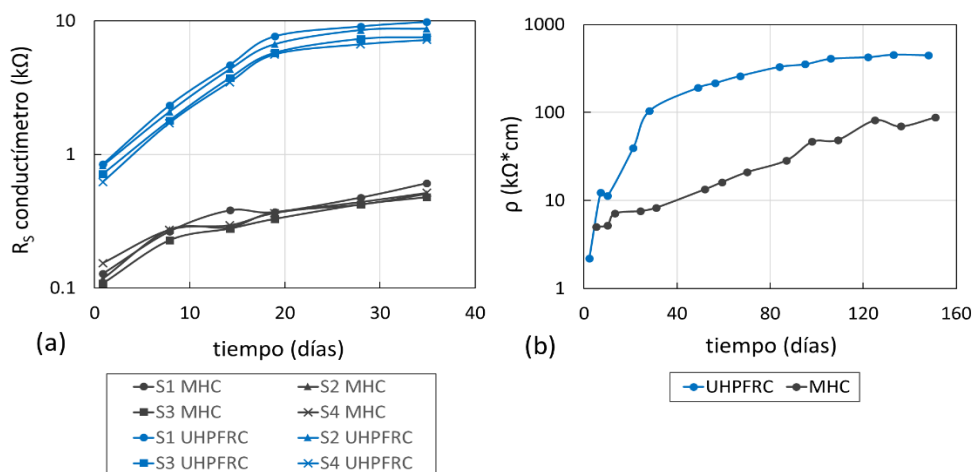


Figura 4.32. Seguimiento de la resistencia eléctrica (R_s) entre los sensores y las armaduras (a); y evolución de la resistividad (ρ) en las probetas testigo (b). Ejes de ordenadas en escala logarítmica base 10.

Para comprobar si la elevada resistencia eléctrica del *UHPFRC* supone una limitación para el sistema de monitorización se estudia la respuesta de los sensores de corrosión en las probetas prismáticas. La Figura 4.33 muestra un ejemplo de las curvas intensidad-tiempo obtenidas en las probetas *UHPFRC* y *MHC*. Como puede observarse la señal está exenta de ruido eléctrico pese a que la intensidad

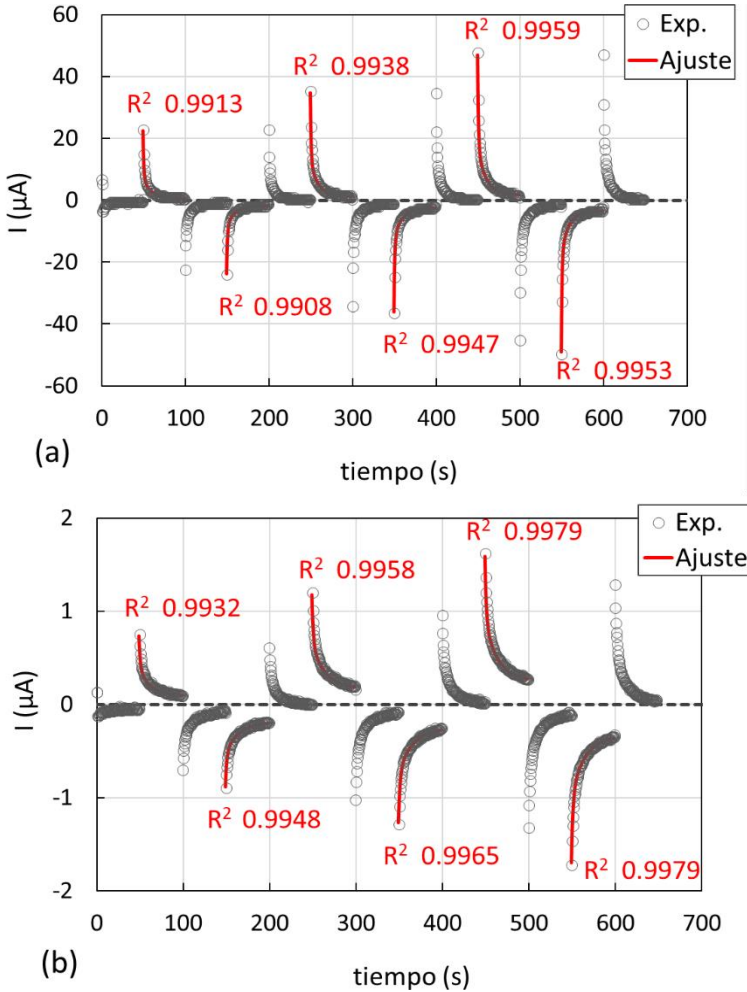


Figura 4.33. Curvas intensidad-tiempo experimentales obtenidas en las probetas *MHC* (a) y *UHPFRC* (b). Se muestra el coeficiente R^2 obtenido en el ajuste de cada uno de los pulsos de excitación.

registrada se encuentra en un rango de valores realmente bajo. El caso más extremo es el de la probeta *UHPFRC* donde la intensidad pico es inferior a $\pm 2 \mu\text{A}$ y la intensidad en estado estacionario (al final de los pulsos de excitación) está por debajo de $\pm 0.3 \mu\text{A}$. Gracias a esta elevada sensibilidad de la tecnología de medida puede realizarse el ajuste de las curvas experimentales con total fiabilidad para obtener los distintos parámetros de corrosión. De hecho, el coeficiente R^2 , que expresa la dispersión experimental respecto a la curva de ajuste, es superior a 0.99 en todos los casos.

La Figura 4.34 muestra el seguimiento de la densidad de corrosión (i_{CORR}) durante 5 meses. En los primeros días los valores de i_{CORR} se sitúan entre 0.080 y $0.140 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ligeramente superiores a los que correspondería a un hormigón en estado pasivo según la norma UNE 112072:2011³⁹. Este fenómeno se atribuye a la inestabilidad del sistema electroquímico durante la formación de la capa pasiva, periodo establecido en aproximadamente 7 días según algunos estudios^{40,41}. Tras este periodo inicial, la velocidad de corrosión de la probeta *UHPFRC* disminuye drásticamente. El sistema de medida es capaz de registrar de forma reproducible este descenso en i_{CORR} , así como su posterior estabilización en torno a $0.010 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La medida de i_{CORR} en el *MHC*, además de ser también reproducible, aparece claramente diferenciada de la del *UHPFRC* en el gráfico de seguimiento. En este caso, la evolución es ligeramente distinta, pues solamente a partir de los 40 días de estudio, i_{CORR} comienza a descender lentamente hasta estabilizarse aparentemente durante el último mes. Los valores registrados en este periodo final se sitúan próximos a $0.040 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 5 veces superiores a los del *UHPFRC*.

³⁹ UNE 112072:2011, Laboratory measurement of corrosion speed using the polarization resistance technique, Aenor, 2011.

⁴⁰ A. Fraaij, J.M. Bijen, Y.M. de Haan, The reaction fly ash in concrete. A critical examination, Cement and Concrete Research, 1989, 19, pp. 235-246.

⁴¹ A. Poursaei and C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, Cem. Concr. Res. 2007, 37 (7), p. 1127.

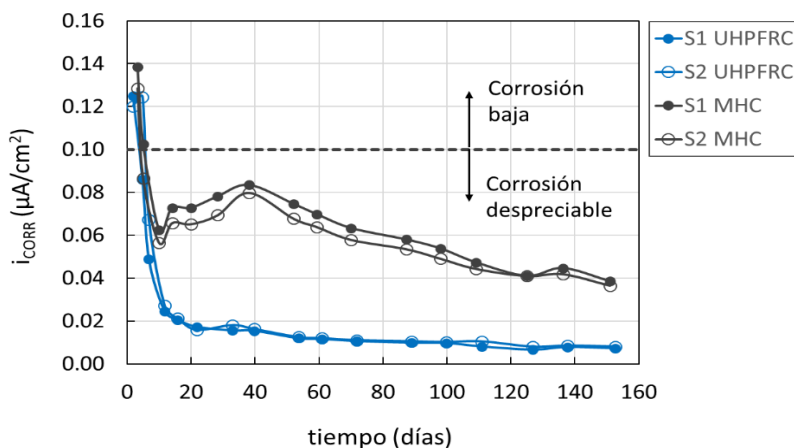


Figura 4.34. Gráfico de seguimiento de i_{CORR} .

La Figura 4.35 recoge los gráficos de seguimiento del resto de parámetros de corrosión. En todos los casos, se mantiene la reproducibilidad y sensibilidad observada para el parámetro i_{CORR} , observándose también una diferenciación clara entre los dos tipos de hormigón estudiados. Como es de esperar, las variaciones en la resistencia a la polarización (R_p) son inversamente proporcionales a las de i_{CORR} . La capacidad de la doble capa (C_{dl}) presenta una evolución prácticamente idéntica a i_{CORR} , situándose al final del periodo en torno a 15 y 70 $\mu F/cm^2$ para el *UHPFRC* y el *MHC* respectivamente. Para la resistencia eléctrica (R_s), obtenida también por el método *ATE*, las diferencias entre ambos tipos de hormigón son incluso mayores. En el *MHC* R_s presenta una tendencia creciente, alcanzando al final del estudio valores próximos a 2 k Ω . Por el contrario, R_s se estabiliza en el *UHPFRC* en torno a 75 k Ω una vez superados los 2 primeros meses. El coeficiente de Stern-Geary B también ha sido calculado en cada medida. Si se obvia el periodo inicial de inestabilidad, el promedio de este parámetro se sitúa en 50 y 43 mV para el *UHPFRC* y el *MHC* respectivamente. Estos valores no están demasiado alejados de los 52 mV establecidos en bibliografía para muestras en estado pasivo.⁴²

⁴² M.C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J.A. Gonzalez, ASTM STP 906, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1986, p. 43.

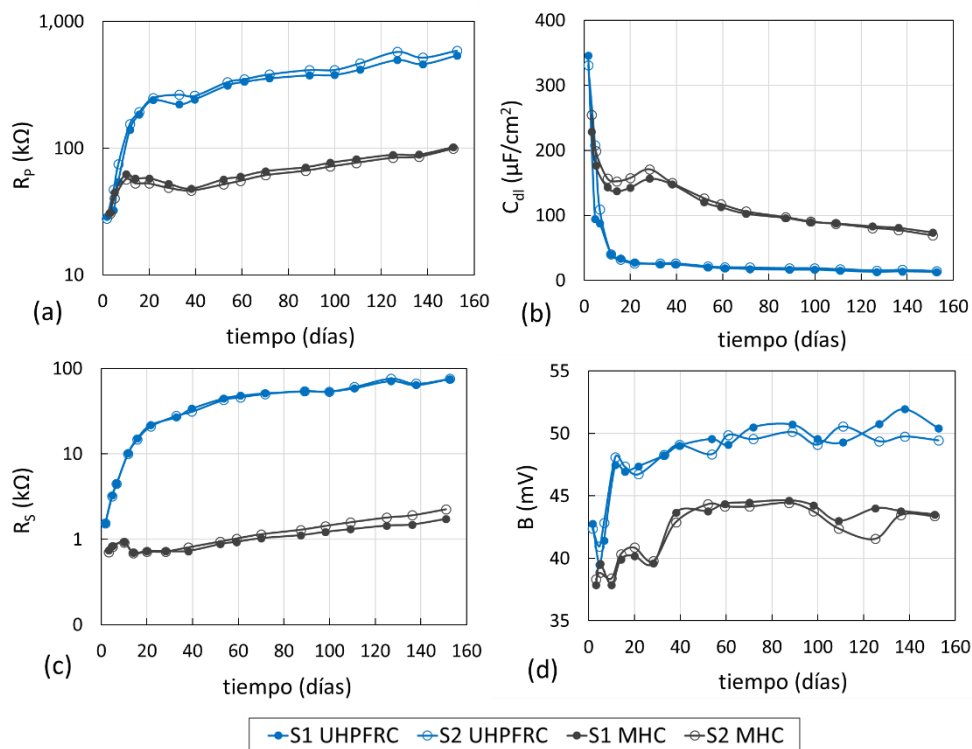


Figura 4.35. Gráficos de seguimientos de los parámetros R_p (a), C_{dl} (b), R_s (c) y B (d). Ejes de ordenadas de los gráficos (a) y (c) en escala logarítmica base 10.

La Figura 4.36.a recoge el seguimiento del potencial de corrosión (E_{CORR}) de los sensores de corrosión y las armaduras empleando un electrodo de referencia externo de calomelanos (ECS). Durante los primeros 2 meses se observa una evolución hacia valores más positivos que estarían asociados a un riesgo de corrosión bajo según las normas ASTM C876-09 y UNE 112083-2010^{43,44}. Superado

⁴³ ASTM, 2009. C876-09: Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, 03.02, pp. 446-451.

⁴⁴ UNE 112083-2010, Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado, Aenor, 2010.

este periodo, el E_{CORR} comienza a estabilizarse hasta alcanzar al final del estudio valores aproximados de -100 y -40 mV en el *MHC* y en el *UHPFRC*, respectivamente. Además, se observa que las diferencias entre los sensores y las armaduras de cada probeta son mínimas. Pese a las pequeñas oscilaciones producidas por la variación de la temperatura y la humedad, la medida es lo suficientemente precisa y reproducible para diferenciar claramente ambos tipos de hormigón.

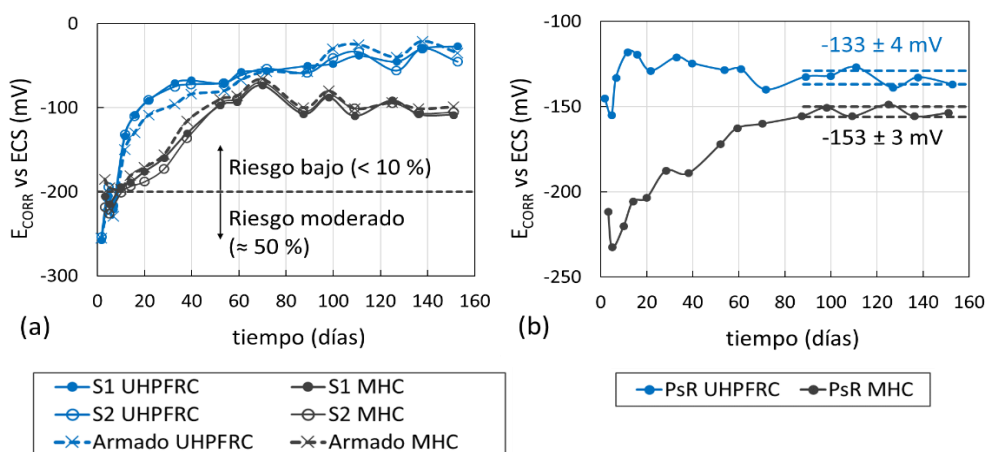


Figura 4.36. Gráficos de seguimiento del E_{CORR} de los sensores y las armaduras (a), y también de las PsR (b).

Por otro lado, se ha estudiado la estabilidad de la pseudorreferencia (*PsR*) de acero inoxidable en los dos tipos de hormigón empleados. La Figura 4.36.b muestra la evolución del E_{CORR} a lo largo de los 5 meses de estudio. Como se observa, el potencial de la *PsR* embebida en la probeta de *MHC* evoluciona desde valores iniciales próximos a -200 mV hasta estabilizarse en valores más positivos a partir de los 2 meses de estudio. El valor promedio durante los 3 últimos meses es de -153 ± 3 mV. El E_{CORR} de la *PsR* embebida en la probeta *UHPFRC* se mantiene prácticamente invariable durante todo el estudio, alcanzando un valor promedio de -133 ± 4 mV durante los 3 últimos meses. Los valores registrados en ambos tipos de hormigón son muy similares y se encuentran dentro del rango de -100 a -200 mV establecido en otros estudios para electrodos de similar composición a la *PsR* utilizada.^{30,31,32}

4.7.3. Conclusiones

Se ha estudiado la capacidad del sistema *INESSCOM* para monitorizar hormigones de altas prestaciones. Para ello, los componentes principales del sistema, descritos en el punto 4.6.1.1, fueron embebidos en probetas fabricadas con microhormigón convencional a/c 0.4 (*MHC*) y *UHPFRC*. A partir de estos primeros prototipos se desarrolló de forma exitosa la tecnología electrónica de medida, descrita en el apartado 4.6.2.1, que se incorpora en el sistema de monitorización.

En primera instancia, se observó que el alto contenido en fibras del *UHPFRC* no supone una limitación para el sistema de medida. Para ello se comprobó que ninguno de los sensores embebidos se encontraba en contacto eléctrico con las armaduras adyacentes u otros sensores debido a las fibras.

La resistividad obtenida para el *UHPFRC* en un periodo de 5 meses se situó por encima de $450 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$, 5 veces superior del *MHC* también de elevada compacidad (a/c 0.4). Aunque a priori esto podría limitar la capacidad de medida del sistema, se comprobó que la señal eléctrica registrada durante los ensayos no contenía ruido eléctrico pese a que el rango de intensidades se situaba entre 0.3 y $2 \mu\text{A}$.

La velocidad de corrosión en el *UHPFRC* alcanzó valores extremadamente bajos habiendo transcurrido solamente una semana desde la fabricación de las muestras. Esta tendencia se consiguió monitorizar de forma muy reproducible a través del parámetro i_{CORR} , cuyo valor se mantuvo prácticamente constante a partir del segundo mes en torno a $0.010 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En el *MHC* los valores se estabilizaron a partir del cuarto mes en torno a $0.040 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tanto en i_{CORR} como en el resto de parámetros de corrosión se obtuvo una elevada reproducibilidad y sensibilidad en la medida. Pues, aunque en todos los casos el rango de valores registrados fue muy reducido, se pudo diferenciar claramente el comportamiento del *UHPFRC* y el *MHC* en los gráficos de monitorización.

También se ha comprobado que el potencial de la pseudorreferencia de acero inoxidable embebida permaneció muy estable a partir del segundo mes de haber sido embebida. Se obtuvo un E_{CORR} aproximado de -153 ± 3 mV y -133 ± 4 mV para el *MHC* y el *UHPFRC* respectivamente. Estos valores están muy próximos a los obtenidos en otros estudios aún en presencia de cloruros. Si bien, es recomendable asegurar que la zona en la que está embebida la pseudorreferencia mantiene una elevada alcalinidad, para ello basta con instalarla lo más alejada posible de la superficie exterior.

Una vez validada la fiabilidad del sistema de medida *INESSCOM* para monitorizar hormigones con muy bajo nivel de corrosión, el siguiente paso es su implementación en estructuras a escala real.

4.8. IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA

En los apartados anteriores el sistema *INESSCOM* no se ha implementado de forma íntegra, ya que se trataba de estudios de laboratorio donde se estudiaba la respuesta de un número reducido de sensores de forma temporal.

En este punto se muestran dos ejemplos donde *INESSCOM* se implementa en su versión más completa para monitorizar permanentemente el estado de estructuras reales de hormigón: un prototipo a escala reducida y dos bateas marinas. En ambos casos se realiza el seguimiento de distintas zonas de forma simultánea y automatizada. Para ello el sistema integra: i) el conjunto de sensores descrito en el punto 4.6.1, ii) el sistema electrónico autónomo de adquisición y transmisión de datos descrito en el punto 4.6.2.1; y iii) la aplicación informática descrita en el punto 4.6.2.2 que permite obtener los resultados de la monitorización en tiempo real.

4.8.1. Monitorización de una estructura prototipo

La primera implementación real de *INESSCOM* se ha realizado en una estructura de hormigón armado a escala reducida fabricada a modo de prototipo dentro de uno

de los proyectos de investigación en los que se participa³⁷. El proceso de diseño y ejecución de esta estructura queda recogido en el trabajo final de grado de uno de los estudiantes de Ingeniería de Edificación tutelados por el grupo de investigación. La estructura ha sido estratégicamente diseñada para optimizar y calibrar el sistema de sensores que actualmente monitoriza simultáneamente 18 puntos de control (CP) diferentes de forma remota.

En este apartado se muestran los detalles más relevantes de la implementación del sistema, así como los resultados obtenidos hasta ahora.

4.8.1.1. Materiales y métodos

La estructura de hormigón ha sido diseñada y fabricada por el departamento de Construcciones Arquitectónicas de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV) y se encuentra ubicada en las instalaciones de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Edificación (*ETSIE*) de la UPV. Como se observa en el esquema de la Figura 4.37, está formada por una losa de 3.0 x 1.2 m y 0.15 m de espesor soportada por tres pilares de sección 0.15 x 0.15 m y un muro de 3 m de largo y 0.15 m de espesor. La altura de estos elementos portantes es de 1.15 m. La cimentación de cada pilar consiste en una zapata aislada de 0.55 x 0.55 m y profundidad 0.3 m, mientras que en el muro se ejecutó una zapata corrida de ancho 0.55 m, longitud 3.4 m y profundidad 0.3 m. Las armaduras de refuerzo empleadas fueron de diámetro 10 mm en todos los casos, siendo el espesor mínimo de la capa de recubrimiento de 2 cm. La Figura 4.38, Figura 4.39 y Figura 4.40 muestran las distintas fases de ejecución de la estructura.

La Tabla 4.2 recoge los detalles de la dosificación del hormigón empleado en cada uno de los elementos de la estructura. En todos los casos se utilizó una relación a/c de 0.65. Para potenciar la corrosión de las armaduras se contaminó con cloruros (añadiendo al agua de amasado 35 g/L de NaCl) el pilar nº 3 y la parte superior del muro (Zona A) (ver Figura 4.37).

Tabla 4.2. Dosificación del hormigón empleado en cada elemento de la estructura.

Elemento	a/c	Cemento (kg/m ³)	Agua (kg/m ³)	Árido fino (kg/m ³)	Árido grueso (kg/m ³)	Aditivo (kg/m ³)
Cimentación	0.65	300 (CEM II 42.5 R)	195	1187.9 (0/4)	639.6 (4/10)	2.1 (Superplast.)
Losa, muro y pilares	0.65	335 (CEM II 42.5 R)	217.8	578.6 (0/2) 578.6 (0/4)	578.6 (4/8)	2.4 (Superplast.)



Figura 4.38. Replanteo de la cimentación (a), excavación de los pozos y zanja (b), vertido de hormigón de limpieza (c), montaje del armado (d) y hormigonado de la cimentación (e).



Figura 4.39. Fijación de los sensores a las armaduras de los pilares (a y b) y del muro (c) antes del encofrado (d).

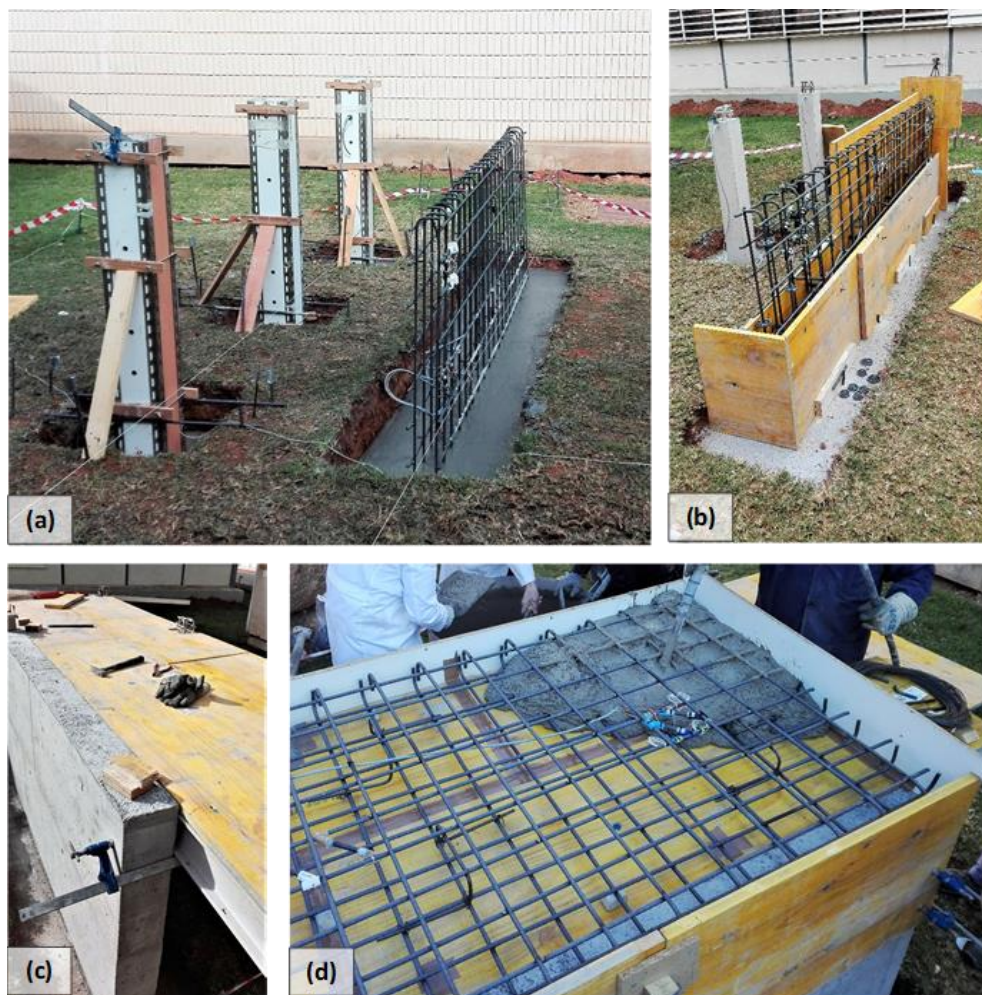


Figura 4.40. Encofrado de los pilares (a) y el muro (b). Tras su hormigonado y desencofrado se ejecuta la losa (c y d).

Para monitorizar de forma completa la estructura se dejaron embebidos sensores en todos los elementos portantes y en la losa. Como resultado se instalaron un total de 18 puntos de control (CP), cuya distribución en la estructura se representa en el esquema de la Figura 4.37. En cada pilar existen 3 CP, uno de ellos en la parte enterrada sobre la cimentación (Zona B), uno a mitad de altura (Zona M) y otro en la parte alta (Zona A). El muro cuenta con 6 CP; tres en la parte alta contaminada

con cloruros (Zona A) y tres en la parte baja no contaminada (Zona B). Los 3 CP de la losa están distribuidos a lo largo del eje central de forma equidistante, por lo que su entorno local presenta a priori las mismas propiedades.

Todos los sensores fueron fijados a las armaduras previamente al encofrado y hormigonado de la estructura (ver Figura 4.39 y Figura 4.40). La Tabla 4.3 recoge la relación de sensores instalados en los distintos elementos. En todos los CP se instalaron 2 sensores de corrosión y se realizó la conexión eléctrica a las armaduras (ver apartado 4.6.1.1). De forma adicional, en al menos un CP de cada elemento, se instalaron los sensores potenciométricos descritos en el punto 4.6.1.2 para la

Tabla 4.3. Tipo y número de sensores embebidos en los distintos puntos de control (CP) de cada elemento de la estructura según la Figura 4.37.

Elemento	Zona	Parte	CP	Corrosión	pH	cloruros	Temp.
Losa	M	1	1	2	2	2	-
		2	2	2	-	-	-
		3	3	2	2	2	-
Muro	A	1	4	2	2	2	-
		2	5	2	2	2	-
		3	6	2	2	2	-
	B	1	7	2	-	-	-
		2	8	2	-	-	-
		3	9	2	-	-	-
Pilar 1	A	1	10	2	2	2	-
	M	1	11	2	-	-	-
	B	1	12	2	2	2	-
Pilar 2	A	2	13	2	-	-	-
	M	2	14	2	2	2	-
	B	2	15	2	-	-	-
Pilar 3	A	3	16	2	-	-	-
	M	3	17	2	2	2	1
	B	3	18	2	-	-	-

detección de cambios en el pH y en la concentración de cloruros (ver Tabla 4.3), concretamente 2 ejemplares de cada tipo (ver Figura 4.37). Para monitorizar el potencial de los distintos sensores se dejaron embebidos varios electrodos de referencia, concretamente el de tipo MMO descrito en el punto 4.6.1.2. Esta es la primera implementación en un elemento real de estos sensores potenciométricos. Por tanto, los resultados obtenidos no serán determinantes, sino que se utilizarán únicamente para verificar la respuesta del sistema de medida y para optimizar su diseño de cara a futuros trabajos. Puesto que la extensión de la estructura es reducida, se optó por colocar un único termopar en el CP 17 del pilar 3 para obtener un seguimiento global de la temperatura.

Para monitorizar la respuesta de los sensores en los distintos CP de forma simultánea y automatizada se emplea el sistema electrónico descrito en el apartado 4.6.2.1. En la Figura 4.37 se representa el esquema general de la instalación del sistema de medida en la estructura. Para monitorizar de forma permanente la estructura se incluye un equipo de medida miniaturizado por cada CP. En este caso, como los CP no están demasiado alejados, todos los circuitos electrónicos se instalaron de forma conjunta en una caja estanca fijada sobre la losa de hormigón (ver Figura 4.41). La mini computadora Raspberry Pi (RPi) utilizada para gestionar estos equipos de medida se ubicó en el interior de un armario de mayores dimensiones junto a los dispositivos de almacenamiento, regulación y control del sistema fotovoltaico que alimenta el sistema (ver Figura 4.42). En este último se utilizó un panel solar de 165 W, una batería de 12 V y 180 Ah y un regulador de tensión de 15 A/12 V. Para todas las conexiones realizadas fuera de los armarios se emplearon cajas estancas de superficie (ver Figura 4.41).

En toda la instalación se utilizaron cables multiconductores apantallados alojados en el interior de tubo flexible corrugado fijado a la superficie de la estructura. La Figura 4.43 muestra el aspecto final de la estructura una vez instalado todo el sistema de monitorización.

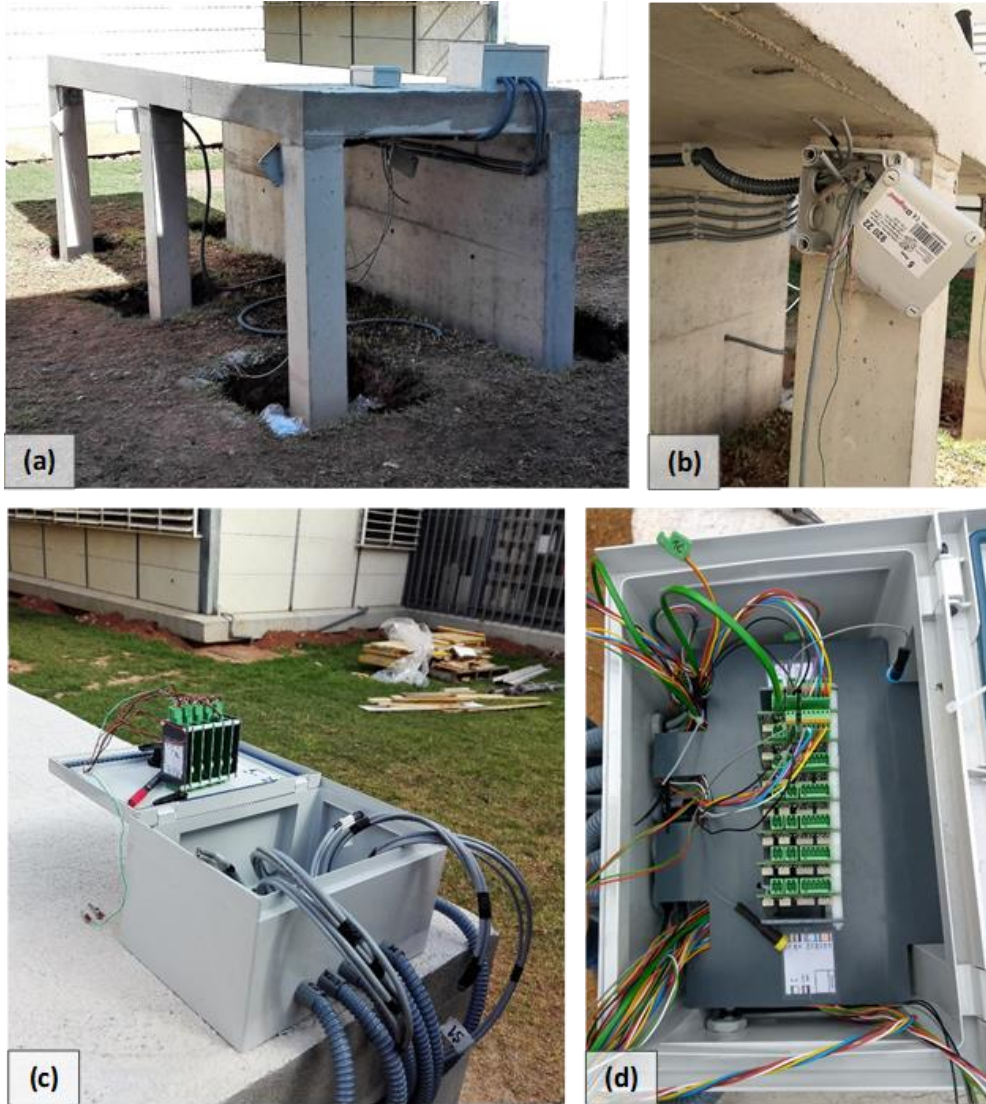


Figura 4.41. Instalación del sistema electrónico de *INESSCOM* en la estructura: distribución del cableado y fijación de cajas de conexión (a y b); e instalación de los equipos de medida en armario estanco (c y d).

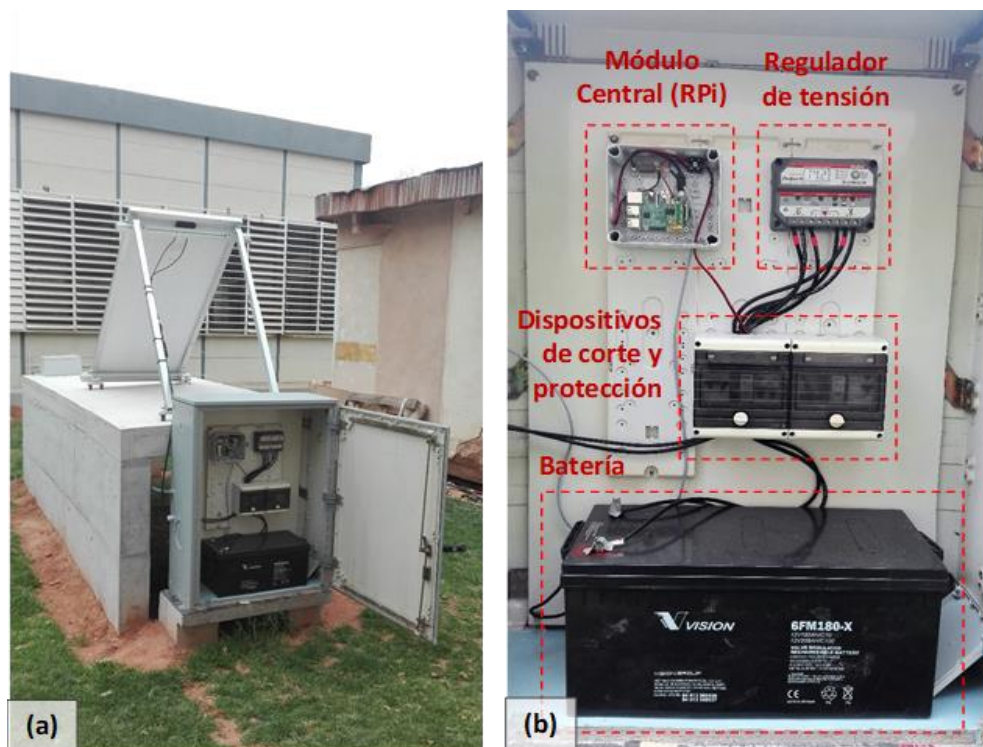


Figura 4.42. Armario central ubicado de forma accesible (a) en cuyo interior se encuentra el módulo central que controla el sistema de medida (RPI) junto a los dispositivos de almacenamiento, regulación y control del sistema fotovoltaico de alimentación (b).

INESCOM ha sido programado para realizar una medida cada 8 horas, es decir, 3 medidas diarias a las 2:00 AM, 10:00 AM y 18:00 PM. La información recogida se almacena en ficheros de datos en un repositorio accesible vía inalámbrica. Un ordenador ubicado en el laboratorio de Electroquímica de la *ETSIE* accede a los datos periódicamente y los analiza mediante la aplicación informática descrita en el punto 4.6.2.2 para generar los gráficos de seguimiento de los distintos parámetros de corrosión monitorizados.



Figura 4.43. Aspecto final de la estructura con el sistema *INESSCOM* completamente instalado y en funcionamiento.

4.8.1.2. Resultados y discusión

La Figura 4.44 recoge el gráfico de monitorización del parámetro i_{CORR} en los distintos CP de la estructura. Este tipo de gráfico, también obtenido para el resto de parámetros, permite analizar la evolución de cada CP de forma individualizada. Además, permite identificar la respuesta de cada uno de los sensores de corrosión, pudiendo así corroborar la fiabilidad de la medida. Únicamente en el CP3, ubicado en la parte 3 de la losa (L3), se observan diferencias notables entre los sensores. Este comportamiento está relacionado con la aparición de fisuras durante la fase de fraguado en las inmediaciones del CP3. De hecho, en la inspección in situ de la estructura se comprobó que una de las fisuras coincide con la posición del sensor que presenta el cambio de tendencia en i_{CORR} hacia valores más elevados (ver Figura 4.45).

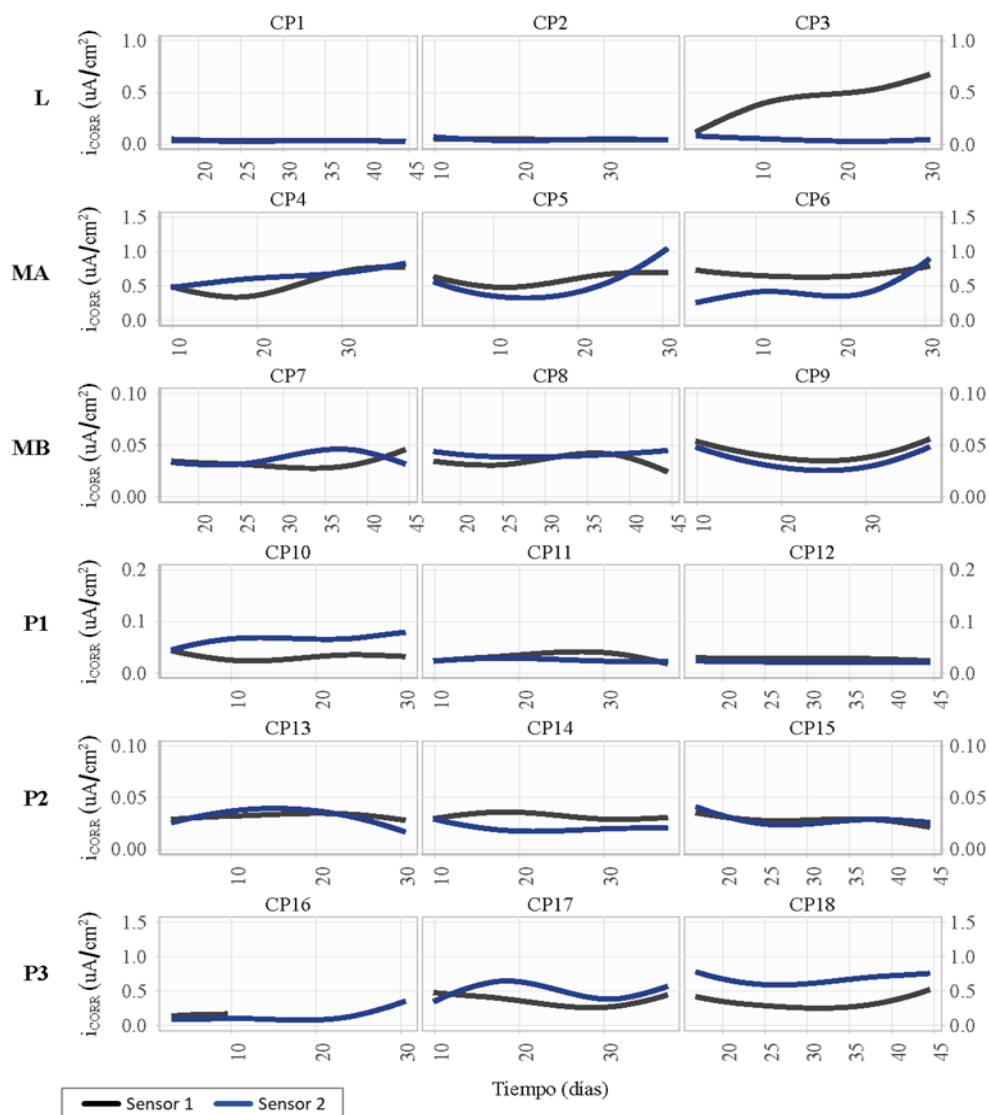


Figura 4.44. Gráfico multizona para el seguimiento de i_{CORR} .

La aplicación de análisis de datos desarrollada permite adaptar la forma de presentar los resultados según las necesidades específicas. En este caso, se ha escogido el gráfico mostrado en la Figura 4.46 por su capacidad para sintetizar la amplia información recogida en los 18 CP. Se trata de un mosaico de 9 ventanas

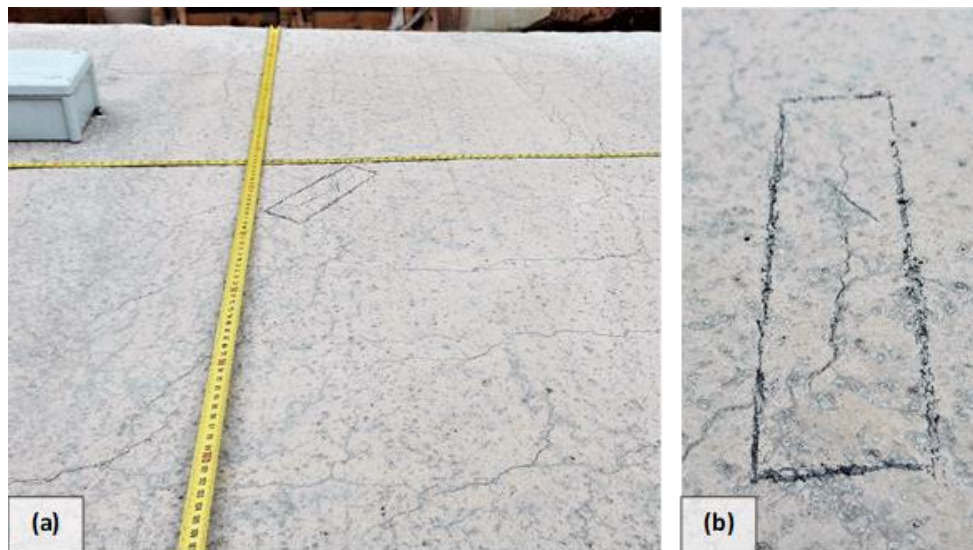


Figura 4.45. Inspección de las fisuras generadas en las inmediaciones de la parte 3 de la losa (L3) durante la fase de fraguado (a) y detección de la patología responsable del comportamiento de uno de los sensores de corrosión del CP3 (b).

gráficas en las que se compara la evolución de i_{CORR} en las distintas zonas de la estructura. En cada ventana se muestra el valor promedio de los dos sensores dispuestos en cada CP. En este gráfico las zonas contaminadas con cloruros (Zona A del muro y pilar 3) se identifican fácilmente, pues se registra una diferenciación clara respecto al resto de zonas desde las primeras semanas de monitorización. Si bien es cierto que en la parte alta del pilar contaminado (P3-Zona A) se observa un ligero retraso en el aumento de i_{CORR} respecto a las zonas media y baja (M y B). Debe tenerse en cuenta que la estructura se encuentra en una zona ajardinada con riego, por tanto, en la Zona A, más elevada que el resto, el grado de humedad es menor y, en consecuencia, la cinética de corrosión más lenta. En el gráfico de seguimiento de la losa también se manifiestan de forma muy reproducible las diferencias entre la parte fisurada (L3) y el resto de puntos (L1 y L2).

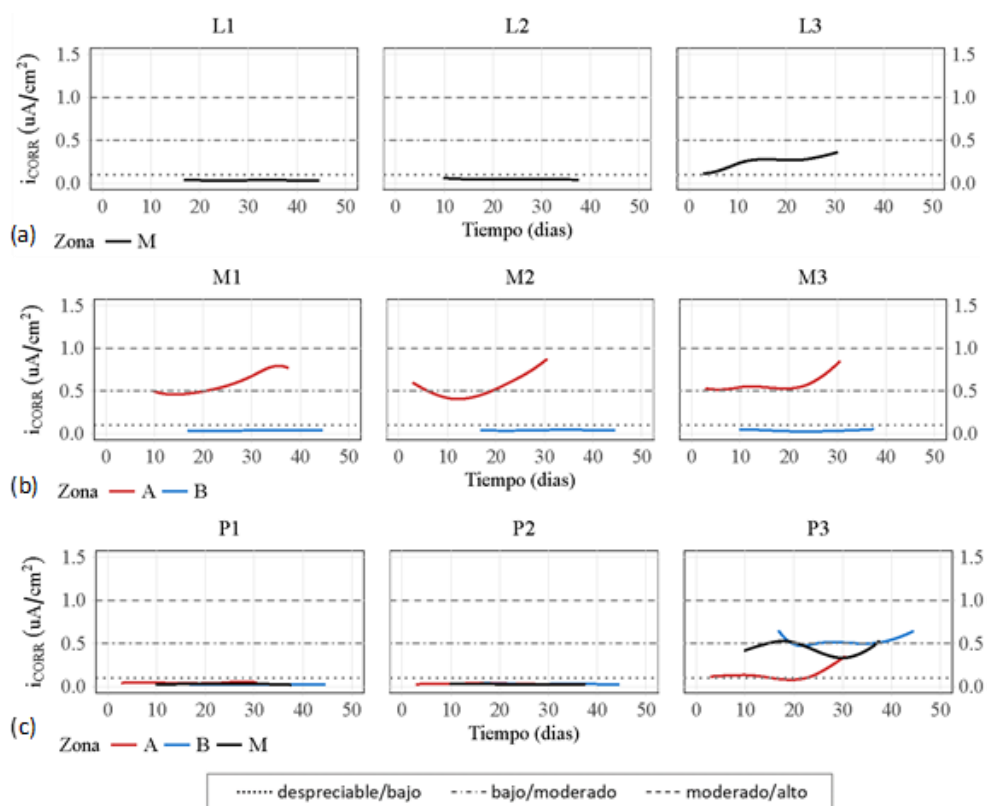


Figura 4.46. Gráfico de seguimiento comparativo de la evolución de i_{CORR} en las distintas zonas de la estructura: la losa (a), el muro (b) y los pilares (c).

Para obtener una visión global del estado de la estructura se utilizan otro tipo de gráficos más simplificados. La Figura 4.47 y la Figura 4.48 recogen los gráficos resumen correspondientes a los parámetros de corrosión más relevantes. Se trata de una comparativa por zonas del valor promedio de la última semana monitorizada. En ellos resulta fácil detectar las zonas contaminadas con cloruros y la zona fisurada de la losa por los elevados valores de i_{CORR} y de capacidad de la doble capa (C_{dl}) registrados (ver Figura 4.47). Los valores más altos corresponden a la zona alta (A) de las distintas partes del muro (M1, M2 y M3), donde i_{CORR} se sitúa próximo a $0.8 \mu A/cm^2$. A partir de los umbrales establecidos en UNE 112072:2011³⁹

y en las referencias ASTM STP 1065 y RILEM TC-154 para medidas in situ^{45,46}, el nivel de corrosión en estas zonas sería moderado ($0.5 - 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ligeramente inferiores son los valores registrados en el pilar contaminado (P3). En este caso se observa como a medida que los sensores están más elevados respecto al terreno i_{CORR} es menor. Esta tendencia está relacionada con el grado de humedad en cada una de las zonas. De hecho, la zona alta (A) del pilar presenta valores de i_{CORR} ligeramente inferiores a los registrados en la parte fisurada de la losa (L3), asociados en ambos casos a un riesgo de corrosión bajo ($0.1 - 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). En el resto de la estructura el valor de i_{CORR} indica niveles de corrosión despreciables ($< 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

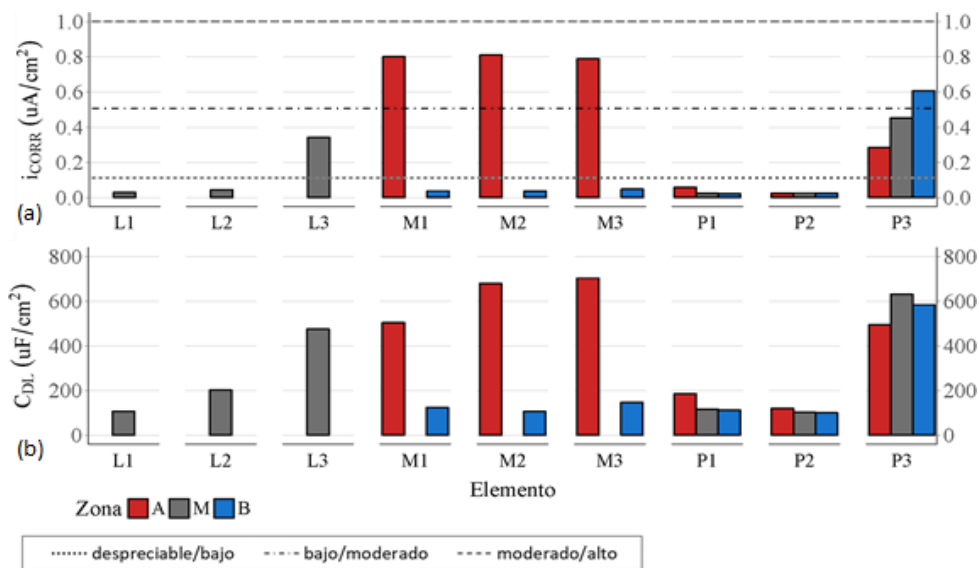


Figura 4.47. Gráfico resumen donde se compara el valor actual de i_{CORR} (a) y C_{dl} (b) en las distintas zonas de la estructura.

⁴⁵ K. Matsuoka, H. Kihira, S. Ito and T. Murata, Corrosion Monitoring for Reinforcing Bars in Concrete, in: Berke N.S. et al. (Eds.): Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM STP 1065, 1990, pp. 103-117.

⁴⁶ Ø. Vennesland, M. Raupach and C. Andrade, Recommendation of Rilem TC 154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring corrosion in concrete"—measurements with embedded probes, vol. 40. 2007.

El parámetro C_{dl} muestra una tendencia similar a i_{CORR} (ver Figura 4.47). Si bien se observa como la zona fisurada de la losa (L3) presenta valores de C_{dl} similares a las zonas contaminadas con cloruros pese a que el valor de i_{CORR} promedio es menor. Como ya fue discutido en el apartado 3.3.2.4 del capítulo 3, el valor de C_{dl} viene afectado por la naturaleza del proceso de corrosión. En la zona fisurada muy probablemente se estén produciendo procesos de carbonatación, por lo que la corrosión generaría una capa de óxidos de carácter homogéneo. En las zonas con cloruros, donde i_{CORR} es en general más elevado, la corrosión se estaría produciendo por picadura, ataque puntual que conforma un condensador de reducida superficie. Esto explicaría el hecho de que el valor de C_{dl} pueda a llegar a equipararse en zonas con distinta velocidad de corrosión.

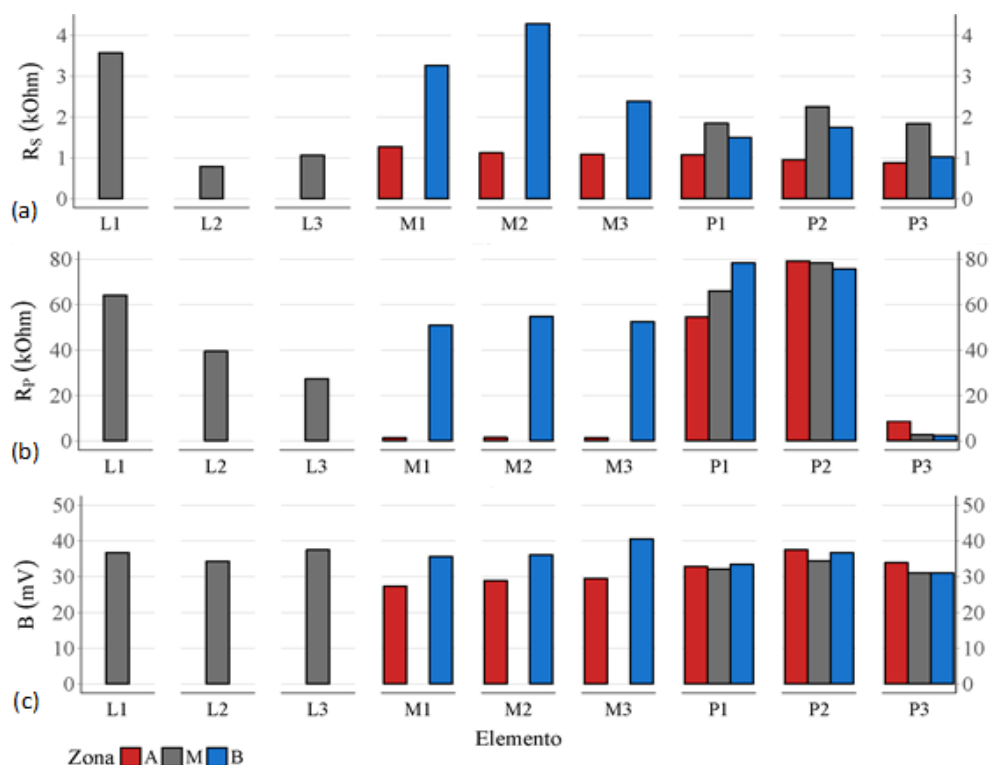


Figura 4.48. Gráfico resumen del valor actual de R_s (a), R_p (b) y B (c) en las distintas zonas de la estructura.

Otros parámetros monitorizados destacables son la resistencia eléctrica (R_S), la resistencia a la polarización (R_P) y el coeficiente B . Los valores de R_P son inversamente proporcionales a los de i_{CORR} . Para R_S y B las diferencias más destacables se observan entre las zonas con cloruros y sin cloruros del muro (ver Figura 4.48). En dos partes de la losa (L2 y L3) también se registran valores bajos de R_S , lo que puede atribuirse al grado de fisuración detectado (ver Figura 4.45). En general, se observa que la tendencia y el valor de los distintos parámetros de corrosión monitorizados están en concordancia con las condiciones físicoquímicas establecidas durante la fase de diseño y ejecución de la estructura.

Todos los gráficos de monitorización mostrados a lo largo de este apartado se actualizan periódicamente de forma automatizada y pueden ser consultados desde cualquiera de los ordenadores vinculados a *INESSCOM*. A través de ellos es posible conocer el estado real de la estructura y detectar con suficiente antelación las zonas en las que se alcanzarán tasas de corrosión de riesgo a medio y largo plazo. En este caso, es evidente que las zonas con cloruros y la parte fisurada son las que mayor riesgo presentan, pues en todas ellas se registran valores de i_{CORR} elevados con una tendencia ascendente (ver Figura 4.46 y Figura 4.47).

Por el momento, los sensores de pH y cloruros no han aportado información relevante acerca de posibles cambios en las propiedades de la capa de recubrimiento de las armaduras. Para los sensores de cloruros no se ha observado un cambio de tendencia durante el periodo monitorizado, ya que los cloruros están presentes en las zonas contaminadas desde la fabricación de la estructura. Los sensores de pH tampoco han detectado hasta ahora procesos de carbonatación. Por tanto, para extraer información determinante a partir de este tipo de sensores es necesario un seguimiento más dilatado en el tiempo.

4.8.1.3. Conclusiones

El sistema *INESSCOM* ha sido instalado de forma íntegra en una estructura prototipo para monitorizar de forma simultánea y automatizada 18 puntos de control (CP) ubicados de forma estratégica en las zonas más representativas.

Pese al elevado número de puntos monitorizados, el sistema fue capaz de gestionar de forma autónoma toda la red de sensores y de recopilar los resultados de interés en forma de gráficos fácilmente interpretables.

Ya en las primeras semanas de seguimiento se detectó de forma clara la iniciación de procesos de corrosión en las zonas contaminadas con cloruros. Además, el sistema fue capaz de diferenciar aquellas zonas en las que la cinética de corrosión se veía ligeramente afectada por el grado de humedad. Incluso en aquellos puntos donde aparecieron de forma imprevista fisuras por retracción del hormigón se detectó muy claramente un incremento en el nivel de corrosión.

Entre los distintos parámetros monitorizados además de la densidad de corrosión (i_{CORR}), el de mayor capacidad de discriminación entre zonas activas y pasivas fue la capacidad de la doble capa (C_{dl}). Aunque de forma menos determinante, otros parámetros como la resistencia eléctrica (R_s) también aportaron cierta información complementaria.

La reproducibilidad y sensibilidad observadas en los distintos gráficos de seguimiento demuestran la capacidad del sistema *INESSCOM* para monitorizar múltiples zonas de una estructura. En cualquier caso, las futuras mejoras tecnológicas que se vayan introduciendo en *INESSCOM* serán siempre validadas en este primer prototipo real antes de su incorporación definitiva al sistema.

4.8.2. Monitorización de estructuras marinas

El sistema *INESSCOM* se ha implementado también en una serie de bateas fabricadas con Formex®, el hormigón de ultra alto rendimiento estudiado en el apartado 4.7. Estas estructuras han sido ejecutadas en el marco del proyecto europeo H2020 SME INSTRUMENT (SELMUS-738777)³⁸ y su monitorización dentro de un convenio de investigación y desarrollo llevado a cabo con la empresa Research & Development Concretes S.L. (RDC), titulado "Sistema de monitorización de procesos de corrosión marina en bateas de hormigón de alto rendimiento"³⁴.

Estas bateas Formex[®], desarrolladas por la empresa IDIFOR, son viveros flotantes para el cultivo del mejillón, ostras y otros moluscos en el mar. Las condiciones de exposición de este tipo de estructuras son realmente extremas en cuanto a durabilidad, pues a la elevada agresividad del ambiente marino hay que sumar el efecto del oleaje, las mareas y la exposición solar.

Por tanto, el objetivo del proyecto es realizar un control no destructivo de la corrosión de las armaduras de las bateas en estas condiciones tan adversas. Para ello, en cada estructura se ha instalado el sistema *INESSCOM* con el que se realiza el seguimiento de 5 puntos de control (CP) estratégicamente seleccionados. Actualmente se monitoriza en continuo y de forma remota el estado de 2 bateas instaladas en polígonos marinos del norte de España. En este apartado se muestran los aspectos más relevantes de la implementación de *INESSCOM* en estas estructuras, así como los resultados obtenidos hasta ahora, todo ello presentado en el *Sixth International Conference on Durability of Concrete Structures* premiado como el mejor trabajo de la sección *Testing, Inspection and Monitoring*.⁴⁷

4.8.2.1. Materiales y métodos

El diseño y fabricación de las bateas ha sido realizado por la empresa IDIFOR en la planta de hormigón prefabricado de la compañía LUFORT en Turís (Valencia). La Figura 4.49 muestra los dos tipos de batea fabricados cuyo esquema general viene recogido en la Figura 4.50. Como puede observarse, la geometría de ambos modelos se asemeja a la de las bateas tradicionales fabricadas con madera: un entramado rectangular formado por un sistema de vigas y pontones.

Uno de los modelos es la batea Formex[®] Mixta (BFM), compuesta por seis vigas maestras de 20 m de longitud que soportan un total de 11 vigas secundarias

⁴⁷ J.E. Ramón, J.M. Gandía-Romero, R. Bataller, A. Martínez-Ibernón, I. Gasch and J. Soto. *Integrated Sensor Network for Monitoring Steel Corrosion in Concrete Structures*. Sixth International Conference on Durability of Concrete Structures. University of Leeds. Ed. Pam Basheer. 18-20 July, 2018, pp. 615-619.

perpendiculares de 27 m de largo (ver Figura 4.49.a y Figura 4.50.a). En la parte superior se fijan treinta y cuatro líneas de pontones de madera para amarrar las cuerdas de cultivo. El resultado final es una estructura de planta rectangular de 20 x 27 metros (540 m²) y 53 toneladas de peso, soportada por 6 flotadores de acero recubiertos con poliéster GRP. El otro modelo es la Batea Formex® Plus (BFP), cuya principal diferencia respecto a la BFM es que está íntegramente fabricada con hormigón (ver Figura 4.49.b y Figura 4.50.b). Para ello las vigas secundarias y los pontones de madera empleados en la BFM se sustituyen por un sistema de bastidores longitudinales en cuyos travesaños se fijan las cuerdas de cultivo. Las vigas maestras también presentan un diseño en forma de bastidor. Como resultado se obtiene un entramado de idénticas dimensiones en planta que la BFM y un peso de 72 toneladas. Este tipo de diseño dota a la BFP de mayores prestaciones en cuanto a durabilidad y resistencia al oleaje. Todos los elementos de hormigón que componen ambos modelos de batea son de tipo pretensado y están fabricados con Formex®.



Figura 4.49. Imagen general de la BFM (a) y la BFP (b) instaladas en sus respectivos polígonos marinos con el sistema *INESSCOM* en funcionamiento.

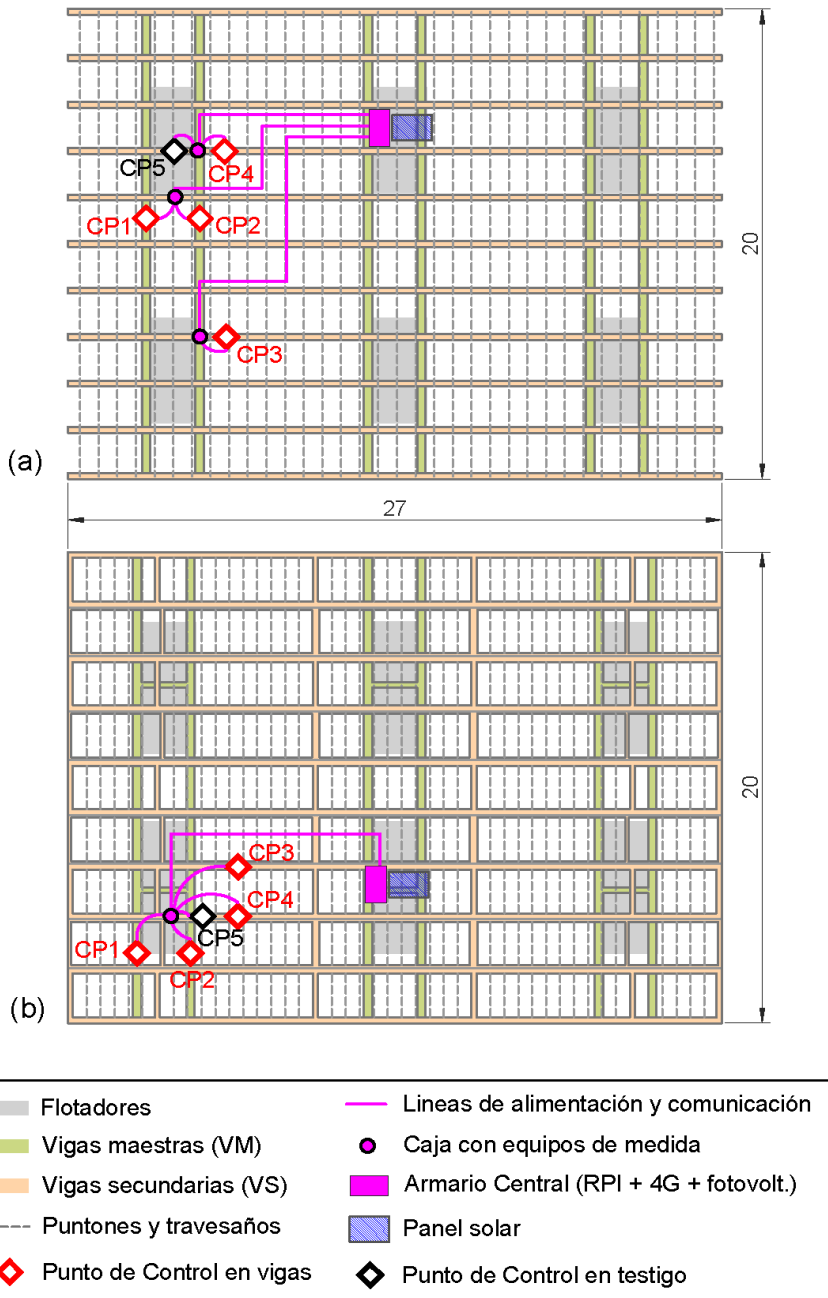


Figura 4.50. Esquema en planta de la BFM (a) y la BFP (b) donde se representan los componentes principales del sistema *INESSCOM* (cotas en metros).

En los dos tipos de estructura se instalaron 5 puntos de control (CP) (ver Figura 4.50): dos en las vigas maestras (VM1 y VM2), dos en las vigas secundarias (VS1 y VS2) y uno en una probeta testigo (PT) prismática de 15 x 25 x 7 cm fabricada con un hormigón convencional de relación a/c 0.65. En este último caso se usó la misma dosificación que en los elementos portantes de la estructura presentada en el apartado 4.8.1.1 (ver Tabla 4.2).

En todos los CP se instalaron dos sensores de corrosión y se realizó la conexión eléctrica a las cordones pretensados para ser empleados como referencia/contraelectrodo (ER/CE) en la medida de la velocidad de corrosión (ver Figura 4.51). En su lugar, la PT incorpora un cerco de acero inoxidable como ER/CE (ver Figura 4.51). De forma adicional, se instalaron dos sensores de pH y dos sensores de cloruros. Para realizar el seguimiento del potencial de los distintos sensores en cada CP se dejó embebida una pseudoreferencia de acero inoxidable

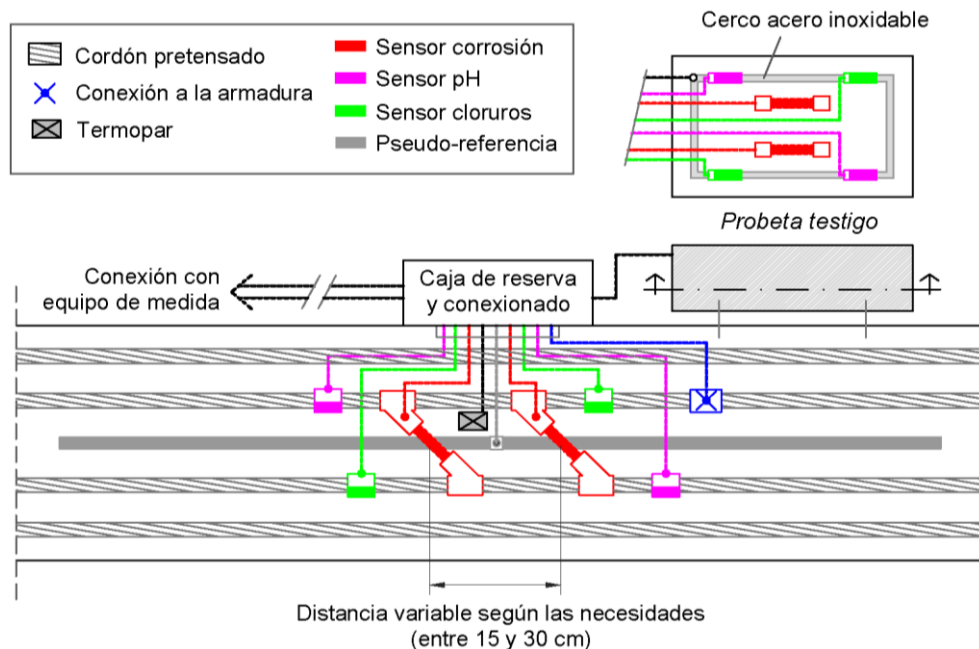


Figura 4.51. Esquema de los sensores instalados en uno de los CP de la batea y en la probeta testigo.

(ver apartado 4.6.1.2) cuyo potencial se comprobó frente un electrodo de calomelanos saturado (ECS) en las sucesivas inspecciones in situ de la estructura. Para el registro de temperaturas se dejó embebido un termopar en una de las VS de cada batea. Como se muestra en la Figura 4.52, la instalación de los sensores en los CP de las VM y VS se realizó antes del hormigonado de las piezas en la planta de prefabricados de LUFORT en Turís.

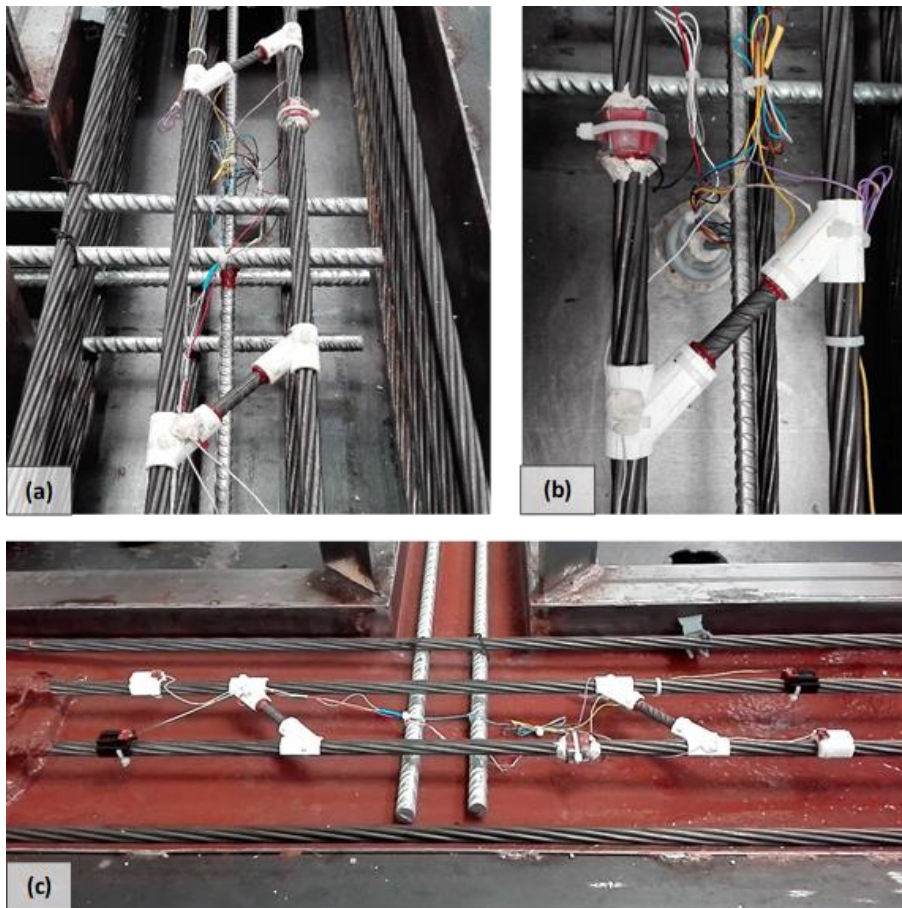


Figura 4.52. Instalación de los sensores en uno de los CP de la batea tras el pretensado de los cordones (a y b) y posterior hormigonado de la pieza (c).



Figura 4.53. Acopio de las vigas de las bateas una vez desmoldadas (a) e instalación de la caja de conexiones en cada CP (b y c).

Tras el desmoldado de las piezas prefabricadas se colocó una caja de estanca sobre la reserva de cableado de los sensores para facilitar la posterior conexión del resto del sistema en el mar (ver Figura 4.53). En esta fase también se instaló la probeta testigo (PT) en una de las VS y se realizaron una serie de pruebas iniciales para verificar la respuesta de los sensores mediante el equipo portátil *AVOLPA* descrito en el apartado 4.6.2.1 (ver Figura 4.54).

Para monitorizar en continuo y de forma remota la respuesta de los sensores en los distintos CP se emplea el sistema de medida descrito en el punto 4.6.2.1. En la Figura 4.50 se ha representado el esquema general de dicho sistema en ambos tipos

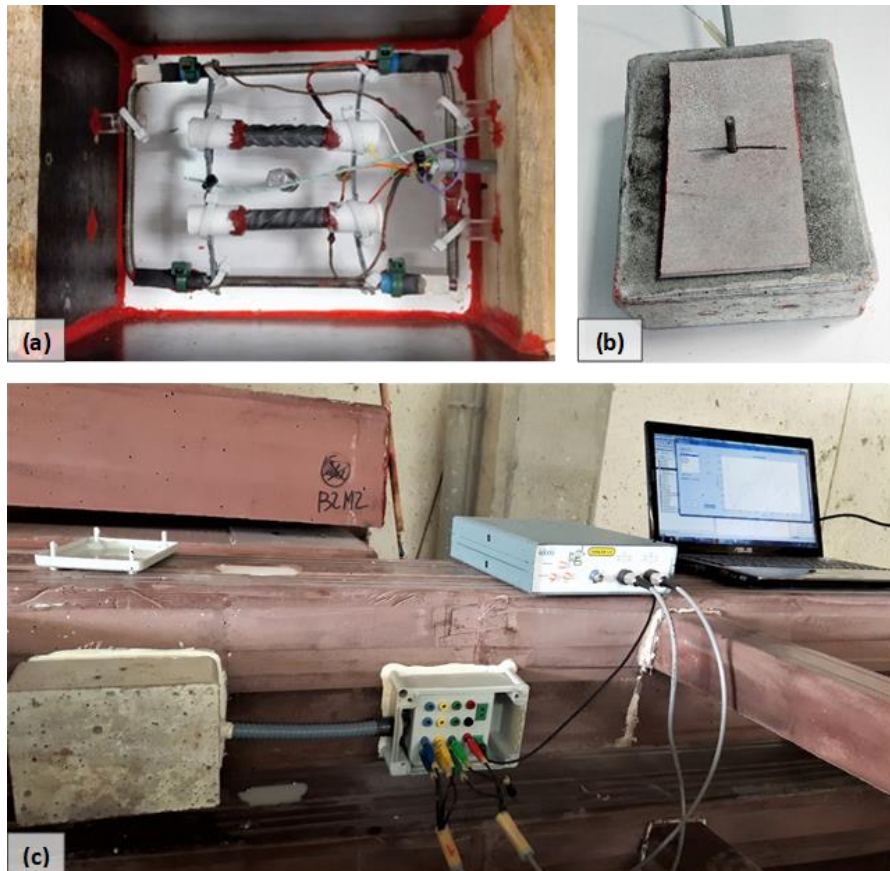


Figura 4.54. Ensamblaje de los sensores en la probeta testigo (a y b) y medidas iniciales tras su instalación en una de las vigas secundarias (c).

de batea. Como puede apreciarse en la Figura 4.55 y en la Figura 4.56 su instalación se realizó in situ tras el ensamblado de las estructuras y su emplazamiento en zona marina. Las características y configuración de los distintos componentes del sistema no varían respecto a la implementación presentada en el apartado 4.8.1. La única diferencia es que en la BFM las tarjetas de medida se instalaron en cajas separadas cerca de los respectivos CP (ver Figura 4.55). Además, por cuestiones de fabricación, las tarjetas de medida en el CP2 y CP5 de esta batea se instalaron con 110 días de retraso respecto al resto de CP, lo que verá reflejado en los gráficos de monitorización. El sistema fotovoltaico de alimentación y el módulo de conexión

4G incorporados en *INESSCOM* fueron instalados por la empresa Wireless Galicia S.L. en un punto accesible de la estructura junto con la mini computadora (RPI) que gestiona la red de sensores (ver Figura 4.57).

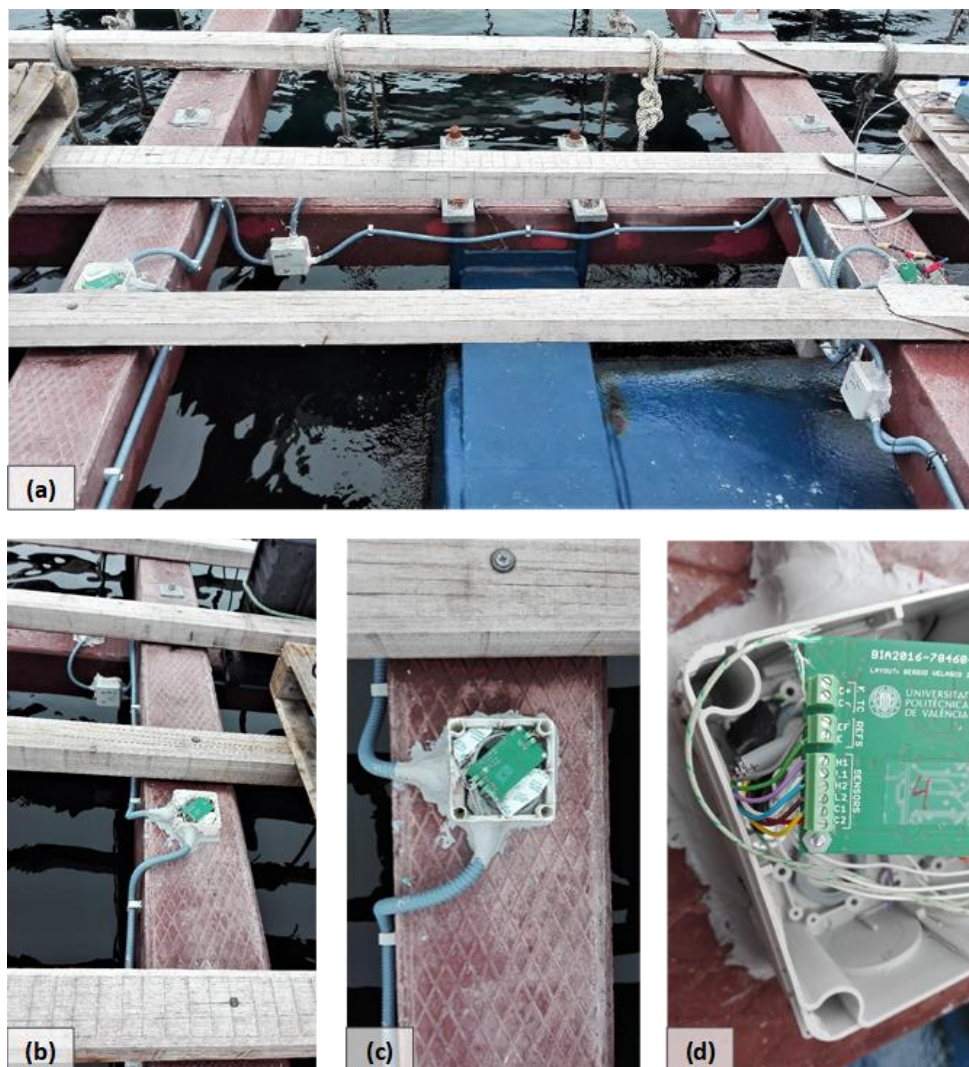


Figura 4.55. Proceso de implantación del sistema *INESSCOM* in situ en la BFM (a) donde los equipos electrónicos de medida se instalan en cajas aisladas cerca de los respectivos CP (b, c y d).

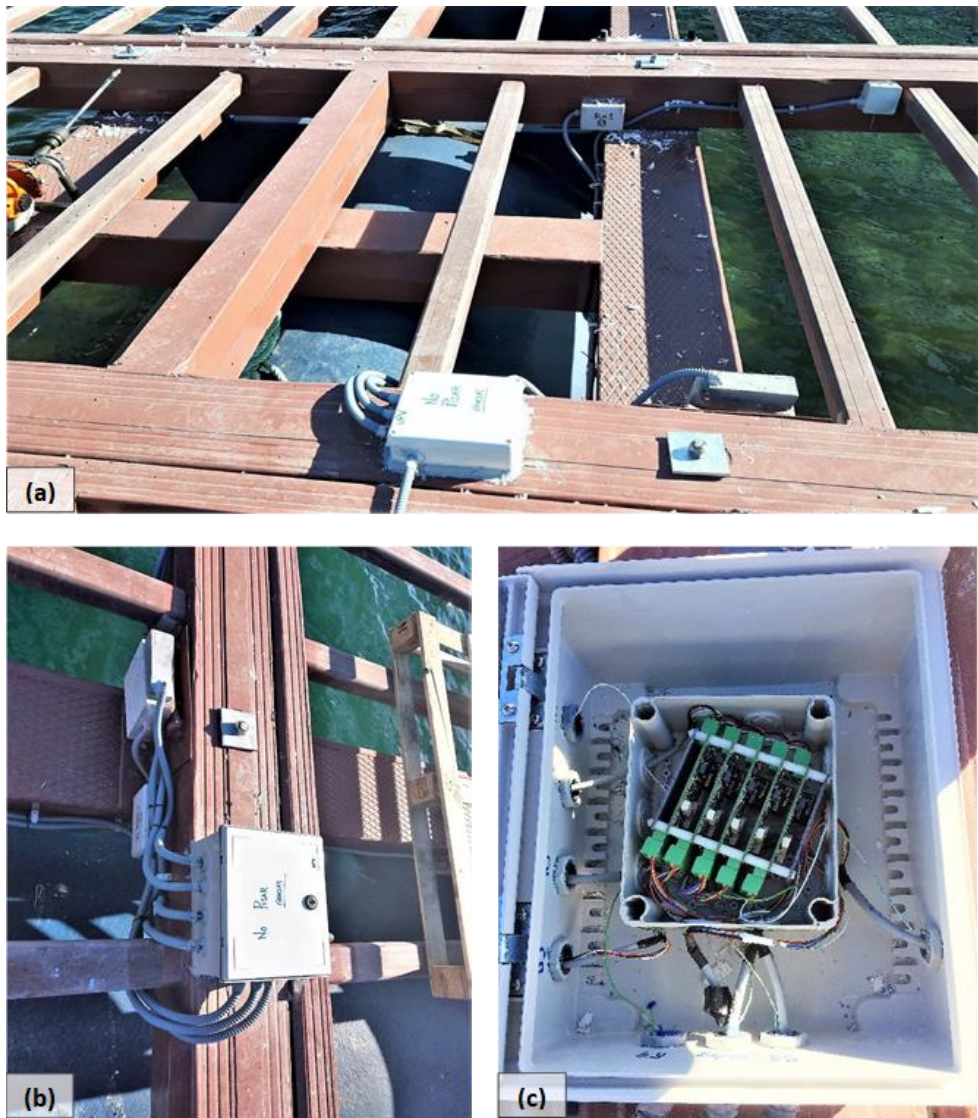


Figura 4.56. Proceso de implantación del sistema *INESSCOM* in situ en la BFP (a) donde los equipos electrónicos de medida se instalan de forma centralizada en un único armario estanco (b y c).



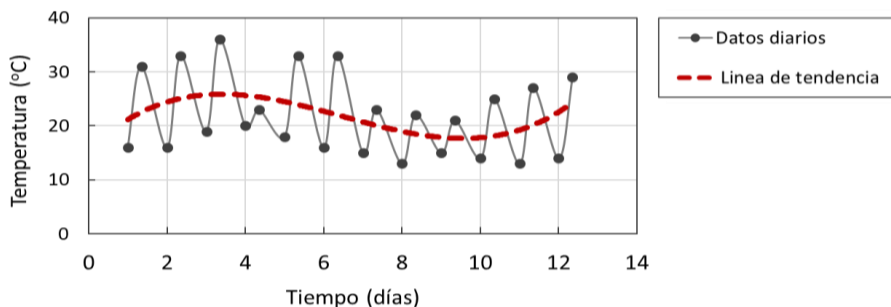
Figura 4.57. Sistema fotovoltaico instalado en zona accesible en la BFM (a) y la BFP (b). Los dispositivos de almacenamiento, regulación y control de este sistema de alimentación se encuentran dentro de un armario estanco junto a la RPi y el módem de conexión 4G (c).

Todos los elementos empleados para la conexión y distribución de conductores eléctricos fueron de alto grado de protección. Además, se prestó especial atención al sellado y protección de todos los componentes electrónicos del sistema. La Figura 4.49 muestra las dos bateas, BFM y BFP, alojadas en sus respectivos polígonos marinos cerca de la localidad gallega de O Grove y con el sistema de medida completamente instalado y en funcionamiento.

En ambas estructuras *INESSCOM* realiza dos medidas diarias, concretamente a las 8:00 AM y 17:00 PM. Los ficheros de datos resultantes son recogidos periódicamente vía inalámbrica por un ordenador vinculado a *INESSCOM*. En este dispositivo se generan de forma automatizada los gráficos de seguimiento mediante la aplicación informática descrita en el punto 4.6.2.2.

4.8.2.2. Resultados y discusión

Entre los parámetros registrados por *INESSCOM* se encuentra la temperatura. En la Figura 4.58.a se muestran los datos obtenidos durante los primeros días de monitorización en la BFM. Como puede apreciarse, la diferencia de temperatura



(a)



(b)

Figura 4.58. Valores de temperatura obtenidos en la BFM durante los primeros días de monitorización (a) y registro histórico meteorológico de O Grove (b) (extraído de Meteoblue⁴⁸), localidad muy próxima al polígono marino de bateas.

⁴⁸ Meteoblue. *Clima O Grove*. [online]. Disponible en: https://www.meteoblue.com/es/tiempo/pronostico/modelclimate/o-grove_españa_3121078 [Acceso 2 de mayo de 2018].

entre la medida de la mañana (8:00 AM) y la medida de la tarde (17:00 PM) provoca una oscilación periódica aproximada de $\pm 10/15$ °C. Esta variación, coherente con los valores del registro meteorológico de la localidad de O Grove (próxima al polígono marino) (ver Figura 4.58.b), se ve también reflejada en el resto de parámetros monitorizados. Para facilitar el análisis de resultados, en los gráficos de seguimiento se ha optado por representar la línea de valores promedio o línea de tendencia (ver Figura 4.58.a). La Figura 4.59 muestra la evolución de la temperatura durante los 10 y 6 meses de monitorización en la BFM y BFP respectivamente. De nuevo se observa que los valores registrados son coherentes con el registro histórico mostrado en la Figura 4.58.a.

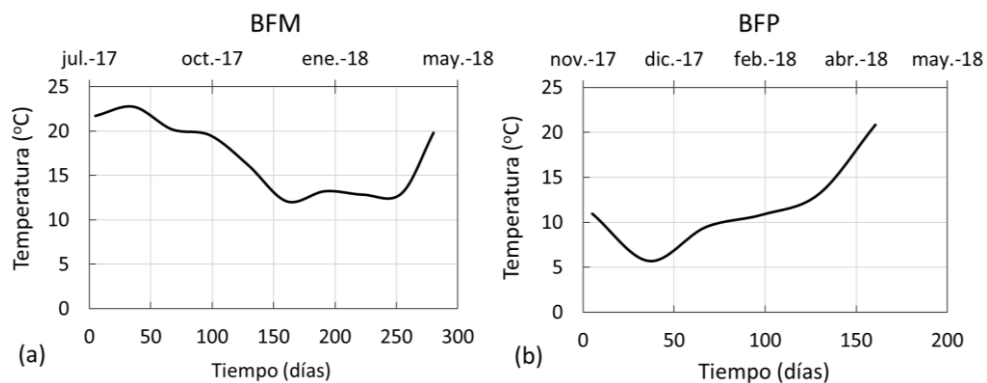


Figura 4.59. Gráficos de seguimiento de la temperatura en la BFM (a) y la BFP (b).

La Figura 4.60 recoge los gráficos de seguimiento correspondientes a los parámetros de corrosión más importantes. En ellos se diferencia de forma clara y reproducible las probetas testigo (PT) de los puntos monitorizados en las bateas. En las vigas maestras (VM) y en las vigas secundarias (VS) de ambas bateas la densidad de corrosión (i_{CORR}) permanece prácticamente invariable dentro de un rango extremadamente bajo, concretamente entre 0.01 y 0.02 $\mu A/cm^2$. Estos valores, según la norma UNE 112072:2011³⁹ y las referencias ASTM STP 1065 y RILEM TC-154^{45,46}, indican una velocidad de corrosión despreciable. La PT presenta valores ligeramente superiores desde el inicio de la monitorización en ambas bateas. En el caso de la BFM, se observa un incremento drástico en la velocidad de

corrosión de la PT a partir de los 180 días, situándose i_{CORR} cerca de $0.15 \mu A/cm^2$ a los 280 días actualmente monitorizados (mayo 2018). Aunque el nivel de corrosión asociado aún se considera bajo, los valores de i_{CORR} son unas 10 veces superiores a los de las vigas de la batea. De hecho, si mantiene la tendencia de los últimos 2 meses (ver Figura 4.61.a), la PT alcanzará una situación de riesgo elevado de corrosión ($i_{CORR} > 1 \mu A/cm^2$) en aproximadamente 18 meses (ver Figura 4.61.b). En cuanto a la BFP, esta ha sido monitorizada durante 160 días hasta ahora, periodo inferior al de la BFM. Esto explica que aún no se haya registrado un incremento acelerado notable en la velocidad de corrosión de la PT.

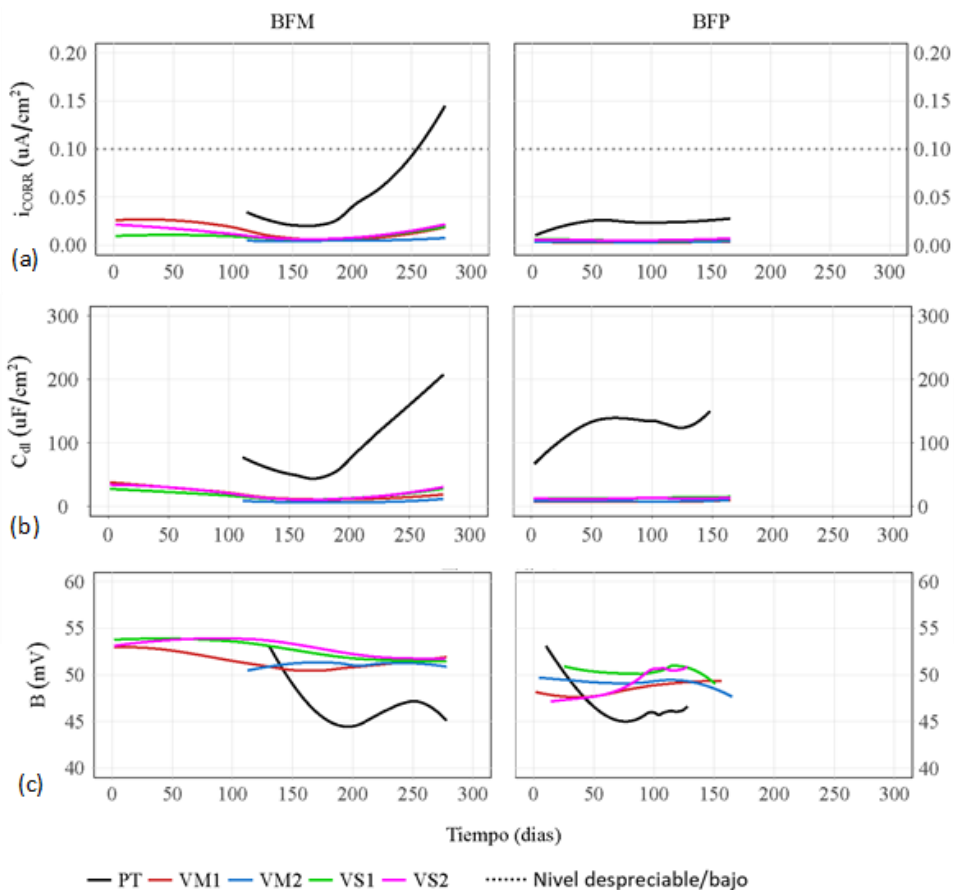


Figura 4.60. Gráficos de monitorización de i_{CORR} (a), C_{dl} (b) y B (c) en la BFM y la BFP.

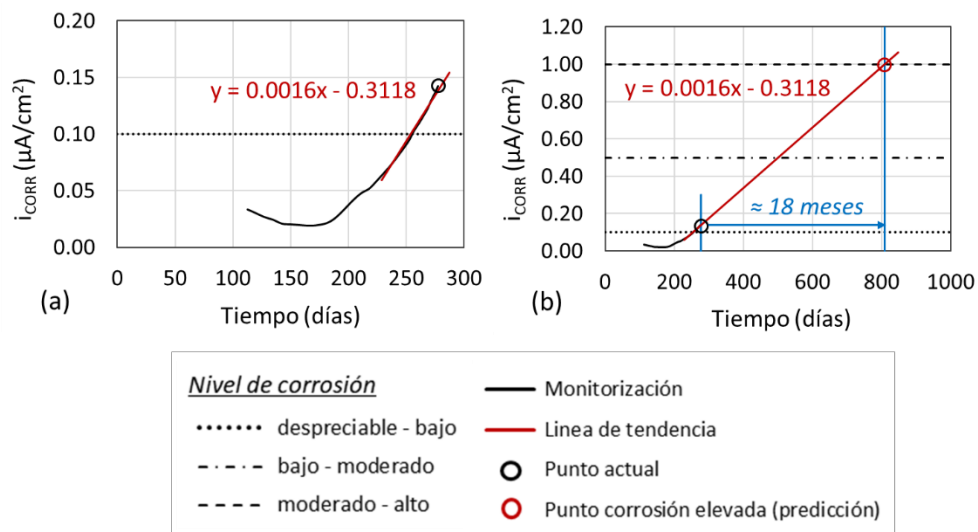


Figura 4.61. Análisis de la tendencia de i_{CORR} en la probeta testigo (PT) durante los últimos 2 meses (a) para predecir el tiempo en el que se alcanzará una situación de riesgo elevado de corrosión (b).

Conclusiones similares a las del párrafo anterior pueden extraerse a partir del gráfico de seguimiento de la capacidad de la doble capa (C_{dl}), ya que este parámetro presenta el mismo comportamiento que i_{CORR} . El valor de C_{dl} en las vigas de ambas bateas se sitúa entre 10 y 40 $\mu F/cm^2$, registrándose en la PT valores hasta 5 veces más elevados. En la constante B de Stern-Geary también se observa una diferenciación clara de la PT respecto al resto de puntos. En el caso de las vigas, B es más elevado y está realmente próximo a los 52 mV establecidos en bibliografía para armaduras pasivas.⁴²

Otros parámetros de corrosión monitorizados son la resistencia eléctrica del hormigón (R_s) y la resistencia a la polarización (R_p) (ver Figura 4.62). Como es obvio, la evolución de R_s y R_p es inversamente proporcional a la de i_{CORR} . En cualquier caso, el valor de R_s y R_p en las vigas es muy superior al de las PT, por lo que pueden considerarse exentas de riesgo de corrosión.

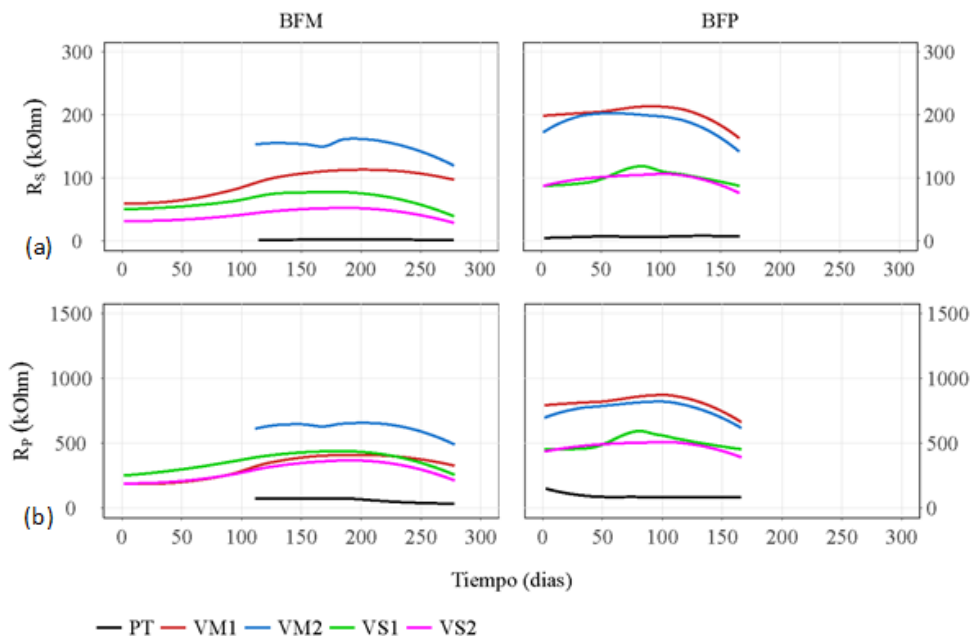


Figura 4.62. Gráficos de monitorización de R_s (a) y R_p (b) en la BFM y la BFP.

A partir de los gráficos de la Figura 4.60 y la Figura 4.62 se deduce que hasta el momento la corrosión solamente se ha desencadenado de forma notable en la PT de la BFM. Para comprobar si esta situación está asociada a algún cambio relevante en las condiciones de físicoquímicas de la capa de recubrimiento se estudia la respuesta de los sensores adicionales implementados. En el sensor de pH no se apreciaron cambios relevantes, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que la red porosa presenta un elevado grado de saturación (consecuencia del oleaje marino) que limita de forma considerable la difusión del CO_2 . Sin embargo, en el sensor de cloruros sí se observó un cambio de tendencia a partir de los 180 días (ver Figura 4.63), periodo en el que también comienza a incrementarse i_{CORR} (ver Figura 4.60.a). Debe observarse que la evolución del potencial del sensor es hacia valores más negativos, lo que se asocia a un aumento en la actividad de iones cloruro según los calibrados de laboratorio realizados en trabajos previos^{25,26}. Por tanto, la corrosión en la PT está asociada a la difusión de cloruros como consecuencia de la elevada

relación a/c del hormigón utilizado y la continua exposición a ciclos de humedad-secado en ambiente marino.

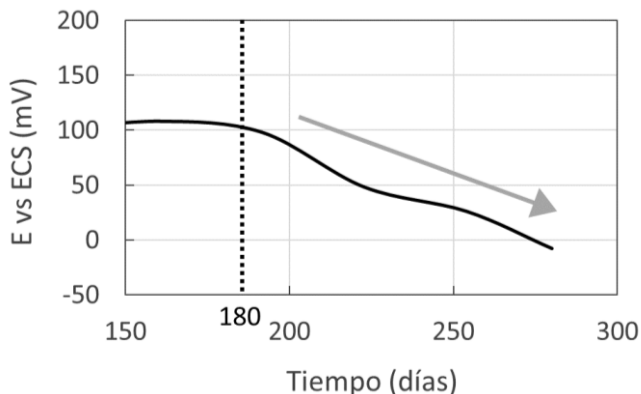


Figura 4.63. Respuesta del sensor de cloruros en la PT de la BFM en los últimos 130 días de monitorización. El valor de potencial (E) está referido al electrodo de calomelanos saturado.

El incremento en la velocidad de corrosión de la PT de la BFM también se detecta en el gráfico de seguimiento del potencial de corrosión (E_{CORR}) de la Figura 4.64. De nuevo a partir de aproximadamente 180 días el valor de E_{CORR} comienza a decrecer alcanzando al final del periodo la zona de riesgo alto según las normas ASTM C876-09 y UNE 112083-2010^{43,44}. En los sensores de la VM1 de la batea también se observan valores ligeramente más negativos que en el resto de vigas. Este fenómeno se hace aún más evidente al comparar el E_{CORR} de las armaduras. Debe observarse que la diferencia respecto al resto de vigas se mantiene prácticamente constante desde el inicio, además el valor de i_{CORR} registrado en esta zona de la batea indicaba un nivel de corrosión despreciable (ver Figura 4.60.a). Por tanto, todo apunta a que los posibles procesos de corrosión deben haberse desencadenado antes de la instalación de los sensores, es decir, previo al hormigonado. Este hecho queda confirmado en la Figura 4.65, donde se aprecian tramos del cordón monitorizado ya corroídos durante el montaje en planta de la VM1.

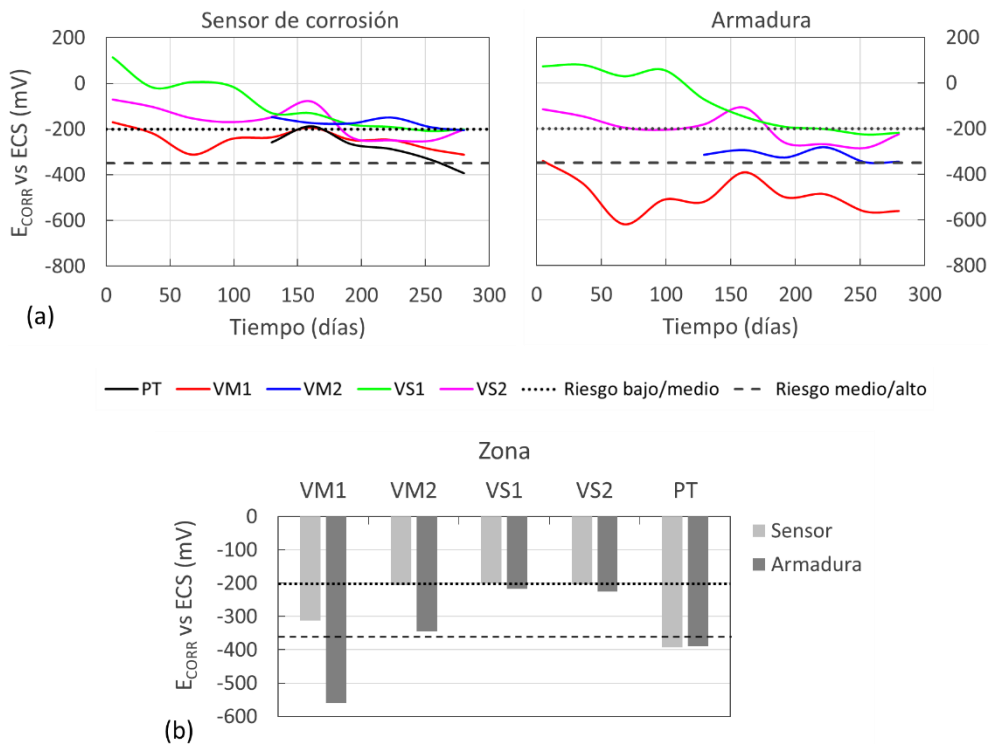


Figura 4.64. Gráficos de seguimiento del E_{CORR} de los sensores de corrosión y las armaduras en la BFM (a) y gráfico de comparación del E_{CORR} promedio del último mes monitorizado (b). Valores referidos al electrodo de calomelanos saturado.

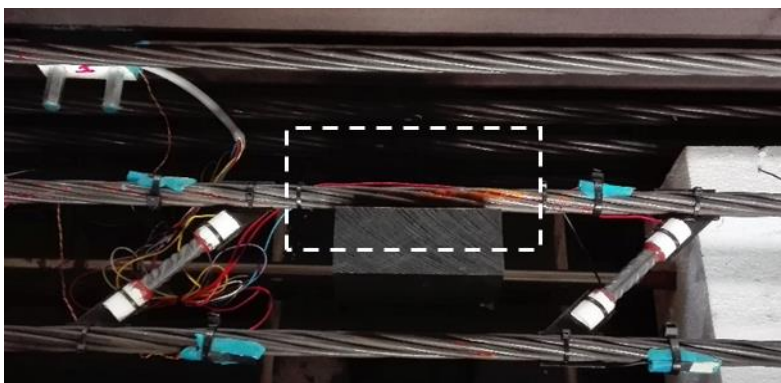


Figura 4.65. Detección de un punto corroído (línea discontinua blanca) en el cordón monitorizado de la VM1 de la BFM.

4.8.2.3. Conclusiones

El sistema *INESSCOM* ha sido implementado para monitorizar los procesos de corrosión de dos bateas fabricadas con el hormigón de altas prestaciones Formex®. Tras 6 y 10 meses de monitorización, respectivamente en cada una de las bateas, *INESSCOM* permanece activo de forma exitosa a pesar de las extremas condiciones climatológicas propias del ambiente marino.

La respuesta del sistema de sensores en Formex® fue estudiada previamente en probetas de laboratorio en el apartado 4.7. Los distintos parámetros de corrosión monitorizados en las vigas pretensadas que componen las bateas presentan valores similares a los obtenidos en dicho estudio.

Durante todo el periodo, la densidad de corrosión (i_{CORR}) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}) monitorizadas han permanecido estables con valores extremadamente bajos, lo que indica que ambas bateas se encuentran actualmente en estado pasivo. De hecho, los valores de B próximos a 52 mV así lo confirmaron.

La aparición de procesos de corrosión en las probetas testigo (hormigón convencional) fue detectada de forma reproducible en cada uno de los parámetros de corrosión. Aunque las diferencias respecto a las vigas Formex® se registraron desde el inicio, en la batea con mayor tiempo en servicio se detectó un incremento acelerado en la velocidad de corrosión del testigo a partir del sexto mes. Los sensores potenciométricos complementarios identificaron la difusión de cloruros como el principal agente responsable. Aunque actualmente el nivel de corrosión del testigo todavía es bajo, los valores de i_{CORR} ya son 10 veces más altos que en las bateas.

A partir de toda la información aportada por *INESSCOM* es posible afirmar que, si las condiciones de exposición de las bateas no se ven alteradas, no se prevé riesgo de que se desencadenen procesos de corrosión importantes a medio o largo plazo. En cualquier caso, se ha demostrado la capacidad del sistema *INESSCOM* para

monitorizar con fiabilidad el inicio y evolución de los procesos de corrosión si estos llegasen a producirse en cualquiera de los puntos de la batea.

4.9. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

1. Se ha diseñado, desarrollado e implementado *INESSCOM*, un sistema de sensores embebidos que permite monitorizar de forma automatizada y en tiempo real los procesos de corrosión en múltiples zonas de una estructura.

2. A lo largo de este capítulo se ha demostrado que los parámetros más importantes en la monitorización de procesos de corrosión son la densidad de corrosión (i_{CORR}) y la capacidad de la doble capa (C_{dl}). La resistencia eléctrica del hormigón (R_s), la resistencia a la polarización (R_p) y la constante B de Stern-Geary también poseen una importante capacidad de discriminación por lo que deben también resultar de interés. Todos estos parámetros se obtienen de forma rápida y simultánea en cada zona de la estructura a través del sensor de corrosión, principal componente de *INESSCOM* que emplea el método de medida *ATE* descrito en el capítulo 3.

3. Se ha demostrado que el sensor de corrosión no precisa de un electrodo de referencia embebido para la medida, sino únicamente la propia armadura de la estructura como contraelectrodo no-polarizable. Esta configuración permite además al sensor participar de los posibles procesos de macrocelda generados en la estructura. Como se comprobó, este es el único modo de evaluar correctamente la cinética de corrosión de las armaduras, ya que los procesos de macrocelda pueden ser mucho más importantes que los procesos de corrosión locales.

4. Se obtuvo una buena reproducibilidad y sensibilidad al monitorizar hormigones de elevada compacidad donde los niveles de corriente son extremadamente bajos.

5. La primera implementación de *INESSCOM* se realizó en una estructura prototipo donde se instaló un número elevado de sensores de corrosión para monitorizar múltiples zonas. La gestión de esta amplia red de sensores fue posible gracias a la

incorporación de un sistema electrónico inteligente de adquisición de datos y a la aplicación informática para el análisis automatizado de resultados. Esta versión avanzada de *INESSCOM* fue también instalada para monitorizar la corrosión de dos estructuras marinas fabricadas con Formex[®], un hormigón de altas prestaciones.

6. El estado en tiempo real de todas estas estructuras puede consultarse fácilmente a través de cualquiera de los ordenadores vinculados a *INESSCOM*. En ellos pueden visualizarse los gráficos de seguimiento de los distintos parámetros de corrosión, además de cierta información complementaria acerca del estado del hormigón (temperatura, cloruros, etc.) aportada por sensores adicionales.

7. Ya desde el inicio en la estructura prototipo se registraron procesos de corrosión en las zonas previamente contaminadas con cloruros y en ciertos puntos donde aparecieron fisuras durante el fraguado. Por el contrario, las bateas permanecieron en estado pasivo gracias a las altas prestaciones de Formex[®], aunque sí se detectó con gran sensibilidad el inicio de procesos de corrosión en las probetas testigo instaladas. Además, el sistema fue capaz de diferenciar aquellas zonas en las que la cinética de corrosión se veía ligeramente afectada por el grado de humedad.

8. Por tanto, queda demostrada la capacidad del sistema *INESSCOM* para monitorizar con fiabilidad el inicio y evolución de los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES

5.1. APARTADO DE CONCLUSIONES

El presente proyecto de investigación ha cumplido con los objetivos inicialmente establecidos. A continuación, se enumeran las conclusiones generales recopiladas a lo largo de este trabajo:

1. Se ha diseñado, desarrollado e implementado con éxito un sistema de sensores embebidos que permite monitorizar en tiempo real los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado. Este sistema ha sido denominado *INESSCOM* y han quedado demostradas las siguientes cualidades:

- Capacidad para monitorizar simultáneamente múltiples zonas, incluso en las condiciones más desfavorables (ambiente marino, hormigones de elevada compacidad).
- Funcionamiento totalmente autónomo tras su instalación durante la fase de ejecución de las estructuras.
- Elevada sensibilidad y reproducibilidad de los sensores incorporados para registrar de forma rápida y simultánea múltiples parámetros de corrosión.
- Alta durabilidad de los sensores en condiciones de corrosión extrema.
- Recopilación de los resultados de la monitorización en gráficos fácilmente interpretables que se generan y actualizan de forma automatizada y pueden consultarse de forma remota.

2. Como principal componente, *INESSCOM* incorpora un sensor de corrosión diseñado para participar de los procesos de macrocelda que puedan generarse en la estructura. De no ser así se corre el riesgo de infravalorar gravemente el nivel de corrosión, ya que se comprobó que los procesos de macrocelda pueden ser mucho más importantes que los procesos de corrosión locales.

3. Para determinar la velocidad de corrosión el sensor integra un novedoso método de medida que aúna la precisión de las técnicas de laboratorio y la practicidad de las técnicas de medida in situ. Este método, denominado *ATE*, permite construir con rapidez las rectas de Tafel, de cuya intersección se obtiene la densidad de corrosión (i_{CORR}). Esto se consigue mediante el ajuste de las curvas

intensidad-tiempo, obtenidas al aplicar una secuencia de pulsos potencioestáticos, a un modelo teórico representativo.

4. Se han desarrollado y validado las ecuaciones teóricas que describen la respuesta intensidad-tiempo y carga-tiempo de aquellos circuitos equivalentes que mejor modelizan los sistemas electroquímicos Farádicos y no-Farádicos habituales.

5. El circuito equivalente que mejor ajuste presenta en los sistemas acero-hormigón es el de tipo mixto, compuesto por una rama R-(R//C) que simula los procesos Farádicos en paralelo con una rama R-C que reproduce los procesos no-Farádicos.

6. Se ha comprobado que la secuencia de pulsos más eficiente es aquella que parte del potencial de corrosión (E_{CORR}) y alterna pulsos de excitación anódica y catódica intercalando entre ellos escalones de retorno a E_{CORR} . Gracias a este diseño el sensor no queda polarizado tras el ensayo, por lo que la medida puede aplicarse repetidas veces.

7. La amplitud y duración de los pulsos de la secuencia viene marcada por el tipo de sistema electroquímico estudiado.

8. Se ha demostrado que para la mayoría de sistemas electroquímicos las rectas de Tafel pueden ser trazadas con suficiente precisión empleando pulsos de 70, 105 y 140 mV para la recta anódica y -70, -105 y -140 mV para la recta catódica.

9. En hormigón armado, la duración de pulso óptima fue de 50 segundos tanto en las muestras activas como pasivas. En los estudios de acero al carbono en disolución de poro la duración puede reducirse a 20 segundos.

10. Como se ha demostrado, el método ATE, además de obtener i_{CORR} , permite determinar el resto de parámetros de corrosión de forma fiable tanto en disolución como en hormigón. Entre los más destacables se encuentran la resistencia eléctrica (R_s), la resistencia a la polarización (R_p), la capacidad de la doble capa (C_{dl}) y las pendientes de Tafel (b_a y b_c).

11. Se ha demostrado que los parámetros con mayor sensibilidad para evaluar la cinética de corrosión de las armaduras son i_{CORR} y C_{dl} .

12. La obtención del parámetro R_s permite al método *ATE* compensar fácilmente el efecto de la caída óhmica.
13. La precisión y exactitud del método *ATE* es equiparable a las del método de Extrapolación de Tafel y la gravimetría. No obstante, la exactitud del método *ATE* es ligeramente superior a la del método de la Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) utilizado en la mayoría de sistemas de medida de corrosión en hormigón armado.
14. La inclusión de herramientas quimiométricas en los estudios de corrosión en hormigón armado está poco extendida. En este trabajo se demostró que la técnica PCA puede optimizar la capacidad del método *ATE* para discriminar el tipo de patología que afecta a la durabilidad de las armaduras (ataque por cloruros, carbonatación, etc.).
15. Se ha demostrado que para aplicar el método *ATE* el sistema sensor no precisa incorporar un electrodo de referencia, solamente un contraelectrodo (CE) no-polarizable. Esta configuración de 2 electrodos resulta ventajosa ya que la estabilidad a largo plazo de los electrodos de referencia embebidos desarrollados hasta ahora no ha sido demostrada.
16. Para que la fiabilidad del sensor no se vea afectada en la configuración de 2 electrodos, debe emplearse un CE con una superficie al menos 20 veces más elevada que la del sensor. La forma más sencilla de cumplir este requisito es utilizar el propio armado de la estructura como CE.
17. Se obtuvo una buena reproducibilidad y sensibilidad al monitorizar hormigones de elevada compacidad dónde los niveles de corriente son extremadamente bajos.
18. Superada la fase previa de validación y calibrado, el sistema *INESSCOM* fue implementado en una estructura prototipo dónde se demostró su capacidad para monitorizar de forma autónoma múltiples zonas.
19. La gestión de esta amplia red de sensores fue posible gracias a la incorporación de un sistema electrónico inteligente de adquisición de datos y a la aplicación informática desarrollada para el análisis automatizado de resultados.

20. *INESSCOM* también fue instalado para monitorizar los procesos de corrosión de dos bateas fabricadas con hormigón de altas prestaciones. Tras 6 y 10 meses de monitorización, respectivamente en cada una de las estructuras, *INESSCOM* permanece activo de forma exitosa a pesar de las extremas condiciones climatológicas propias del ambiente marino.

21. El estado en tiempo real de todas estas estructuras puede consultarse de forma remota a través de cualquiera de los ordenadores vinculados a *INESSCOM*. En ellos puede accederse a los gráficos de seguimiento de los distintos parámetros de corrosión, además de cierta información complementaria acerca del estado del hormigón (temperatura, cloruros, etc.) aportada por sensores adicionales.

22. Ya en las primeras semanas de seguimiento se detectó la aparición de procesos de corrosión en las zonas contaminadas con cloruros de la estructura prototipo. También en puntos donde aparecieron defectos imprevistos en la capa de recubrimiento de las armaduras se registró un incremento en el nivel de corrosión.

23. Las dos bateas monitorizadas permanecen en estado pasivo y no se prevé riesgo de corrosión a medio o largo plazo. Sí se detectó con gran sensibilidad el inicio de procesos de corrosión en las probetas testigo de hormigón convencional instaladas.

24. Por tanto, el sistema *INESSCOM* es capaz de monitorizar con fiabilidad el inicio y evolución de los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado.

5.2. TRABAJOS A FUTURO

Como futuros trabajos se contemplan los siguientes:

- Mejora y ampliación de los sensores adicionales empleados para complementar la información recogida por el sensor de corrosión.
- Estudio de la respuesta a largo plazo del sistema de monitorización y optimización de sus distintos componentes.
- Adaptación del sistema de medida para poder monitorizar los procesos de corrosión en construcciones existentes.

CHAPTER 5: GENERAL CONCLUSIONS

5.1. SECTION OF CONCLUSIONS

The present research project has met the initially established objectives. The general conclusions compiled throughout this work are listed below:

1. A system of embedded sensors has been designed, developed and implemented successfully that allows to monitor in real time the corrosion processes in reinforced concrete structures. This system has been called *INESSCOM* and the following qualities have been demonstrated:

- Ability to monitor multiple zones simultaneously, even in the most unfavorable conditions (marine environment, high compact concrete).
- Fully autonomous operation after its installation during the execution phase of structures.
- High sensitivity and reproducibility of the built-in sensors to register multiple corrosion parameters quickly and simultaneously.
- Collection of the monitoring results in easily interpretable graphs that are generated and updated in an automated way and can be consulted remotely.

2. As the main component, *INESSCOM* incorporates a corrosion sensor designed to participate in macrocell processes that may be generated in the structure. If this is not the case, there is a risk of seriously underestimating the corrosion level, since it was found that macrocell processes can be much more important than local corrosion processes.

3. To determine the corrosion rate, the sensor integrates a novel measurement method that combines the precision of laboratory techniques and the practicality of in situ measurement techniques. This method, called *ATE*, allows to quickly construct Tafel straight lines, from whose intersection the corrosion current density is obtained (i_{CORR}). This is achieved by fitting the intensity-time curves, obtained by applying a sequence of potentiostatic pulses, to a representative theoretical model.

4. The theoretical equations that describe the intensity-time and charge-time response of those equivalent circuits that best model the usual Faradic and Non-Faradic electrochemical systems have been developed and validated.
5. The equivalent circuit that best simulates the steel-concrete system is the mixed type, composed of an R-(R//C) branch that simulates the Faradic processes in parallel with an R-C branch that reproduces the Non-Faradic processes.
6. It has been verified that the most efficient pulse sequence is that which starts from the corrosion potential (E_{CORR}) and alternates anodic and cathodic pulses by interposing between them return steps to E_{CORR} . Thanks to this design, the sensor is not polarized after the test, so the measurement can be applied repeatedly.
7. The amplitude and duration of the pulses of the sequence is marked by the type of electrochemical system studied.
8. It has been shown that for most electrochemical systems the Tafel lines can be drawn with sufficient precision using pulses of 70, 105 and 140 mV for the anodic line and -70, -105 and -140 mV for the cathodic line.
9. In reinforced concrete, the optimal pulse duration was 50 seconds in both active and passive samples. In simulated pore solution with carbon steel the duration can be reduced to 20 seconds.
10. As has been demonstrated, apart from i_{CORR} , the *ATE* method allows to reliably determine the rest of the corrosion parameters both in solution and in concrete. Among the most noteworthy are the electrical resistance of the medium (R_s), the polarization resistance (R_p), the double layer capacity (C_{dl}) and the Tafel slopes (b_a and b_c).
11. It has been shown that the parameters with the highest sensitivity to evaluate the corrosion kinetics of the reinforcements are i_{CORR} and C_{dl} .
12. Obtaining the R_s parameter allows the *ATE* method to easily compensate for the effect of the ohmic drop.
13. The precision and accuracy of the *ATE* method is comparable to that of the Tafel extrapolation and the gravimetric methods. The accuracy of the *ATE* method

is slightly higher than that of the Linear Polarization Resistance (LPR) method used in most corrosion measurement systems in reinforced concrete.

14. The inclusion of chemometric tools in the reinforced concrete corrosion studies is not widespread. In this work it has been demonstrated that the PCA technique can optimize the ability of the *ATE* method to discriminate the type of pathology that affects the durability of the reinforcements (attack by chlorides, carbonation, etc.).

15. It has been shown that the sensor system does not need to incorporate a reference electrode to apply the *ATE* method, only a non-polarizable counter-electrode (CE). This configuration of 2 electrodes is advantageous since the long-term stability of the embedded reference electrodes developed until now has not yet been demonstrated.

16. The reliability of the sensor is not affected in the configuration of 2 electrodes if the CE is at least 20 times higher than the sensor. The simplest way to meet this requirement is to use the structure itself as CE.

17. As could be verified, a good reproducibility and sensitivity was obtained when monitoring high compact concrete despite the extremely low current levels recorded.

18. Once the previous validation and calibration phase had been completed, the *INESSCOM* system was implemented in a prototype structure where its capacity to monitor multiple zones autonomously was demonstrated.

19. The management of this extensive sensor network was possible thanks to the incorporation of an intelligent electronic data acquisition system and the computer application developed for the automated analysis of results.

20. *INESSCOM* was also installed to monitor the corrosion processes of two rafts made of high performance concrete. After 6 and 10 months of monitoring, respectively in each of the structures, *INESSCOM* remains active successfully despite the extreme weather conditions of the marine environment.

21. The real-time condition of all these structures can be consulted remotely through any of the computers linked to *INESSCOM*. Through them, the monitoring charts of the different corrosion parameters can be consulted, as well as some complementary information about the condition of the concrete (temperature, chlorides, etc.) provided by additional sensors.

22. In the first monitored weeks, the appearance of corrosion processes was detected in the chloride-contaminated zones of the prototype structure. At points where unforeseen fissures appeared in the cover concrete of the reinforcements an increase in the corrosion level was also recorded.

23. The two monitored rafts remain in a passive state and there is no risk of corrosion in the medium or long term. However, the initiation of corrosion processes in the conventional concrete test specimens installed was detected with great sensitivity.

24. Therefore, the *INESSCOM* system is capable of reliably monitoring the start and evolution of corrosion processes in reinforced concrete structures.

5.2. FUTURE WORKS

As future work, the following are contemplated:

- Increase the number and improve the ability of the additional sensors to complement the information collected by the corrosion sensor.
- Study of the long-term response of the monitoring system and the optimization of its components.
- Adaptation and modification of the measurement system to monitor the corrosion state of existing structures.

CAPÍTULO 6: BIBLIOGRAFÍA

6.1. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

1. L.S. Vandelinder, *Corrosion Basics-An Introduction*. L. S. Vandelinder, Ed. 364 pages. NACE, Houston, Texas, 1984. Item, 1984.
2. A. Cobo, *Corrosión de Armaduras de Estructuras de Hormigón Armado: Causas y Procedimientos de Rehabilitación*. Fundación Escuela de la Edificación, 2001.
3. A. Poursae, *Corrosion sensing for assessing and monitoring civil infrastructures*, in *Sensor Technologies for Civil Infrastructures*, vol. 1, Elsevier Inc., 2014, pp. 357-382
4. P. Garcés, T. Miguel, C. Llorca, and E. Zornoza, *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado*, Editorial Club Universitario. San Vicente (Alicante), 2008.
5. EHE-08. *Instrucción de Hormigón Estructural. Capítulo 7: Durabilidad*. Ministerio de Fomento 2008.
6. NACE Internacional. *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*. 2002.
7. The World Corrosion Organization. 'Now is the Time'. George F. Hays PE., 2010. www.corrosion.org. [21/01/2016]
8. NACE International. 'Impact Breaks New Ground in the Study of Corrosion Management'. The Worldwide Corrosion Authority, 2016. www.impact.nace.org. [08/03/2018]
9. R. Martínez, *Inhibidores de corrosión para hormigón armado, Hormigón preparado*, 1998, vol. 38, pp. 48-50.
10. I. Griffin and J. Tate, "Conserving our wartime heritage: A reinforced concrete air raid shelter in East Lothian, Scotland," *J. Archit. Conserv.*, 2012, vol. 18, no. 1, pp. 81–100.
11. L. Bertolini, M. Carsana, M. Gastaldi, F. Lollini, and E. Redaelli, *Corrosion assessment and restoration strategies of reinforced concrete buildings of the cultural heritage*, *Mater. Corros.*, 2011, vol. 62, no. 2, pp. 146–154.
12. I. Marcos, J.-T. San-José, L. Garmendia, A. Santamaría, and J. M. Manso, *Central lessons from the historical analysis of 24 reinforced-concrete structures in northern Spain*, *J. Cult. Herit.*, 2016, vol. 20, pp. 649–659.
13. L. Yang, *Techniques for corrosion monitoring. Chapter 16: Corrosion Monitoring in Concrete*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited, 2008.
14. E. Marie-Victoire, V. Bouteiller, J.-L. Garciaz, J.-F. Cherrier, J. Dauthuille, F. Marzin and J. Schneider, *On-site instantaneous corrosion rate measurements on a historical building*, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, 2012, vol. 16, no. 3–4, pp. 505–523.
15. D. W. Brown, R. J. Connolly, D. R. Darr, and B. Laskowski, *Linear Polarization Resistance Sensor Using the Structure as a Working Electrode*, *PHM Soc.*, 2014, pp. 1–7.
16. R. Figueira, "Electrochemical Sensors for Monitoring the Corrosion Conditions of Reinforced Concrete Structures: A Review," *Appl. Sci.*, 2017, vol. 7, no. 11, p. 1157.
17. H. Song, V. Saraswathy, *Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures – A Review*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2007, vol. 2, pp. 1- 28.

18. C. Andrade, P. Garcés, I. Martínez, Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2959–2964.
19. J. A. González, A. Molina, M. L. Escudero, and C. Andrade, Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1985, vol. 25, no. 10, pp. 917–930.
20. J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, and M. Gamboa, *Modern electrochemistry 2B: Fundamentals of electrochemistry* (2nd ed.), vol. 2B. Chapter 12: Electrochemistry in Material Science, New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000.
21. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Chapter 4: A Brief Review of Thermodynamics, New York: Springer Science & Business Media, 2010.
22. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Chapter 2: Getting Started on the Basics, New York: Springer Science & Business Media, 2010.
23. Y. Zhao, W. Jin, Y. Zhao, and W. Jin, *Steel Corrosion-Induced Concrete Cracking*, Chapter 2: Steel Corrosion in Concrete, 2016.
24. R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Chapter 2: Electrochemical Mechanisms, Fourth Edition. 2008.
25. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Chapter 5: Thermodynamics of Corrosion: Electrochemical Cells and Galvanic Corrosion, New York: Springer Science & Business Media, 2010.
26. R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, Chapter 3: Thermodynamics: corrosion tendency and electrode potentials, Fourth Edition. 2008.
27. CorrosionPedia. “An Introduction to the Galvanic Series: Galvanic Compatibility and Corrosion”. Corrosionpedia Staff, November 6th, 2017, www.corrosionpedia.com. [08/03/2018].
28. E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Chapter 3: Charged Interfaces, New York: Springer Science & Business Media, 2010.
29. L. Yang, *Techniques for corrosion monitoring*. Chapter 3: Electrochemical polarization techniques for corrosion monitoring. Cambridge: Woodhead Publishing Limited and Maney Publishing Limited, 2008.
30. C. Wagner and W. Traud, *Z. Elektrochem.*, 1938, 44, p. 391.
31. M. Pourbaix. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
32. K.K. Sagoe-Crentsil and F.P. Glasser, Steel in concrete: Part I: A review of the electrochemical and thermodynamic aspects, *Mag. Concr. Res.*, 1989, 41 (149), pp. 205-212.
33. Andersson K, Allard B, Bengtsson M, Magnusson B. Chemical composition of cement pore solutions. *Cem Concr Res.*, 1989, pp. 19:327.
34. Page C. L. and Treadaway K. W. J., Aspects of the electrochemistry of steel in concrete, *Nature*, 1982, 297, May, 109-115.

35. J.R. Gancedo, C. Alonso, C. Andrade, M. Gracia, Technical Note: AES Study of the Passive Layer Formed on Iron in Saturated Ca(OH)₂ Solutions, *Corrosion*, Volume 45, 1989, pp. 976.
36. J. Williamson, O.B. Isgor, The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar, *Corrosion Science*, Volume 106, May 2016, pp. 82-95.
37. H.B. Gunay, P. Ghods, O.B. Isgor, G.J. Carpenter, X. Wu. Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS. *App. Surf. Sci.*, 2013, 274: 195-202.
38. A. Abdulrahman, H. Raja Rizwan, A. Abdulaziz. Significance of oxygen concentration on the quality of passive film formation for steel reinforced concrete structures during the initial curing of concrete, *Cement and Concrete Composites*, Volume 65, January 2016, pp. 171-176.
39. M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 27, 10 October 2007, pp. 7634-7641.
40. C. Andrade, P. Merino, X.R. Novoa, M.C. Pérez, L. Soler, *Mater. Sci. Forum*, 1995, pp. 192-194.
41. A. Poursaei, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, *Cem. Concr. Res.* 2007, 37 (7), p. 1127.
42. A. Fraaij, J.M. Bijen, Y.M. de Haan. The reaction fly ash in concrete. A critical examination, *Cement and Concrete Research*, 1989, 19, pp. 235-246.
43. A. Poursaei, *Corrosion of Steel in Concrete Structures*. Elsevier Ltd, 2016.
44. K. Tuutti, *Corrosion of steel in concrete*, CBI Research Report no. 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, Sweden, 1982.
45. O. Poupard, A. Ait-Mokhtar and P. Dumargue, Corrosion by chlorides in reinforced concrete: Determination of chloride concentration threshold by impedance spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, 2004, Volume 34, Issue 6, pp. 991-1000.
46. V. Yepes. (2016). Aplicación de métodos matemáticos en la estimación de la vida útil de los puentes El blog de Víctor Yepes. [online] Victoryepes.blogs.upv.es. Recuperado de: <https://victoryepes.blogs.upv.es/2016/10/28/aplicacion-de-metodos-matematicos-en-la-estimacion-de-la-vida-util-de-los-puentes/> [Acceso el 11 de marzo de 2018].
47. S. Chinchón-Payá, C. Andrade and S. Chinchón, Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein, *Cement and Concrete Research*, 2016, Volume 82, pp. 87-91.
48. M. Chemrouk. The deteriorations of reinforced concrete and the option of high performances reinforced concrete. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 125, pp. 713-724.
49. Z. Villagrán and C. Matiasich. Capacidad de fijación y adsorción de cloruros en morteros elaborados con distintos cementos. *Ciencia y Tecnología del Hormigón*. 2004, (11), pp. 59-71.
50. R. Lannegrand, G. Ramos, and R. Talero, Estado del conocimiento sobre la sal de Friedel, *Mater. Construcción*, 2001, vol. 51, pp. 63-71.

51. H. Justnes. A review of chloride binding in cementitious systems, *Nord. Concr. Res.*, 1998, pp. 1–16.
52. K. De Weerd, A. Colombo, L. Coppola, H. Justnes, and M. R. Geiker, Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.*, 2015, vol. 68, pp. 196–202.
53. M.R. Jones, D.E. Macphee, J.A. Chudek, G. Hunter, R. Lannegrand, R. Talero and S.N. Scrimgeour, Studies using ²⁷Al MAS NMR of AFm and Aft phases and the formation of Friedel’s salt, *Cem. Concr. Res.*, 2003, vol. 33, no. 2, pp. 177–182.
54. T. Luping and L. O. Nilsson, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, *Cem. Concr. Res.*, 1993, vol. 23, no. 2, pp. 247–253.
55. G.K. Glass, B. Reddy and N.R. Buenfeld, The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, *Corros. Sci.*, 2000, vol. 42, no. 11, pp. 2013–2021.
56. M.J. Sánchez, P. Garcés and M. a. Climent, Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento, *Mater. Construcción*, 2006, vol. 56.
57. M. Fernández-Cánovas. *Patología y Terapéutica del Hormigón Armado*, 3ª. 1994.
58. EHE-08. Instrucción de Hormigón Estructural. Anejo 9º: Consideraciones adicionales sobre durabilidad. Ministerio de Fomento 2008.
59. C. Dehghanian, Study of surface irregularity on corrosion of steel in alkaline media, *Cem. Concr. Res.*, 2003, vol. 33, no. 12, pp. 1963–1966.
60. D.A. Hausmann. Steel corrosion in concrete--How does it occur? *Materials protection*, 1967.
61. C. Alonso, M. Castellote, and C. Andrade, Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, no. 21, pp. 3469–3481.
62. U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, and Ø. Vennesland, Chloride induced reinforcement corrosion: Rate limiting step of early pitting corrosion, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 17, pp. 5877–5889.
63. ACI-222R-01, Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. Reported by ACI Committee 222, Design, vol. 1, no. Reapproved, 2010, pp. 1–41.
64. B. N. Popov, *Corrosion of Structural Concrete*. 2015.
65. C. A. Apostolopoulos, S. Demis, and V. G. Papadakis, Chloride-induced corrosion of steel reinforcement - Mechanical performance and pit depth analysis, *Constr. Build. Mater.*, 2013, vol. 38, pp. 139–146.
66. P. Garcés, M.C. Andrade, A. Saez, M.C. Alonso, Corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments in the micropores of concrete in the propagation period, *Corrosion Science*, 2005, Vol. 47, Issue 2, pp. 289-306.
67. J. Gulikers, Development of a Galvanic Monitoring Probe to Improve Service Life Prediction of Reinforced Concrete Structures with Respect to Reinforcement Corrosion, *Constr. Build. Materials*, 1997, vol. 11, no. 3, pp. 143–148.

68. C. Andrade, P. Garcés, and I. Martínez, Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 10, pp. 2959–2964.
69. C. Cao and M. M. S. Cheung, Non-uniform rust expansion for chloride-induced pitting corrosion in RC structures, *Constr. Build. Mater.*, 2014, vol. 51, pp. 75–81.
70. Y. S. Ji, W. Zhao, M. Zhou, H. R. Ma, and P. Zeng, Corrosion current distribution of macrocell and microcell of steel bar in concrete exposed to chloride environments, *Constr. Build. Mater.*, 2013, vol. 47, pp. 104–110.
71. C. Andrade, A. Macias, S. Feliu, M. L. Escudero, and J. A. González, Quantitative measurement of the corrosion rate using a small counter electrode in the boundary of passive and corroded zones of a long concrete beam, *Corros. Rates Steel Concr. ASTM Spec. Tech. Publ.*, 1990, 1065, no. 1065, pp. 134–142.
72. C. Andrade, I. R. Maribona, S. Feliu, J. A. González, and S. Feliu, The effect of macrocells between active and passive areas of steel reinforcements, *Corros. Sci.*, 1992, vol. 33, no. 2, pp. 237–249.
73. L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri and R.B. Polder, Corrosion of steel in concrete: prevention, diagnosis, repair. Chapter 8: Macrocells. John Wiley & Sons, 2013.
74. J. A. González and J. M. Miranda, Consideraciones sobre los posibles mecanismos de corrosión de las estructuras de hormigón armado y sobre los factores que controlan su cinética., *Rev. Metal.*, 2004, vol. 40, no. 2, pp. 89–100.
75. J.G. Castaño, and C. Arroyave. La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista de metalurgia* 34.3, 1998, pp. 274-280.
76. C. M. Hansson, An introduction to corrosion of engineering materials, *Corros. Steel Concr. Struct.*, 2016, vol. 1, pp. 3–18.
77. CONTECTECT. A validates User's Manual for assessing the residual service life of concrete structures. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. 2001.
78. E. Martínez, (junio de 2014). Cómo reparar una estructura deteriorada por corrosión. (Blog Hidrodemolición). <http://blog.hidrodemolicion.com/2014/06/como-reparar-una-estructura-deteriorada.html>. [09/03/2018].
79. J. Rodríguez, C. Andrade, D. Izquierdo and P. Tanner. El Eurocódigo 2 y la evaluación de estructuras de hormigón armado con armaduras corroídas. *Hormigón y acero* 272, 2014, pp. 123-132.
80. J. Slater, Corrosion of reinforcing steel in concrete: magnitude of the problem. *Materials Performance*. Jun. 1979, pp. 34-37.
81. R. B. Polder, Test methods for on-site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation, *Constr. Build. Mater.*, 2001, vol. 15, no. 2–3, pp. 125–131.
82. K. Hornbostel, C. K. Larsen, and M. R. Geiker, Relationship between concrete resistivity and corrosion rate - A literature review, *Cem. Concr. Compos.*, 2013, vol. 39, pp. 60–72.
83. P.G. Cavalier and P.R. Vassie. Investigation and repair of reinforcement corrosion in a bridge deck. *PI Civil Eng Pt 1*. 1981;70(Aug):461–80.

84. BB. Hope, AKC. Ip and DG. Manning. Corrosion and electrical-impedance in concrete. *Cem Concr Res* 1985;15(3):525–34.
85. W. López and J.A. González. Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement. *Cem Concr Res* 1993; 23:368–76.
86. W. Morris, A. Vico, M. Vázquez and S.R. de Sánchez. Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corros Sci* 2002;44(1):81–99.
87. J.A. González, J.M. Miranda and S. Feliu. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Corros Sci* 2004;46(10):2467–85.
88. W. Elkey, E.J. Sellevold. Electrical resistivity of concrete. Publication No. 80. Oslo: Norwegian Road Research Laboratory; 1995.
89. C. Andrade and C. Alonso. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Constr Build Mater* 1996;10(5):315–28.
90. J. Broomfield and S. Millard. Measuring concrete resistivity to assess corrosion rates. *Concrete*; 2002 [Current Practice Sheet No. 128:37-9].
91. K.M. Smith, A.J. Schokker and P.J. Tikalsky. Performance of supplementary cementitious materials in concrete resistivity and corrosion monitoring evaluations. *ACI Mater J* 2004;101(5):385–90.
92. UNE 83988-1:2008, Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 1: Método directo (método de referencia), Aenor, 2008.
93. UNE 83988-2:2014, Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner, Aenor, 2014.
94. J.M. Gandía-Romero, J.E. Ramón, R. Bataller, D.G. Palaci, M. Valcuende, and J. Soto, Influence of the area and distance between electrodes on resistivity measurements of concrete, *Mater. Struct.*, 2017, vol. 50, no. 1, p. 71.
95. R. Bataller, J.M. Gandía-Romero, E. García-Breijo, M. Alcañiz-Fillol and J. Soto. A study of the importance of the cell geometry in non-Faradaic systems. A new definition of the cell constant for conductivity measurement. *Electrochimica Acta*, 153 (20), 2015, pp. 263-272.
96. P. Rodriguez, E. Ramirez, and J. Gonzalez, Methods for studying corrosion in reinforced concrete, *Mag. Concr. Res.*, 1994, vol. 46, no. 167, pp. 81–90.
97. R.F. Stratfull. The corrosion of steel in a reinforced concrete bridge. *Corrosion* 13, 1954, pp. 173-178.
98. R.F. Stratfull. Laboratory Corrosion Test of Steel in Concrete. Sacramento, California, California division of highways, State of California, 1968.
99. R.F. Stratfull. Half-Cell Potential and the Corrosion of Steel in Concrete. Sacramento, California, California division of highways, State of California, 1972.
100. F. Gronvold, H. Arup. Localization of corroding reinforcement by electrochemical potential surveys. In: RILEM Symposium on Quality Control of Concrete Structures, Sweden, 1979.

101. ASTM C876-09: Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, 2009, 03.02, pp. 446-451.
102. UNE 112083-2010, Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado, Aenor, 2010.
103. K. Videm, Corrosion of reinforcement in concrete. Monitoring, prevention and rehabilitation. Chapter 10. EFC no. 25. London, 1998, pp. 104–121.
104. M. Pourbaix. Lectures on Electrochemical Corrosion, Plenum Press, New York, 1973.
105. H. Kaesche. Testing corrosion danger of steel reinforcement due to admixtures in concrete. Zement-Ku/k-Gips. 1973, (7), p. 289.
106. A. Baumell. The effect of additives on the corrosion behaviour of steel in concrete. Zement-Kalk-Gips, 1959 (7), p. 294
107. W.J. McCarter and Ø. Vennesland, Sensor systems for use in reinforced concrete structures, Constr. Build. Mater., 2004, vol. 18, no. 6, pp. 351–358.
108. D.A. Jones. Measurement and Prevention of Corrosion by Electrochemical Methods. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 11.1 1972, pp. 12-23.
109. S. Ahmad. Effect of Ohmic Drop on Accuracy of Reinforcement Corrosion Rate Measured Using Different Setups. Journal of Testing and Evaluation 42.4, 2014, pp. 872-880.
110. J. R. Scully, Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, Corrosion, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–218.
111. ASTM G102-89(2015)e1, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken, PA, 2015.
112. E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 7: Kinetics of Corrosion, New York: Springer Science & Business Media, 2010.
113. R. G. Ehl and A. J. Ihde, Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights, J. Chem. Educ., 1954, vol. 31, no. 5, p. 226.
114. J. A. V Butler. Kinetic Interpretation of the Nernst Theory of Electromotive Force, Trans. Faraday Soc., 1924, vol. 19, pp. 729–733.
115. T. Erdey-Gruz and M. Volmer. Ztschr. Phys. Chem., 1930, vol. 150, no. A., p. 203.
116. J. Tafel. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, Zeitschrift für Phys. Chemie, 1905, vol. 50, no. 1, pp. 641–712.
117. D. R. Gabe. The centenary of Tafel's equation, Trans. Inst. Met. Finish., 2005, vol. 83, no. 3, pp. 121–124.
118. E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, Corros. Sci., 2005, vol. 47, no. 12, pp. 3202–3215.
119. F. Mansfeld. The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, in Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Eds. Boston, MA: Springer US, 1976, pp. 163–262.

120. Z.T. Chang, B. Cherry and M. Marosszeky. Polarisation behaviour of steel bar samples in concrete in seawater. Part 1: Experimental measurement of polarisation curves of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 2, pp. 357–364.
121. M. Stern and A.L. Geary. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, vol. 104, no. 1, pp. 56–63.
122. K.F. Bonhoeffer and W. Jena. Über das elektromotorische Verhalten, *Zeitschrift für Elektrochemie und Angew. Phys. Chemie*, 1951, vol. 55, no. 2, pp. 151–154.
123. E.J. Simmons. Use of the Pearson Bridge in Corrosion Inhibitor Evaluation, *Corrosion-National Association of Corrosion Engineers*, 1955, vol. 11, no. 6. pp. 255–260.
124. R.V. Skold and T. E. Larson. Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarization data, *Corrosion*, 1957, vol. 13, no. 2, pp. 139–142.
125. UNE 112072:2011, Laboratory measurement of corrosion speed using the polarization resistance technique, Aenor, 2011.
126. Y. Schiegg. 2 - Monitoring of corrosion in reinforced concrete structures, in *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*, H. Böhni, Ed. Woodhead Publishing, 2005, pp. 46–70.
127. C. Andrade and J. A. González. Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Mater. Corros.*, 1978, vol. 29, no. 8, pp. 515–519.
128. J.A. González, J. Albéniz, and S. Feliu. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes, *Rev. Metal.*, 1996, vol. 32, no. 1, pp. 10–17.
129. J.P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair*, 1st ed. London: E & FN Spon (Chapman & Hall), 1997.
130. M. Stern and E.D. Weisert. Experimental Observations on the Relation between Polarization Resistance and Corrosion Rate, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 1959, vol. 59, pp. 1280–1290.
131. ASTM G59-97(2014), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. West Conshohocken, PA, 2014.
132. D.D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.* 125, 1978, p. 1443.
133. D.W. Townley, *Corrosion* 47, 1991, p. 737.
134. J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, vol. 1, no. 0, pp. 11–19.
135. G. W. Walter. Problems arising in the determination of accurate corrosion rates from polarization resistance measurements, *Corros. Sci.*, 1977, vol. 17, no. 12, pp. 983–993.
136. G. W. Walter and M. A. D. Madurasinghe. Corrosion rates from low polarization data calculated by a galvanostatic, non-linear curve fitting method, *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 8, pp. 1039–1055.
137. K. Videm. Phenomena disturbing electrochemical corrosion rate measurements for steel in alkaline environments. *Electrochemical acta*, 2001, vol. 46, no 24-25, pp. 3895-3903.

138. S. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade and V. Feliu. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method, *Corros. Sci.*, 1986, vol. 26, no. 11, pp. 961–970.
139. G.K. Glass, C.L. Page, N. R. Short and J. Z. Zhang. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1657–1663.
140. C. Andrade and I. Martínez. 14 - Techniques for measuring the corrosion rate (polarization resistance) and the corrosion potential of reinforced concrete structures, in *Non-Destructive Evaluation of Reinforced Concrete Structures*, vol. 2, C. Maierhofer, H.-W. Reinhardt, and G. Dobmann, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 284–316.
141. G.K. Glass, C. L. Page, N.R. Short and S.W. Yu. An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1993, vol. 35, no. 5–8, pp. 1585–1592.
142. K. Videm and R. Myrdal, *Corrosion* 53, 1997, p. 734.
143. C.J. Newton and J. M. Sykes. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete, *Corros. Sci.*, 1988, vol. 28, no. 11, pp. 1051–1074.
144. S.A. Barnett, T.A. Strivens and D.E.A. Williams-Wyn, *JOCCA* 67, 1984, p. 275.
145. D.A. Jones and N.D. Greene. *Electrochemical Measurements of Low Corrosion Rates*, *Corrosion*, 1966, vol. 22, no. 7. pp. 198–205.
146. M. Suzuki, K. Kanno and Y. Sato. *Werkstoffe und Korros.* 1980, 31, p. 364.
147. S.G. Millard, K.R. Gowers, and J.H. Bungey. *Galvanostatic pulse techniques: A rapid method of assessing corrosion rates of steel in concrete structures*, NACE International, Houston, TX (United States), 1995.
148. K.R. Gowers, J.H. Bungey and S.G. Millard. Galvanostatic pulse transient analysis for determining concrete reinforcement corrosion rates. *Special Publication-Royal Society of Chemistry* 183, 1996, pp. 249-263.
149. D.W. Law, S.G. Millard and J.H. Bungey. The use of Galvanostatic Pulse measurements to determine Corrosion Parameters. *Durability of Building Materials and Components 8: Service life and durability of materials and components* 1, 1999, p. 310.
150. T. Frølund, M.F. Jensen and R. Bassler. Determination of reinforcement corrosion rate by means of the galvanostatic pulse technique. *First International Conference on Bridge Maintenance, Safety and Management IABMAS*. 2002.
151. C. Alvarez. Development of the Technique of Pulse Galvanostatic for Measurement of Corrosion on Interphase Steel - concrete, *Sci. Tech. Sci. Tech.* Año XIII, 2007, vol. 36, no. 36, pp. 579–584.
152. A. Poursaeed and C.M. Hansson. Galvanostatic pulse technique with the current confinement guard ring: The laboratory and finite element analysis, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 10, pp. 2739–2746.
153. Y.T. Dou, B.H. Hao, B. Meng, J. Xie, M.L. Dong and A.L. Zhang. The Study to the Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete by Using Galvanostatic Pulse Technique, *Appl. Mech. Mater.*, 2014, vol. 501–504, pp. 916–919.

154. P. Delahay. Coulostatic method for the kinetic study of fast electrode processes. I. Theory, *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 66, no. 7, pp. 2204–2207.
155. K.I. Kanno, M. Suzuki, and Y. Sato. Coulostatic Method for Rapid Estimation of Corrosion Rate; Application to SB46 in 1N H₂SO₄ and SS41 in Distilled Water, *Boshoku Gijutsu*, 1977, vol. 26, pp. 697–701.
156. M.A. Sánchez, G.F. Paus, J.J. Podená. Estudio comparativo de los métodos de pulso galvanostático e impulso coulóstático en la determinación de los parámetros del circuito equivalente de Grahame. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia*, 1987, vol. 10, no 1, pp. 29-31.
157. P. Rodriguez and J.A. González. Use of the coulostatic method for measuring corrosion rates of embedded metal in concrete, *Mag. Concr. Res.*, 1994, vol. 46, no. 167, pp. 91–97.
158. A.M. Hassanein, G.K. Glass and N.R. Buenfeld. The use of small electrochemical perturbations to assess the corrosion of steel in concrete, *NDT&E Int.*, 1998, vol. 31, no. 4, pp. 265–272.
159. J.A. Gonzalez, A. Cobo, M.N. Gonzalez and S. Feliu. On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses, *Corros. Sci.*, 2001, vol. 43, pp. 611–625.
160. J. A. González, J. M. Miranda, and S. Feliu. Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete, *Corros. Sci.*, 2004, vol. 46, no. 10, pp. 2467–2485.
161. D. M. Bastidas, J. A. González, S. Feliu, A. Cobo, and J. M. Miranda. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses, *Corrosion*, 2007, vol. 63, no. 12, pp. 1094–1100.
162. N. Birbilis, K. M. Nairn and M. Forsyth. On the electrochemical response and interfacial properties of Steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostatic pulses, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 25, pp. 4331–4339.
163. V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 975–993.
164. G. Qiao and J. Ou, Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 28, pp. 8008–8019.
165. J. Mendoza, J. Durán and R. Genesca. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química UNAM. (sf), 2008.
166. C. Andrade, J. Sanchez, I. Martinez, and N. Rebolledo. Analogue circuit of the inductive polarization resistance, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1874–1880.
167. D. G. John, P. C. Searson and J. L. Dawson. Use of AC Impedance Technique in Studies on Steel in Concrete in Immersed Conditions, *Br. Corros. J.*, 1981, vol. 16, no. 2, pp. 102–106.
168. L. Lemoine, F. Wenger and J. Galland. Study of the Corrosion of Concrete Reinforcement by Electrochemical Impedance Measurement, *Corros. Rates Steel Concr.* 1990, ASTM STP 1065, pp. 118–133.

169. I. Martínez and C. Andrade. Application of EIS to cathodically protected steel: Tests in sodium chloride solution and in chloride contaminated concrete, *Corros. Sci.*, 2008, vol. 50, no. 10, pp. 2948–2958.
170. R. Vedalakshmi and K. Thangavel, Reliability of Electrochemical Techniques to Predict the Corrosion Rate of Steel in Concrete Structures, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2011, vol. 36, no. 5, pp. 769–783.
171. V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 995–1006.
172. J. A. González, J. M. Miranda, N. Birbilis and S. Feliu, Electrochemical Techniques for Studying Corrosion of Reinforcing Steel: Limitations and Advantages, *Corrosion*, 2005, vol. 61, no. 1, pp. 37–50.
173. ASTM G106-99(2015), Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. West Conshohocken, PA, 2015.
174. E. McCafferty, Introduction to corrosion science. Chapter 14: AC Impedance, New York: Springer Science & Business Media, 2010.
175. H.B.B. Elsener, O. Klinghoffer, T. Frolund, E. Rislund and Y. Schiegg, Assessment of Reinforcement Corrosion by Means of Galvanostatic Pulse Technique, *Int. Conf. Repair Concr. Struct. Svolvær*, 1997, Norw., no. July, pp. 1–10.
176. L. Tang. A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. Proceedings of the 9th International Conference on the Durability of Building Materials and Components, March. 2002.
177. L.J. Kong, G.F. Qiao, T. Zhang and G.P. Song. Steel Bar Corrosion Monitoring by Potentiostatic Pulse Method, *Adv. Mater. Res.*, 2010, vol. 163–167, pp. 2941–2944.
178. V. Lakshminarayanan. Applications of exponential relaxation methods for corrosion studies and corrosion rate measurement. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1986, Vol. 97, Nos 3 & 4, pp. 465–477.
179. V. Lakshminarayanan and S.R. Rajagopalan. A potential controlled transient technique for corrosion studies, *J. Electroanal. Chem.*, 1991, vol. 303, no. 1–2, pp. 95–104.
180. V. Feliu, J. A. González and S. Feliu. Corrosion estimates from the transient response to a potential step, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 8, pp. 3241–3255.
181. N. Birbilis, K.M. Nairn, and M. Forsyth. Transient response analysis of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 2003, vol. 45, no. 9, pp. 1895–1902.
182. R.N. Deo, N. Birbilis and J.P. Cull. Measurement of corrosion in soil using the galvanostatic pulse technique, *Corros. Sci.*, 2014, vol. 80, pp. 339–349.
183. W.R. Reinmuth. Theory of Diffusion Limited Charge-Transfer Processes in Electroanalytical Techniques. *Analytical Chemistry*, 1962, vol. 34, no 11, p. 1446-1454.
184. C. Lu and Y. Peiyu. An algorithm of galvanostatic pulse method to determine the corrosion status of reinforcement in concrete, *Corros. Sci.*, 2000, vol. 42, no. 4, pp. 675–686.

185. C. Christodoulou et. al. On-site transient analysis for the corrosion assessment of reinforced concrete. *Corrosion Science* 62, 2012, pp. 176-183.
186. J.A. González, S. Feliu, P. Rodriguez, E. Ramirez, C. Alonso and C. Andrade. Some questions on the corrosion of steel in concrete Part I: when, how and how much steel corrodes, *Mater. Struct. / Matériaux Constr.*, 1996, vol. 29, no. 1, pp. 40-46.
187. H.J. Engell, *Arch. EisenhilttWes.*, 1958, 29, p. 553.
188. C.A. Johnson, S. Barnartt. Constant-potential reactions simultaneously controlled by charge-transfer and mass-transfer polarization at planar, spherical, and cylindrical electrodes. *The Journal of Physical Chemistry*, 1967, vol. 71, no 6, pp. 1637-1646.
189. C.A. Johnson, S. Barnartt. On the Ratio Method of Analysis of Potentiostatic Current-Time Curves for Planar Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 12, pp. 1256-1257.
190. S. Barnartt. Two-point and three-point methods for the investigation of electrode reaction mechanisms, *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, no. 8, pp. 1313-1324.
191. J. Jankowski and R. Juchniewicz. A four-point method for corrosion rate determination, *Corros. Sci.*, 1980, vol. 20, no. 7, pp. 841-851.
192. M. Periassamy and P. R. Krishnaswamy. Corrosion rate and tafel slopes from polarization curves, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 61, no. 3, pp. 349-352.
193. R. Bandy. The simultaneous determination of tafel constants and corrosion rate—a new method. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, no 8-9, p. 1017-1028.
194. V.S. Beleevskii et. al. Estimating corrosion current and Tafel constants from the curvature of voltammetric curves near the free-corrosion potential. *Protection of metals*, 2004, vol. 40, no 6, pp. 566-569.
195. P. J. Moreland and J. C. Rowlands. Technique and Instrumentation for Polarisation Resistance Measurements: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on 'Physicochemical Testing Methods of Corrosion—Fundamentals and Application,' *Br. Corros. J.*, 1977, vol. 12, no. 2, pp. 72-79.
196. K. B. Oldham and F. Mansfeld. Corrosion rates from polarization curves: A new method, *Corros. Sci.*, 1973, vol. 13, no. 10, pp. 813-819.
197. F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion*, 1973, vol. 29, no 10, pp. 397-402.
198. Kanno, K.; Suzuki, M; Sato, Y. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulostatic method. *Corrosion science*, 1980, vol. 20, no 8-9, p. 1059-1066.
199. S. M. Gerchakov, L. R. Udey and F. Mansfeld. Improved Method for Analysis of Polarization Resistance Data., *Corrosion*, 1981, vol. 37, no. 12, pp. 696-700.
200. G. Rocchini. The determination of Tafel slopes by the successive approximation method, *Corros. Sci.*, 1995, vol. 37, no. 6, pp. 987-1003.
201. F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, no. 12, pp. 3178-3186.

202. S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan and G. Venkatachari. Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique, *Cem. Concr. Compos.*, 2006, vol. 28, no. 7, pp. 630–637.
203. A. Poursaei, Potentiostatic transient technique, a simple approach to estimate the corrosion current density and Stern-Geary constant of reinforcing steel in concrete, *Cem. Concr. Res.*, 2010, vol. 40, no. 9, pp. 1451–1458.
204. C. Andrade. “La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y su durabilidad”, *Interempresas.net*, n.p., (23/12/2009), www.interempresas.net/Construccion/Articulos/36554-La-resistividad-electrica-como-parametro-de-control-del-hormigon-y-su-durabilidad. [10/03/2018].
205. Concrete Resistivity Meter - Resipod | PCTE. [online] [Pcte.com.au](http://www.pcte.com.au). Available at: <http://www.pcte.com.au/resipod-resistivity-meter> [Accessed 10 Mar. 2018].
206. Profometer Corrosion - Half Cell Potential Meter - PCTE. [online] Available at: <http://www.pcte.com.au/profometer-corrosion> [Accessed 10 Mar. 2018].
207. Giatec Scientific Inc. (2018). XCell™ | Half-Cell Corrosion Mapping | Giatec Scientific Inc. [online] Available at: <https://www.giatecscientific.com/corrosion/xcell/> [Accessed 12 Mar. 2018].
208. C. Andrade et. al. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct. Constr.*, 2004, vol. 37, no. 273, pp. 623–643.
209. S. Feliu et. al. On-site determination of the polarization resistance in a reinforced concrete beam. *Corrosion*, 1988, vol. 44, no 10, p. 761-765.
210. C. Andrade, I. Martínez Sierra, C. Alonso and J. Fullea. Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, *Mater. Construcción*, 2001, vol. 51, no. c, pp. 97–107.
211. S. Feliu, J. A. González, J. M. Miranda and V. Feliu. Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, no. 1, pp. 217–238.
212. V. Maruthapandian, V. Saraswathy and S. Muralidharan. Development of solid state embeddable reference electrode for corrosion monitoring of steel in reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, 2016, vol. 74, pp. 100–108.
213. M. Raupach, B. Elsener, R. Polder and J. Mietz. *Corrosion of Reinforcement in Concrete: Mechanisms, Monitoring, Inhibitors and Rehabilitation Techniques*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2007; ISBN 1-84569-210-1.
214. G. Schuten, J. Leggedoor, R. Polder and W.H.A. Peelen. 24—Renovation of the cathodic protection system of a concrete bridge after 12 years of operation. In *Corrosion of Reinforcement in Concrete*; Raupach, M., Ed.; European Federation of Corrosion (EFC) Series; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2007; pp. 300–306, ISBN 978-1-84569-210-0.
215. S. J. Kwon, H. S. Lee and D. J. Park. A novel in-situ corrosion monitoring electrode for reinforced concrete structures, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 259, pp. 1129–1144.
216. S. Muralidharan, T.H. Ha, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee and D.K. Kim. A promising potential embeddable sensor for corrosion monitoring application in concrete structures. *Measurement*, 2007, 40 (6), pp. 600–606.

217. S. Dong, C. Lin, R. Hu, L. Li and R. Du. Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor. *Electrochimica Acta* 2008, 56, pp. 1881–1888.
218. A. Castillo, C. Andrade, I. Martínez, N. Rebolledo, L. Fernández-Troyano, G. Ayuso, J. Cuervo, J. Junquera, C. Santana and J. Delgado, Evaluación y monitorización de la durabilidad de las cubiertas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid, *Assess. Monit. Durab. shell Struct. Zarzuela Racecourse Madrid*, 2011, vol. 63, no. 524, pp. 33–41.
219. Avantech.in. (2018). Germann Instruments, Denmark | Business Alliance | Avantech Engineering Consortium Pvt. Ltd. [online] Available at: <http://www.avantech.in/business-alliances/germann-instruments.aspx> [Accessed 11 Mar. 2018].
220. A. Poursaei. Automatic system for monitoring corrosion of steel in concrete. *Advances in Engineering Software*, 2009, vol. 40, no 11, p. 1179-1182.
221. C. Xu, Z. Li, W. Jin. A new corrosion sensor to determine the start and development of embedded rebar corrosion process at coastal concrete. *Sensors*, 2013, vol. 13, no 10, p. 13258-13275.
222. E.V. Pereira, R.B. Figueira, M.M. Salta and I.T.E. Fonseca. Embedded Sensors for Corrosion Monitoring of Existing Reinforced Concrete Structures, *Mater. Sci. Forum*, 2008, vol. 587–588, no. June, pp. 677–6818.
223. J.P. Broomfield. *Corrosion of Steel in Concrete: Understanding, Investigation and Repair*, 1st ed. London: E & FN Spon (Chapman & Hall), 1997.
224. T. Park, Y.S. Choy, J.G. Kim and L. Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structure: Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete. *Cement and concrete research*, 2005, vol. 35, no 9, pp. 1814-1819.
225. Forcetechnology.com. (2018). Probes and measuring equipment for corrosion monitoring of steel reinforcement. [online] Available at: <https://forcetechnology.com/en/maritime-industry/ports-harbours/probes-and-measuring-equipment-for-corrosion-monitoring-of-steel-reinforcement> [Accessed 11 Mar. 2018].
226. J.M. Gandía-Romero. Tesis doctoral: Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado, Universitat Politècnica de València, 2014.
227. W.J. Park, H.S. Lee, S.H. Joh and H.S. Lee. Monitoring method for the chloride ion penetration in mortar by a thin-film sensor reacting to chloride ion, *Construc.Build. Mat.* 2014, 53, pp. 403–410.
228. J.M. Gandía-Romero, R. Bataller, P. Monzón, I. Campos, E. García-Breijo, M. Valcuende and J. Soto, Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2016, vol. 222, pp. 407–418.
229. J.M. Gandía-Romero, I. Campos, M. Valcuende, E. García-Breijo, M.D. Marcos, J. Payá and J. Soto, Potentiometric thick-film sensors for measuring the pH of concrete, *Cem. Concr. Compos.*, 2016, vol. 68, pp. 66–76.
230. M.M. Andringa, J.M. Puryear, D.P. Neikirk and S.L. Wood. In situ measurement of conductivity and temperature during concrete curing using passive wireless sensors. *Int. Soc. Opt. Photonics* 2007, 6529, 65293M.

231. A. Norris, M. Saafi and P. Romine. Temperature and moisture monitoring in concrete structures using embedded nanotechnology/microelectromechanical systems (MEMS) sensors. *Constr. Build. Mater.* 2008, 22, pp. 111–120.
232. N. Barroca, L.M. Borges, F.J. Velez, F. Monteiro, M. Górski and J. Castro-Gomes. Wireless sensor networks for temperature and humidity monitoring within concrete structures. *Constr. Build. Mater.* 2013, 40, pp. 1156–1166.
233. W. Zhang, H. Min and X. Gu. Temperature response and moisture transport in damaged concrete under an atmospheric environment. *Constr. Build. Mater.* 2016, 123, pp. 290–299.
234. M.J. Correia, E.V. Pereira, M.M. Salta and I.T.E. Fonseca. Sensor for oxygen evaluation in concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2006, 28, pp. 226–232.
235. G.S. Duffó and S.B. Farina. Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2009, vol. 23, no. 8, pp. 2746–2751.
236. I. Martínez and C. Andrade. Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, 2009, vol. 31, no. 8, pp. 545–554.
237. G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz and D.R. Vazquez. Evaluation of the Corrosion of a Reinforced Concrete Designed for the Construction of an Intermediate-Level Radioactive Waste Disposal Facility, *Procedia Mater. Sci.*, 2012, vol. 1, pp. 215–221.
238. X. Zhao, P. Gong, G. Qiao, J. Lu, X. Lu and J. Ou, Brillouin corrosion expansion sensors for steel reinforced concrete structures using a fiber optic coil winding method. *Sensors*, 2011, vol. 11, no 11, pp. 10798-10819.
239. J. Gao, J. Wu, J. Li and X. Zhao, Monitoring of corrosion in reinforced concrete structure using Bragg grating sensing. *NDT & E International*, 2011, vol. 44, no 2, pp. 202-205.
240. C.K.Y. Leung, K.T. Wan and L.A. Chen. A novel optical fiber sensor for steel corrosion in concrete structures. *Sensors*, 2008, vol. 8, no 3, pp. 1960-1976.
241. M.M. Andringa, D.P. Neikirk, N.P. Dickerson and S.L. Wood. Unpowered wireless corrosion sensor for steel reinforced concrete. *Sensors*, 2005 IEEE, pp. 4-pp.
242. P.A. Gaydecki and F.M. Burdekin. An inductive scanning system for two-dimensional imaging of reinforcing components in concrete structures. *Measurement Science and Technology*, 1994, 5, pp. 1272–1280.
243. G. Miller, P.A. Gaydecki, S. Quek, B.T. Fernandes and M. Zaid. Detection and imaging of surface corrosion on steel reinforcing bars using a phase-sensitive inductive sensor intended for use with concrete. *NDT&E International*, 2003, 36 (1), pp. 19–26.
244. K. Kumar, S. Muralidharan, T. Manjula, M.S. Karthikeyan and N. Palaniswamy. Sensor systems for corrosion monitoring in concrete structures. *Sensors & Transducers Magazine*, 2006, 67 (5), pp. 553–560.
245. G. Qiao, G. Sun, Y. Hong, T. Liu and X. Guan. Corrosion in Reinforced Concrete Panels: Wireless Monitoring and Wavelet-Based Analysis. *Sensors* 2014, 14, pp. 3395–3407.

246. S. Bhadra, D.J. Thomson and G.E. Bridges. A wireless embedded passive sensor for monitoring the corrosion potential of reinforcing steel. *Smart Mater. Struct.* 2013, 22, p. 75019.
247. G. Qiao, G. Sun, Y. Hong, Y. Qiu and J. Ou. Remote corrosion monitoring of the RC structures using the electrochemical wireless energy-harvesting sensors and networks. *NDT E Int.* 2011, 44, pp. 583–588.
248. C.E. Chalioris, C.G. Karayannis, G.M. Angeli, N.A. Papadopoulos, M.J. Favvata and C.P. Proidakis. Applications of smart piezoelectric materials in a wireless admittance monitoring system (WiAMS) to Structures—Tests in RC elements. *Case Stud. Constr. Mater.* 2016, 5, pp. 1–18.
249. Y. Abbas, B. ten Have, G.I. Hoekstra, A. Douma, D. de Bruijn, W. Olthuis and A. van den Berg. Connecting to Concrete: Wireless Monitoring of Chloride ions in Concrete structures. *Procedia Eng.* 2015, 120, pp. 965–968.
250. R. Coulon, (29th august 2014). Can Advances in Mobile Technologies lead to Smart Concrete? [online] Available at: <https://www.engineering.com/DesignerEdge/DesignerEdgeArticles/ArticleID/8381/Can-Advances-in-Mobile-Technologies-lead-to-Smart-Concrete.aspx> [Accessed 12 Mar. 2018].
251. Nrc-cnrc.gc.ca. (2018). Smart concrete: A step forward towards smart cities - National Research Council Canada. [online] Available at: https://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/irap/success/2017/giatec_concrete.html?pedisable=true [Accessed 12 Mar. 2018]

6.2. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2

1. H. Li, Y. Gao, L. Pah, Y. Zhang, Y. Chen and Z. Sun. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes. *Water Research*. 2008, 42, pp. 4923-4928.
2. J. Olsson, F. Winquist and I. Lundström. A self-polishing electronic tongue. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, Vol. 118, pp. 461-465.
3. C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winquist and I. Lundström. Electronic tongue for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review. *Analytica Chimica Acta*. 2001; 426:217-226.
4. M. Gattrell, N. Gupta and A. Co. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *J. Electroanal. Chem.* 2006, 594, pp. 1-19.
5. D. Henderson and S. Lamperski. Simple Description of the Capacitance of the Double Layer of a High Concentration Electrolyte. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, pp. 1204–1208.
6. M. Briter, M. Kleinerman and P. Delahay. Structure of the Double Layer and Electrode Processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80 (19), pp. 5111–5117.
7. M.V.Devanatan and B.V.K.R.A. Tilak. The Structure of the Electrical Double Layer at the Metal-Solution Interface. *Chem. Rev.*, 1965, 65 (6), pp. 635–684.
8. R. Parsons. Electrical Double Layer: Recent Experimental and Theoretical Developments. *Chem. Rev.* 90, 1990, pp. 813-826.
9. W. Schmickler. Electronic Effects in the Electric Double Layer. *Chem. Rev.* 1996, 96, pp. 3177-3200.
10. A. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 2001.
11. J. O'M. Bockris, M.A.V. Devanathan and K. Muller, *Proc. Roy. Soc.(London)*, 1963, A274: 55.
12. S. Filhol and M. Neurock. Elucidation of the Electrochemical Activation of Water over Pd by First Principles. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, pp. 402–406.
13. J.A. Santana, C.R. Cabrera and Y. Ishikawa. A density-functional theory study of electrochemical adsorption of sulfuric acid anions on Pt (111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, pp. 9526-9534.
14. M. Alcañiz-Fillo. Tesis doctoral: Diseño de un sistema de lengua electrónica basado en técnicas electroquímicas voltamétricas y su aplicación en el ámbito agroalimentario, Universitat Politècnica de València, 2011.
15. J. R. Scully. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–217.
16. K. V. Subramaniam and M. Bi. Investigation of the local response of the steel-concrete interface for corrosion measurement, *Corros. Sci.*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1976–1984.
17. C. Andrade and I. Martínez. 14 - Techniques for measuring the corrosion rate (polarization resistance) and the corrosion potential of reinforced concrete structures, in *Non-Destructive*

- Evaluation of Reinforced Concrete Structures, vol. 2, C. Maierhofer, H.-W. Reinhardt, and G. Dobmann, Eds. Woodhead Publishing, 2010, pp. 284–316.
18. N. Birbilis, K. M. Nairn, and M. Forsyth. On the electrochemical response and interfacial properties of Steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostatic pulses, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, no. 25, pp. 4331–4339.
 19. V. Feliu, J. A. González, and S. Feliu. Corrosion estimates from the transient response to a potential step, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 8, pp. 3241–3255.
 20. G. K. Glass, C. L. Page, N. R. Short and J. Z. Zhang. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1657–1663.
 21. C. Andrade et al., Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct. Constr.*, 2004, vol. 37, no. 273, pp. 623–643.
 22. C. Andrade, J. Sanchez, I. Martinez and N. Rebolledo. Analogue circuit of the inductive polarization resistance, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 4, pp. 1874–1880.
 23. S. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade and V. Feliu. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method, *Corros. Sci.*, 1986, vol. 26, no. 11, pp. 961–970.
 24. V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 975–993.
 25. V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. II. Complications in applying the Stern-Geary equation to corrosion rate determinations, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 995–1006.
 26. D.M. Bastidas, J.A. González, S. Feliu, A. Cobo and J.M. Miranda. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses, *Corrosion*, 2007, vol. 63, no. 12, pp. 1094–1100.
 27. E. Barsoukov and J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience & Sons, Inc. Hoboken. New Jersey. 2005.
 28. L.H. Miaw and S.P. Perone. Theoretical and Experimental Studies on the effects of charging currents in Potential-Step Voltammetry. *Anal. Chem.* Vol. 51, nº 11, (1979), pp. 1645-1650.
 29. I. Campos, M. Alcañiz-Fillol, R. Masot, J. Soto, R. Martinez-Mañez, J.L. Vivancos and L. Gil. A method of pulse array design for voltammetric electronic tongues. *Sensors and Actuators B* 161, 2012, pp. 556–563.

6.3. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 3

1. C. Andrade, I. Martínez Sierra, C. Alonso and J. Fullea. Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, *Mater. Construcción*, 2001, vol. 51, no. c, pp. 97–107.
2. K. Hornbostel, C. K. Larsen and M. R. Geiker. Relationship between concrete resistivity and corrosion rate - A literature review, *Cem. Concr. Compos.*, 2013, vol. 39, pp. 60–72.
3. W. Morris, A. Vico, M. Vazquez and S.R. de Sanchez, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no 1, pp. 81-99.
4. L. Sadowski. Methodology for Assessing the Probability of Corrosion in Concrete Structures on the Basis of Half-Cell Potential and Concrete Resistivity Measurements, *The Scientific World Journal*, 2013, vol. 2013.
5. R.B. Polder. Test methods for on-site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation, *Constr. Build. Mater.*, 2001, vol. 15, no. 2–3, pp. 125–131.
6. K. Videm. Corrosion of reinforcement in concrete. Monitoring, prevention and rehabilitation. Chapter 10. EFC no. 25. London, 1998, pp. 104–121.
7. C. Andrade and C. Alonso. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Construction and Building Materials*, 1996, vol. 10, no. 5, pp. 315-328.
8. F. Mansfeld. The Polarization Resistance Technique for Measuring Corrosion Currents, in *Advances in Corrosion Science and Technology: Volume 6*, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Eds. Boston, MA: Springer US, 1976, pp. 163–262.
9. M. Stern and A. L. Geary. Electrochemical Polarization. I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, vol. 104, no. 1, pp. 56–63.
10. M. Stern and E. D. Weisert. Experimental Observations on the Relation between Polarization Resistance and Corrosion Rate, *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, 1959, vol. 59, pp. 1280–1290.
11. J.A. González, J. Albéniz and S. Feliú. Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes, *Rev. Metal.*, 1996, vol. 32, no. 1, pp. 10–17.
12. J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero and C. Andrade. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates - I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1985, vol. 25, no. 10, pp. 917–930.
13. J.R. Scully. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates, *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–218.
14. J.A. Gonzalez, A. Cobo, M. N. Gonzalez and S. Feliu. On-site determination of corrosion rate unreinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses, *Corros. Sci.*, 2001, vol. 43, no. 4, pp. 611-625.
15. P. Delahay. Coulostatic method for the kinetic study of fast electrode processes. I. Theory, *J. Phys. Chem.*, 1962, vol. 66, no. 7, pp. 2204–2207.

16. K.I. Kanno, M. Suzuki and Y. Sato. Coulostatic Method for Rapid Estimation of Corrosion Rate; Application to SB46 in 1N H₂SO₄ and SS41 in Distilled Water, *Boshoku Gijutsu*, 1977, vol. 26, pp. 697–701.
17. D. M. Bastidas, J. A. González, S. Feliu, A. Cobo and J. M. Miranda. A quantitative study of concrete-embedded steel corrosion using potentiostatic pulses, *Corrosion*, 2007, vol. 63, no. 12, pp. 1094–1100.
18. G. Qiao and J. Ou. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 28, pp. 8008–8019.
19. D.W. Brown, R. J. Connolly, D. R. Darr and B. Laskowski. Linear Polarization Resistance Sensor Using the Structure as a Working Electrode, *PHM Soc.*, 2014, pp. 1–7.
20. H.B.B. Elsener, O. Klinghoffer, T. Frolund, E. Rislund and Y. Schiegg. Assessment of Reinforcement Corrosion by Means of Galvanostatic Pulse Technique, *Int. Conf. Repair Concr. Struct. Svolvær*, 1997, Norw., no. July, pp. 1–10.
21. L. Tang. A study of the polarisation techniques for corrosion rate measurement in a steel-concrete system. *Proceedings of the 9th International Conference on the Durability of Building Materials and Components*, March. 2002.
22. G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short and J.Z. Zhang. The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.*, 1997, vol. 39, no. 9, pp. 1657–1663.
23. L.J. Kong, G.F. Qiao, T. Zhang and G. P. Song. Steel Bar Corrosion Monitoring by Potentiostatic Pulse Method, *Adv. Mater. Res.*, 2010, vol. 163–167, pp. 2941–2944.
24. V. Feliu, J. A. González, C. Andrade and S. Feliu. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental evidence and theoretical predictions, *Corros. Sci.*, 1998, vol. 40, no. 6, pp. 975–993.
25. V. Feliu, J. A. González and S. Feliu. Corrosion estimates from the transient response to a potential step, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 8, pp. 3241–3255.
26. H.J. Engell. *Arch. EisenhilttWes.*, 1958, 29, p. 553.
27. C.A. Johnson and S. Barnartt. On the Ratio Method of Analysis of Potentiostatic Current-Time Curves for Planar Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 12, pp. 1256–1257.
28. S. Barnartt. Two-point and three-point methods for the investigation of electrode reaction mechanisms, *Electrochim. Acta*, 1970, vol. 15, no. 8, pp. 1313–1324.
29. M. Periasamy and P.R. Krishnaswamy. Corrosion rate and tafel slopes from polarization curves, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, vol. 61, no. 3, pp. 349–352.
30. R. Bandy. The simultaneous determination of tafel constants and corrosion rate—a new method. *Corrosion Science*, 1980, vol. 20, no 8-9, pp. 1017-1028.
31. V.S. Belevskii, A. Konev, V.V. Novosadov and V.Yu. Vasil'ev, Estimating corrosion current and Tafel constants from the curvature of voltammetric curves near the free-corrosion potential. *Protection of metals*, 2004, vol. 40, no 6, pp. 566-569.

32. P.J. Moreland and J.C. Rowlands. Technique and Instrumentation for Polarisation Resistance Measurements: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Physicochemical Testing Methods of Corrosion—Fundamentals and Application, *Br. Corros. J.*, 1977, vol. 12, no. 2, pp. 72–79.
33. K.B. Oldham and F. Mansfeld. Corrosion rates from polarization curves: A new method, *Corros. Sci.*, 1973, vol. 13, no. 10, pp. 813–819.
34. K. Kanno, M. Suzuki and Y. Sato. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulostatic method. *Corrosion science*, 1980, vol. 20, no 8-9, pp. 1059-1066.
35. J. Jankowski and R. Juchniewicz. A four-point method for corrosion rate determination, *Corros. Sci.*, 1980, vol. 20, no. 7, pp. 841–851.
36. F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. *Corrosion*, 1973, vol. 29, no 10, pp. 397-402.
37. G.W. Walter and M.A.D. Madurasinghe. Corrosion rates from low polarization data calculated by a galvanostatic, non-linear curve fitting method, *Corros. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 8, pp. 1039–1055.
38. S.M. Gerchakov, L.R. Udey and F. Mansfeld. Improved Method for Analysis of Polarization Resistance Data., *Corrosion*, 1981, vol. 37, no. 12, pp. 696–700.
39. G. Rocchini. The determination of Tafel slopes by the successive approximation method, *Corros. Sci.*, 1995, vol. 37, no. 6, pp. 987–1003.
40. F. Mansfeld. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves, *Corros. Sci.*, 2005, vol. 47, no. 12, pp. 3178–3186.
41. V. Lakshminarayanan. Applications of exponential relaxation methods for corrosion studies and corrosion rate measurement. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1986, Vol. 97, Nos 3 & 4, pp. 465-477.
42. D. Baweja, H. Roper and V. Sirivivatnanon. Relationships between anodic polarisation and corrosion of steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 1993, vol. 23, no. 6, pp. 1418-1430.
43. ASTM G1-03(2017)e1. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
44. G. Luciano, P. Traverso and P. Letardi. Applications of chemometric tools in corrosion studies, *Corros. Sci.*, 2010, vol. 52, no. 9, pp. 2750–2757.
45. W.J. McCarter and Ø. Vennesland. Sensor systems for use in reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 351–358.
46. UNE 112072:2011. Laboratory measurement of corrosion speed using the polarization resistance technique, Aenor, 2011.
47. Z.G. Song. Theoretical analysis of the measurement of polarisation resistance in reinforced concrete, *Cement and Concrete Composites* 22, 2000, pp. 407–415.
48. M.C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J.A. Gonzalez. ASTM STP 906, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1986, p. 43.

49. T. Nishimura. Electrochemical behavior of rust formed on carbon steel in a wet/dry environment containing chloride ions, *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 9, pp. 935–941.
50. J.A. González, J. M. Miranda, E. Otero and S. Feliu. Effect of electrochemically reactive rust layers on the corrosion of steel in a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, *Corros. Sci.*, 2007, vol. 49, no. 2, pp. 436–448.
51. M. Chemrouk. The deteriorations of reinforced concrete and the option of high performances reinforced concrete. *Procedia Engineering*, 2015, vol. 125, pp. 713-724.
52. P. Rodriguez, E. Ramirez, and J. Gonzalez, “Methods for studying corrosion in reinforced concrete,” *Mag. Concr. Res.*, vol. 46, no. 167, pp. 81–90, 1994.
53. J. M. Gandía, P. Monzón, R. Bataller, I. Campos, J. Manuel Lloris, and J. Soto, “Principal component analysis applied to study of carbon steel electrochemical corrosion,” *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 4, pp. 320–329, 2015.

6.4. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 4

1. I. Griffin and J. Tate, Conserving our wartime heritage: A reinforced concrete air raid shelter in East Lothian, Scotland, *J. Archit. Conserv.*, 2012, vol. 18, no. 1, pp. 81–100.
2. L. Bertolini, M. Carsana and E. Redaelli, Conservation of historical reinforced concrete structures damaged by carbonation induced corrosion by means of electrochemical realkalisation, *J. Cult. Herit.*, 2008, vol. 9, no. 4, pp. 376–385.
3. C. Andrade, I. Martinez, C. Alonso and J. Fullea, New Advanced Electrochemical Techniques for On Site Measurements of Reinforcement Corrosion. *Materiales de Construcción*, 2001, vol. 51, pp. 263-264.
4. B. Elsener, O. Klinhoffer, T. Frolund, E. Rislund, Y. Schiegg and H. Bohni, Assessment of reinforcement corrosion by means of galvanostatic pulse technique, *International Conference on Repair of Concrete Structures. From theory to practice in a Marine Environment. Svolvær. Norway 20-30 may 1997*. Edited by A. Blankvoll, Norwegian Public Road Administration, pp. 391-400.
5. E. Marie-Victoire, V. Bouteiller, J-L. Garciaz, J-F. Cherrier, J. Dauthuille, F. Marzin and J. Schneider, On-site instantaneous corrosion rate measurements on a historical building, *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, 2012, vol. 16, no. 3–4, pp. 505–523.
6. C. Xu, Z. Li and W. Jin, A New Corrosion Sensor to Determine the Start and Development of Embedded Rebar Corrosion Process at Coastal Concrete, *Sensors*, 2013, 13, pp. 13258-13275.
7. D.W. Brown, R.J. Connolly, D. R. Darr and B. Laskowski, Linear Polarization Resistance Sensor Using the Structure as a Working Electrode, *PHM Soc.*, 2014, pp. 1–7.
8. W.J. McCarter and Ø. Vennesland, Sensor systems for use in reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 351–358.
9. A. Poursaee, *Corrosion measurement and evaluation techniques of steel in concrete structures*, no. 2009. Elsevier Ltd, 2016.
10. G.S. Duffó and S.B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.*, 2009, vol. 23, no. 8, pp. 2746–2751.
11. J.E. Ramón, J.M. Gandía-Romero, M. Valcuende and R. Bataller, Integrated Sensor Network for Monitoring Steel Corrosion in Concrete Structures, *Vitruvio*, 2016, vol. 1, no. 1, pp. 64–79.
12. I. Martínez and C. Andrade, Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cem. Concr. Compos.*, 2009, vol. 31, no. 8, pp. 545–554.
13. G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz and D. R. Vazquez, Evaluation of the Corrosion of a Reinforced Concrete Designed for the Construction of an Intermediate-Level Radioactive Waste Disposal Facility, *Procedia Mater. Sci.*, 2012, vol. 1, pp. 215–221.
14. C.K.Y. Leung, K.T. Wan and L. Chen, A Novel Optical Fiber Sensor for Steel Corrosion in Concrete Structures, *Sensors* 2008, vol. 8, pp. 1960-1976.

15. X. Zhao, P. Gong, G. Qiao, J. Lu, X. Lu and J. Ou, Brillouin Corrosion Expansion Sensors for Steel Reinforced Concrete Structures Using a Fiber Optic Coil Winding Method. *Sensors*, 2011, vol. 11, pp. 10798-10819.
16. J. Gao, J. Wu, J. Li and X. Zhao, Monitoring of corrosion in reinforced concrete structure using Bragg grating sensing. *NDT&E International*, 2011, vol. 44, pp. 202–205.
17. S.F.A. Rahman, M. Ismail, N.M.D. Noor and H. Bakhtiar, Embedded Capacitor Sensor for Monitoring Corrosion of Reinforcement in Concrete, *Journal of Engineering Science and Technology*, 2012, vol. 7, nº 2, pp. 209–218.
18. Nrc-cnrc.gc.ca. (2018). Smart concrete: A step forward towards smart cities - National Research Council Canada. [online] Available at: https://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/irap/success/2017/giatec_concrete.html?pedisable=true [Accessed 12 Mar. 2018].
19. C.E. Chalioris, C.G. Karayannis, G.M. Angeli, N.A. Papadopoulos, M.J. Favvata and C.P. Provdakis, Applications of smart piezoelectric materials in a wireless admittance monitoring system (WiAMS) to Structures—Tests in RC elements. *Case Stud. Constr. Mater.* 2016, 5, pp. 1–18.
20. C. Andrade, P. Garcés and I. Martínez, Galvanic currents and corrosion rates of reinforcements measured in cells simulating different pitting areas caused by chloride attack in sodium hydroxide, *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, pp. 2959–2964.
21. M. Alcañiz, R. Bataller, J.M. Gandía-Romero, J.E. Ramón, J. Soto and M.O. Valcuende, “Sensor, red de sensores, método y programa informático para determinar la corrosión en una estructura de hormigón armado,” International patent, Publication number: WO-2016177929-A1, Nov-2016.
22. E.V. Pereira, R.B. Figueira, M.M. Salta and I.T.E. Fonseca, Embedded Sensors for Corrosion Monitoring of Existing Reinforced Concrete Structures, *Mater. Sci. Forum*, 2008, vol. 587–588, no. June, pp. 677–6818.
23. A. Poursaee, Automatic system for monitoring corrosion of steel in concrete. *Advances in Engineering Software*, 2009, vol. 40, no 11, pp. 1179-1182.
25. J.M. Gandía-Romero, Tesis doctoral: Sensores electroquímicos aplicados al estudio de la corrosión en estructuras de hormigón armado, Universitat Politècnica de València, 2014.
26. J.M. Gandía-Romero, R. Bataller, P. Monzón, I. Campos, E. García-Breijo, M. Valcuende and J. Soto, Characterization of embeddable potentiometric thick-film sensors for monitoring chloride penetration in concrete, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2016, vol. 222, pp. 407–418.
27. J.M. Gandía-Romero, I. Campos, M. Valcuende, E. García-Breijo, M.D. Marcos, J. Payá and J. Soto, Potentiometric thick-film sensors for measuring the pH of concrete, *Cem. Concr. Compos.*, 2016, vol. 68, pp. 66–76.
28. J.M. Gandía-Romero, E. García-Breijo, J. Soto and M. Valcuende, - Universidad Politécnica de Valencia, “Sensor para la determinación de la profundidad y velocidad de carbonatación del hormigón”, nº ES2518065 (Patente de Invención concedida con Examen Previo), febrero 11, 2015.
29. G.S. Duffó, S.B. Farina and C.M. Giordano, Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, no. 3, pp. 1010–1020.

30. A. Brenna, L. Lazzari and M. Ormellese, Monitoring chloride-induced corrosion of carbon steel tendons in concrete using a multi-electrode system, *Constr. Build. Mater.*, 2015, vol. 96, pp. 434–441.
31. M. Serdar, L. V. Žulj and D. Bjegović, Long-term corrosion behaviour of stainless reinforcing steel in mortar exposed to chloride environment, *Corros. Sci.*, 2013, vol. 69, pp. 149–157.
32. M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez and J. M. Bastidas, Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars, *Cem. Concr. Compos.*, 2011, vol. 33, no. 6, pp. 644–652.
33. R. Bataller, Tesis doctoral: Fabricación y puesta a punto de una Nariz Electrónica Húmeda para la detección de gases y vapores, Universitat Politècnica de València, 2017.
34. Sistema de Monitorización de Procesos de Corrosión Marina en Bateas de Hormigón de Altas Prestaciones. (16th February - 16th July 2017), RESEARCH & DEVELOPMENT CONCRETES S.L.
35. W. Wang, J. Liu, F. Agostini, C. A. Davy, F. Skoczylas and D. Corvez, Durability of an Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPRFC) under progressive aging, *Cement and Concrete Research*, 2014, Vol. 55, pp. 1-13.
36. M.K. Kim, D.J. Kim and Y-K. An, Electro-mechanical self-sensing response of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete in tension, *Composites Part B: Engineering*, 2018, Vol. 134, pp. 254-264.
37. Durabilidad y Vida Útil del Hormigón de Muy Alto Rendimiento. (30th December 2016 - 30th December 2019), ref. BIA2016-78460-C3-3-R, Agencia Estatal de Investigación.
38. Rethinking coastal defense and green-energy service infrastructures through enhanced durability high-performance fiber reinforced cement-based materials. (1th January 2018 - 1th January 2021), ref. 760824, European Commission H2020.
39. UNE 112072:2011, Laboratory measurement of corrosion speed using the polarization resistance technique, Aenor, 2011.
40. A. Fraaij, J.M. Bijen, Y.M. de Haan, The reaction fly ash in concrete. A critical examination, *Cement and Concrete Research*, 1989, 19, pp. 235-246.
41. A. Poursaeed and C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, *Cem. Concr. Res.* 2007, 37 (7), p. 1127.
42. M.C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso and J.A. Gonzalez, ASTM STP 906, American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1986, p. 43.
43. ASTM, 2009. C876-09: Standard Test Method for Half-cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, 03.02, pp. 446-451.
44. UNE 112083-2010, Medición del potencial de corrosión libre en estructuras de hormigón armado, Aenor, 2010.
45. K. Matsuoka, H. Kihira, S. Ito and T. Murata, Corrosion Monitoring for Reinforcing Bars in Concrete, in: Berke N.S. et al. (Eds.): *Corrosion Rates of Steel in Concrete*, ASTM STP 1065, 1990, pp. 103-117.

46. Ø. Vennesland, M. Raupach and C. Andrade, Recommendation of Rilem TC 154-EMC: “Electrochemical techniques for measuring corrosion in concrete” —measurements with embedded probes, vol. 40. 2007.
47. J.E. Ramón, J.M. Gándia-Romero, R. Bataller, A. Martínez-Ibernón, I. Gasch and J. Soto. Integrated Sensor Network for Monitoring Steel Corrosion in Concrete Structures. Sixth International Conference on Durability of Concrete Structures. University of Leeds. Ed. Pam Basheer. 18-20 July, 2018, pp. 615-619.
48. Meteoblue. Clima O Grove. [online]. Disponible en: https://www.meteoblue.com/es/tiempo/pronostico/modelclimate/o-grove_españa_3121078 [Acceso 2 de mayo de 2018].



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA