



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN
TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA
CORROSIÓN CAUSADA POR CLORUROS EN
ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

Jesús Carmona Calero



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Universidad de Alicante

Departamento de Ingeniería Civil



Tesis doctoral

PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

Jesús Carmona Calero

Dirección de tesis

Pedro Garcés Terradillos

Miguel Ángel Climent Llorca



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departament d'Enginyeria Civil
Departamento de Ingeniería Civil

Tesis doctoral

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO
EN TRATAMIENTOS ELECTROQUÍMICOS
CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN
ARMADO**

Jesús Carmona Calero

Dirección de tesis

Pedro Garcés Terradillos

Miguel Ángel Climent Llorca

Alicante, España. 2014

*A Margot, por su eterno apoyo incondicional,
a todo lo que ella significa y a todo lo que de
ella deriva.*



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

“... the chemical attractions may be exalted, modified or destroyed by changes in electrical state of bodies; that substances will only combine when they are in different electrical states; and that by bringing a body naturally positive artificially into a negative state its usual power of combination are altogether destroyed.” . Sir Humphry Davy, 1823. (P. Pedferri, Quaderni di Storia della Fisica, 6 p.57, 2000).

“L’oxydation est en partie indépendant de l’action galvanique, ou pour mieux dire électrique; car elle est l’effet chimique ou ordinaire de tel ou tel fluide, sur tel out tel métal; elle en dépend aussi en partie, en tant que le courant électrique modifie singulièrement cette oxidation, en l’augmentant beaucoup dans le métal d’où le courant sort pour passer dans l’eau ou tout autre liquid oxidant, et en le diminuant ou supprimant tout à fait dans le metal où le courant électrique entre, et où le gaz hydrogène se développe. Ainsi donc, le courant électrique exerce une action oxydante et une désoxydante, suivant qu’il passe d’un métal dans un liquid ou du liquid dans le métal”.
Alessandro Volta, 1802. Carta a los redactores de la Biblioteca Británica. Cartellario Voltiano. Instituto Lombardo: Accademia di Scienze e Lettere. Milán.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

1. RESUMEN

1. RESUMEN

1.1. SINOPSIS DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN, OBJETIVOS Y RESULTADOS.

La durabilidad de las estructuras construidas en hormigón armado, como capacidad o competencia de este tipo de obras para mantener sus condiciones de servicio a lo largo del tiempo, lo que se conoce como su vida útil, se ha constituido durante los últimos años en uno de los principales argumentos de calidad manejados a la hora de abordar el proyecto, la construcción y la conservación de estas construcciones. Una ojeada a la normativa vigente al respecto en la mayoría de los países demuestra sobradamente esta aseveración (Reglamento UE nº 305/2011 [6], Instrucción de hormigón estructural EHE-08 [7]; ASTM Internacional Standards Tests and Guides [8]). El alto coste de la construcción unido a consideraciones medioambientales, en definitiva criterios de desarrollo sostenible, están acrecentando la sensibilidad hacia el alargamiento máximo posible de la citada vida útil de estas estructuras, esto es, a incrementar su durabilidad.

También es sabido que el principal enemigo de la durabilidad de las estructuras de hormigón armado es la corrosión del acero de sus armaduras, y que este efecto está causado principalmente por dos factores: la penetración de cloruros en la masa del hormigón hasta alcanzar el armado, y la carbonatación del hormigón por acción del CO₂ atmosférico. Desde el último cuarto del pasado siglo se ha investigado sobre tratamientos electroquímicos dirigidos a evitar y subsanar los efectos de estos factores corrosivos, se ha registrado patentes y se ha aplicado este tipo de técnicas a muchas obras de infraestructura con buenos resultados en general. Por lo tanto se puede afirmar a día de hoy que la protección catódica (PC), la extracción electroquímica de cloruros (EEC) y la realcalización son métodos considerados mayoritariamente contrastados y eficientes para mejorar la durabilidad de estructuras de hormigón armado en servicio. No obstante, algunos autores exponen reservas y matizaciones al respecto, como se verá en la revisión bibliográfica. Esta problemática puede explicar el hecho de que aunque los procedimientos citados son aplicados en la práctica, no lo son en la forma regular y extendida que sería esperable dada la magnitud del problema a resolver.

La realidad es que esta tecnología todavía a día de hoy adolece de algunos problemas que limita su campo de aplicación. Son técnicas en general de un relativo alto coste y complicada puesta en obra, además de la comentada controversia en el mundo científico sobre su grado de eficiencia con la tecnología de aplicación actual. De aquí que algunos autores cuestionen su alcance o limiten la prescripción de estos tratamientos a determinados casos, como se ha comentado.

Con la intención de contribuir a la solución de estos problemas se ha considerado oportuno seguir la línea de investigación en la que se basa esta tesis doctoral: el diseño y empleo de nuevos materiales y procedimientos de aplicación que mejoren estas técnicas electroquímicas. Se trata de hacerlas más sencillas de elaborar, más fáciles de utilizar y en definitiva, de menor coste, manteniendo o incluso mejorando su eficiencia, en el convencimiento de que la aportación de las mismas a la mejora de la durabilidad de las estructuras de hormigón armado puede ser trascendental.

El estudio de esta tesis se ha orientado concretamente hacia la mejora del sistema anódico a utilizar en estos procedimientos electroquímicos, puesto que es la complejidad y coste de los sistemas anódicos conocidos hasta el momento lo que provoca en mayor medida la problemática planteada, pendiente todavía de una solución definitiva. Los directores de tesis propusieron al autor la focalización hacia este objetivo, para lo cual se decidió seguir una derivación de la línea investigadora puesta en marcha por el profesor Pedro Garcés, dirigida al empleo de materiales cementantes conductores multifuncionales para distintas aplicaciones en el hormigón armado, y en concreto para sistemas anódicos en la EEC. En el desarrollo de la misma participan también otros profesores de prestigio expertos en la materia y miembros del mismo equipo investigador de la Universidad de Alicante, como Miguel Ángel Climent y Emilio Zornoza. Durante los últimos años han sido varios los trabajos sobre la materia publicados por este grupo, al más reciente de los cuales se ha incorporado como coautor el firmante de esta tesis [1 y 2].

En cuanto a la PC, ya en 1993 F. DePeuter y L.Lazzari presentaron en el congreso de NACE en Houston una comunicación sobre un recubrimiento conductor [3], y Xuli Fu y D.D.L. Chung presentan en 1995 su trabajo sobre un mortero con adición de fibra de carbono [9]. Más recientemente L. Bertolini y otros publican un interesante trabajo sobre un sistema anódico basado en un recubrimiento de mortero de cemento con adición de fibras de carbono recubiertas de níquel, objeto de una determinada patente [4]. Este método presenta la facilidad de aplicación sobre las superficies a tratar que supone el hecho de que el mortero puede ser proyectado, y se demuestra eficiente por su capacidad conductora. La patente en cuestión se cita en la Norma UNE-EN ISO 12696 de octubre de 2012 sobre Protección catódica del acero en el hormigón, como material conductor de base cemento en su Anejo C sobre sistemas anódicos [5]. Investigaciones relativas a realcalización se han ido desarrollando también en ese tiempo. Es obligado a este respecto hacer mención a los trabajos de C. Andrade y M. Castellote desde 1999 [10].

Se hace constar que en esta tesis no se tratará el tema de la carbonatación y realcalización, para centrarse en las otras técnicas anticorrosión referidas: EEC y PC.

La solución que propugnan las conclusiones de esta tesis en cuanto a utilizar para estos métodos una pasta y no un mortero presenta a priori una serie de ventajas: el espesor de material anódico es unas diez veces menor, del orden de 2 mm, y lo que es más importante, puede ser competente no sólo para la aplicación de PC, sino también de EEC. La trascendencia de esta doble utilidad se basa en que determinadas estructuras en servicio pueden presentar una contaminación por Cl^- tan elevada que se haga necesario un tratamiento previo de EEC para a continuación ser sometida a PC. Esta eficiencia dual no está resuelta con los morteros citados.

En definitiva, se trata de estudiar la viabilidad y las implicaciones del empleo de una pasta de grafito-cemento para constituir los ánodos a emplear tanto en la EEC como en la PC. Como se verá en el desarrollo de esta tesis, un sistema anódico compuesto por una pasta de grafito-cemento es fácilmente aplicable a cualquier forma de elemento constructivo, sencillo en su empleo como ánodo por su capacidad de retener la humedad necesaria para que actúe el electrolito, de indiscutible menor coste que las actuales soluciones en uso y con la conductividad necesaria, competencias que en su conjunto lo hacen eficiente en ambas aplicaciones electroquímicas. Además, se pretende contrastar la idoneidad de un tratamiento combinado consistente en una previa aplicación de EEC para a continuación disponer una PC en hormigones con un alto contenido de Cl^- y que además se enfrentan a un proceso continuado de contaminación por razones de su ubicación y servicio.

De los resultados obtenidos se puede concluir que muchos de los objetivos perseguidos se cumplen, y a pesar de la necesidad de profundizar en la mejora del método, se abre una nueva vía de soluciones que, en opinión de este autor, fundamentada en los trabajos recogidos en esta tesis, permitirá ofrecer una solución a no demasiado largo plazo para los problemas que presentan hasta la fecha las técnicas electroquímicas contra la corrosión provocada por la penetración de cloruros en el hormigón armado.

1.2. BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1

- [1] A. Pérez, M.A. Climent y P. Garcés. “Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode”. Corrosion Science. Vol. 52, pp. 1576-1581. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.01.016. 2010.
- [2] A. Cañón, P.Garcés, M.A. Climent, J. Carmona, E. Zornoza. “Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder-cement paste as anode”. Corrosion Science 77, pp. 128-134. DOI 10.1016/j.corsci.2013.07.035, 2013.
- [3] F. DePeuter, L. Lazzari. “New conductive overlay for CP in concrete: results of long term testing”. Corrosion/93, paper nº 325. NACE. Houston, 1993.
- [4] L.Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, P. Pedferri. “Effectiveness of a conductive cementitious mortar anode for cathodic protection of Steel in concrete”. Cement and Concrete Research 34, pp 681-694. Doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.018.
- [5] CEN (Comité Europeo de Normalización). UNE-EN ISO 12696: 2012. “Protección catódica del acero en el hormigón”.
- [6] Reglamento (UE) nº 305/2011, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 9 de marzo de 2011, por el que se establecen condiciones armonizadas para la comercialización de productos de construcción y se deroga la Directiva 89/106/CEE.
- [7] Real Decreto 1247/2008, de 18 de julio, por el que se aprueba la instrucción de hormigón estructural (EHE-08)
- [8] ASTM Internacional Standards Tests and Guides. <http://www.astm.org/Standards>
- [9] Xuli Fu y D.D.L. Chung. “Carbon fiber reinforced mortar as an electrical contact material for cathodic protection”. Cement and Concrete Research. Vol. 25, nº 4, pp. 689-694. 0008-8846/95. 1995.
- [10] Andrade, C; M. Castellote; J. Sarria; C. Alonso. “Evolution of pore solution chemistry, electro-osmosis and rebar corrosion rate induced by realkalisation”. Materials and structures. Vol. 32, pp. 427-436. DOI: 10.1007/BF02482714. 1999.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1 EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN DE LOS METALES

Se llama corrosión al fenómeno de deterioro o destrucción que sufren los metales y aleaciones metálicas por la exposición a un determinado espacio ambiental. Se trata de un fenómeno natural que supone el retorno del metal a su estado de equilibrio natural como óxido u otro compuesto químico, y que fue alterado por los procesos metalúrgicos para obtener el metal puro y sus aleaciones. De hecho, la energía que produce la corrosión es la misma que precisan los procesos de refinado de los metales a partir de los compuestos químicos en los que aparecen en la naturaleza. Se trata por lo tanto de un fenómeno espontáneo y relacionado con las condiciones ambientales en las que se encuentra el metal en cuestión.

2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN

La corrosión se puede clasificar según su morfología o según el medio en que se desarrolla. Mientras la clasificación según su morfología resulta de utilidad para la evaluación de desperfectos producidos en los procesos de corrosión, la clasificación según el medio explica los orígenes del fenómeno.

Clasificación según la morfología:

1. Corrosión uniforme.

El ataque se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es similar en todos los puntos. Esta es la forma menos grave de corrosión pues permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos.

2. Corrosión en placas.

Clasifica los casos intermedios entre corrosión uniforme y corrosión localizada. El ataque se extiende más en algunas zonas, pero se sigue presentando como un ataque generalizado.

3. Corrosión por picaduras: El ataque se localiza en puntos aislados de las superficies metálicas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos. Este tipo de ataque, junto con el intergranular y el fisurante, son las formas más peligrosas bajo las cuales se puede presentar la corrosión.

4. Corrosión intergranular: Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites del grano.

5. Corrosión fisurante: Se conoce también como corrosión bajo tensiones. Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares y que se propagan hacia el interior del metal, pudiendo llegar a provocar su fractura.

Clasificación según el medio:

1. Corrosión química: Bajo esta denominación se clasifican los casos en que el metal reacciona con un medio no-iónico (por ejemplo oxidación en aire a altas temperaturas). Si se expone una superficie metálica limpia a la acción del oxígeno, el metal comenzará a reaccionar con el oxígeno formando óxidos. Por ejemplo una pieza de Fe (metal que presenta más de un estado de corrosión) calentada al aire seco, por encima de 500° C se oxida a apreciable velocidad formando una película con la siguiente estructura:



En realidad se han producido reacciones redox sin la intervención de iones en solución y no ha habido corrientes eléctricas recorriendo el metal. Si el grado de corrosión se expresa como aumento de peso (por el óxido formado) por unidad de área, se observa que la corrosión se propaga en forma lineal con el tiempo.

2. Corrosión electroquímica: A temperatura ambiente la forma de corrosión más frecuente es de índole electroquímica, de modo que se produce un movimiento de iones en un medio que se comporta como electrolito. El desencadenante de los procesos de corrosión electroquímica son corrientes eléctricas que circulan a través del metal. Está demostrado que durante la corrosión electroquímica se cumplen las leyes de Faraday.

Las causas más frecuentes de estas corrientes eléctricas son:

1. El contacto de dos materiales diferentes, tal como ocurre con el hierro en contacto con el cobre, el aluminio en contacto con el cobre, el cobre en contacto con el zinc, etc. También la unión de dos partes de un mismo metal mediante un material de soldadura (Ej: Fe con Sn-Fe).
2. Presencia de fases diferentes de una misma aleación. Ej: aceros inoxidable.
3. Presencia de óxidos conductores de electrones. Por ejemplo óxido de laminación en chapas de hierro.
4. Diferentes grados de aireación de una pieza metálica.

5. Corrientes inducidas por circuitos eléctricos mal aislados. Tal es el caso de corrientes vagabundas en estructuras metálicas enterradas.

6. Impurezas, tensiones en el metal, etc.

Los factores anteriormente mencionados hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial eléctrico. Asemejando el proceso de corrosión a una electrolisis, se puede decir que en el metal aparecen zonas anódicas y zonas catódicas (microelectrodos), que convierten al cuerpo metálico junto con el medio agresivo, que sería el electrolito, en un conjunto formado por un enorme número de micropilas electroquímicas. El medio agresivo puede ser simplemente la delgada capa de humedad que casi inevitablemente recubre a todo cuerpo expuesto al aire atmosférico. Por ser este tipo de corrosión el causante de los principales problemas de las estructuras de hormigón armado, objeto central de esta tesis, en apartados siguientes se estudia el proceso con mayor profundidad.

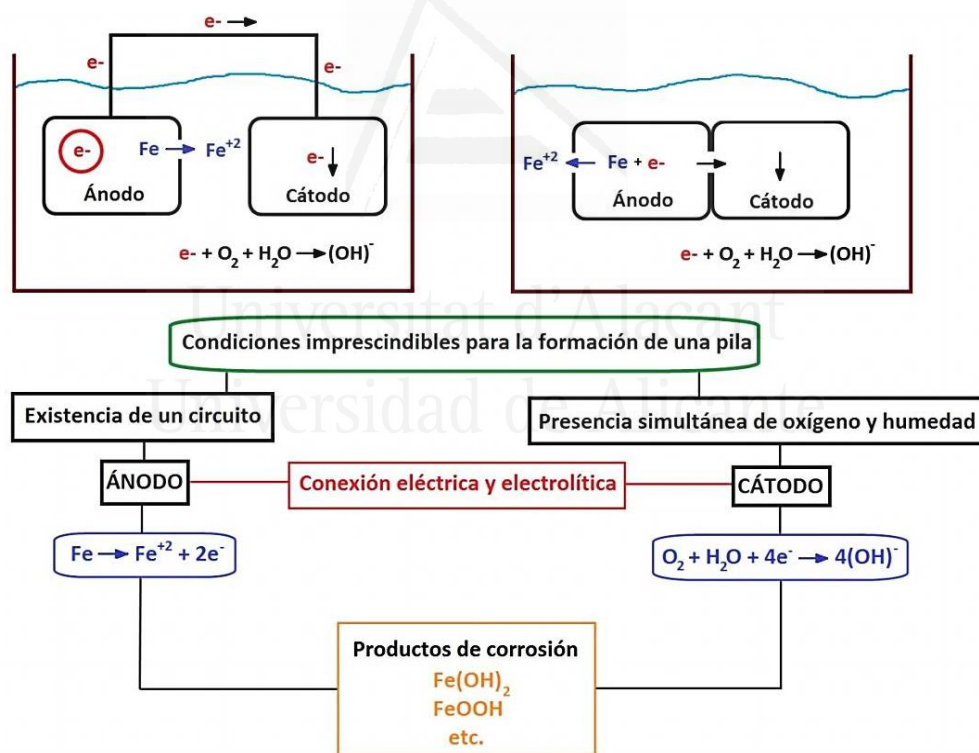


Figura 1.2. Funcionamiento de una pila electroquímica de corrosión del hierro.

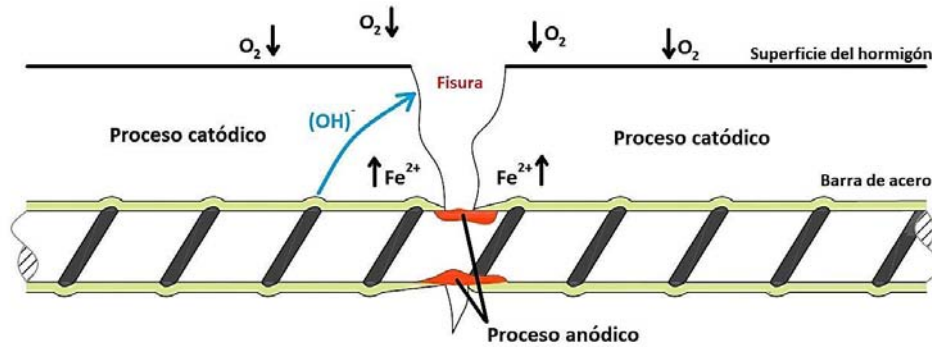


Figura 2.2. Micropila de oxidación causada por una fisura.

En las figuras 1.2 y 2.2 se representa el esquema de funcionamiento de una pila electroquímica, y cómo una fisura en el recubrimiento puede dar lugar a una micropila y ésta a su vez, a una picadura como inicio de la corrosión.

2.3 EL HORMIGÓN ARMADO Y LA CORROSIÓN DE SUS ARMADURAS

El hormigón armado es el material más extensamente utilizado en la construcción tanto de infraestructuras como de edificaciones. Este material de tipo compuesto consiste en un hormigón moldeado que está recubriendo una determinada composición de barras de acero, las llamadas jaulas de armado. El hormigón armado se puede considerar por lo tanto compuesto por dos materiales estructurales: hormigón y acero, de cuya unión resultan sus propiedades resistentes. Se construye directamente en obra o bien en fábrica como elementos prefabricados que luego se montan o instalan en obra. Por la capacidad del hormigón de ser moldeado, y por la flexibilidad y ductilidad del acero, el hormigón armado puede adoptar las formas que sean necesarias para constituir cada elemento resistente, sin apenas limitaciones en este sentido. De las obras de hormigón armado no se espera sólo una buena calidad inicial que dé respuesta a los requerimientos de sus diseños, sino también durabilidad.

La durabilidad de una estructura de hormigón armado se entiende como su capacidad para mantener sus prestaciones de servicio en un determinado medio ambiente caracterizado por ciertas condiciones, y se mide por el número de años en que esta capacidad se mantiene. Es la llamada “vida útil” de las estructuras. La tecnología de la construcción se orienta cada vez con más intención a que las obras tengan una vida útil lo más larga posible, no ya sólo a nivel de lo conveniente, sino incluso, como ya se ha dicho, cubriendo unos mínimos en función del cumplimiento de normativas técnicas aprobadas al respecto en los últimos tiempos. Esto implica

consideraciones relativas tanto a su construcción como a su conservación. La construcción de estructuras de hormigón armado solventes y duraderas supone el primer paso en la creación de sistemas de edificaciones e infraestructuras sostenibles. La durabilidad está pues directamente relacionada con el desarrollo sostenible. Los criterios de sostenibilidad implican, entre otras cuestiones, la necesidad de reducir costes y de ahorrar en la utilización de materiales naturales y en la energía empleada para la fabricación y puesta en obra del producto en cuestión, así como en la reducción de las emisiones de CO₂ subsiguientes, aunque estos productos sean absolutamente necesarios para el desarrollo humano. La evidencia actual de que el planeta no resistiría el desarrollo pendiente de la humanidad sin la aplicación rigurosa de criterios de sostenibilidad hace que el concepto de durabilidad de las obras se convierta en prioritario.

De los dos materiales que componen el hormigón armado, el hormigón es una mezcla de cemento, agua, grava y arena, a la que se puede incorporar ciertos aditivos. Durante la fase de amasado, al ser mezclado el cemento con el agua, se inicia su hidratación, fenómeno por el que se producen los compuestos que aportan las características conglomerantes y resistentes al hormigón: los silicatos cálcicos hidratados, conocidos como gel CSH. De este modo el conjunto endurece rápidamente y genera, junto con los áridos, el conglomerado pétreo que se conoce como hormigón. Este material está dotado de una gran resistencia a compresión, pero no resiste apenas tracciones o flexiones. Es el acero, al ser incorporado al sistema estructural que se construye, el que le aporta esas características resistentes de las que el hormigón carece. En un alarde de simbiosis, el hormigón devuelve al acero el favor recibido en una forma doble: por una parte el recubrimiento, esto es, el espesor de hormigón que recubre las armaduras más superficiales aísla el acero del medio ambiente, y por lo tanto de los agentes agresivos que pueden provocarle la peor de sus posibles dolencias: la corrosión. De otra parte, esta protección anti-corrosión no es sólo física: también durante la hidratación del cemento se produce un conjunto de compuestos alcalinos: una mezcla de Ca(OH)₂, NaOH y KOH, que eleva el pH del medio acuoso del hormigón a los valores más altos de la tabla, entre 12,5 y 14. Esta disolución, en presencia de oxígeno, provoca sobre la superficie de las armaduras una finísima y transparente película de óxidos que le previene de la corrosión: es la llamada “capa pasivante” de la que se tratará en profundidad más adelante. Así pues este material llamado hormigón armado, en el que el hormigón aporta resistencia a compresión y protección anticorrosión a las armaduras, y éstas resistencia a tracciones y flexiones, hubo un tiempo, en los inicios de su empleo en la construcción de estructuras, en el que se creyó que su durabilidad sería ilimitada.

Desgraciadamente no es así, porque el hormigón es un material poroso. La necesidad del empleo en su fabricación de una determinada cantidad de agua, no sólo la necesaria para que se produzca la hidratación, sino también la que precisa la labor de amasado y la trabajabilidad

imprescindible para la puesta en obra, hace que esta fase acuosa forme durante la hidratación, junto con las burbujas del aire ocluido, una red interna de poros en la masa del hormigón.

Los poros son de diferente tamaño: desde pocos nanómetros (microporos) a micrómetros (capilares) o incluso milímetros (grandes poros) y pueden estar interconectados entre sí (abiertos) o no (cerrados). El volumen de esta red de poros es mayor cuanto mayor es la relación agua/cemento en la dosificación del hormigón. Por lo tanto, la normativa establece las relaciones máximas agua/cemento en función de los distintos usos del hormigón y la agresividad de los ambientes en los que se va a encontrar. En general conviene reducir la porosidad del hormigón, lo que aportará mayor resistencia mecánica y mayor capacidad para servir de barrera a los agentes contaminantes que pueden dañar el acero y poner en peligro toda la estructura, ya que a causa de esta red de poros el hormigón presenta cierta permeabilidad tanto a gases como a líquidos procedentes del ambiente exterior.

Por lo tanto, con el hormigón armado se dispone de un material de construcción de extraordinarias competencias si está bien diseñado y construido, pero cuyo único punto flaco es su porosidad y por lo tanto, el peligro de sufrir agresiones en su interacción con el medio ambiente en que se encuentra. En resumen, esta interacción entre el hormigón armado y el medio ambiente es la principal causa de su deterioro. De aquí que toda la normativa actual atienda el criterio de durabilidad mediante la caracterización de las posibles agresiones que, en función de sus características de diseño y construcción, pueda causarle el medio ambiente en el que previsiblemente va a desempeñar su trabajo (Instrucción de hormigón estructural EHE-08) [18].

El fenómeno de la corrosión de las armaduras es sin duda el principal enemigo de la durabilidad de las obras de hormigón armado. Se trata en la práctica generalidad de los casos de una reacción electroquímica viabilizada por la presencia de oxígeno y agua en el medio ambiente donde se sitúa la estructura. De hecho en todos los manuales de evaluación de estructuras existentes, como el europeo CONTEVEC-IN 30902I [19], para calcular el Índice de Daño Estructural (IDE) se manejan conceptos relacionados con la corrosión producida en la estructura, la agresividad ambiental y las consideraciones estructurales relacionadas con los efectos que la corrosión pudiera tener sobre la respuesta a las sollicitaciones del elemento estructural a evaluar.

La corrosión de las armaduras se manifiesta en fisuras normalmente paralelas a las armaduras, delaminación y spalling o pérdida del recubrimiento a causa del efecto cuña por expansión de los óxidos aparecidos. Todo ello suele ir acompañado de manchas de óxido que delatan claramente el origen del daño. Otros daños de tipo estructural, como fisuraciones por flexión y cortante, impactos y erosiones también ocasionan corrosión al facilitar el acceso de agentes

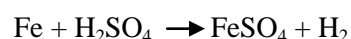
agresivos, que seguirán incrementando el deterioro. La propia corrosión de las armaduras provoca la reducción de la sección útil del acero y la pérdida de sus características de ductilidad y adherencia con el hormigón, que inciden también gravemente en la pérdida de su capacidad resistente dando lugar en última instancia a la ruina de la obra.

En Estados Unidos, los puentes de hormigón armado superan el 50 %, y aproximadamente el 40 % de ellos presenta deterioros severos, principalmente causados por la corrosión del acero. Según un estudio oficial publicado en 2001, el coste directo anual provocado por la corrosión metálica se estimó en 276.000 millones de dólares al año (el 3,1 % del PIB americano de aquel año), de los que 22.600 millones al año corresponden a obras de infraestructuras. Entre ellas, por ejemplo, existían 538.000 puentes de carreteras (235.000 de hormigón armado), cuyo coste por corrosión era estimado en 8.300 millones de dólares/año [1]. El informe del año 2013 sobre las infraestructuras de Estados Unidos, elaborado por la Asociación de Ingenieros Civiles de América (ASCE), expone que de los 607.380 puentes en servicio, de edad media 49 años, 1 de cada 9 presenta deficiencias estructurales, y que para cumplir el objetivo de llegar al año 2028 con el retraso en puentes recuperado se debería invertir 20.500 millones de \$ al año, cuando en la actualidad se están invirtiendo sólo 12.800 millones de \$. El desafío a superar por todas las administraciones públicas es incrementar las inversiones en puentes en 8.000 millones \$, de modo que en el horizonte marcado se hayan podido afrontar los 76.000 millones \$ necesarios para restituir las prestaciones de los puentes deficientes en ese país [15].

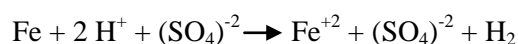
2.4 LA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN EN LAS ARMADURAS DEL HORMIGÓN ARMADO

Se denomina reacción electroquímica a aquella que se compone de dos reacciones parciales: una de oxidación y la otra de reducción. La corrosión metálica se fundamenta en la naturaleza electroquímica de este proceso.

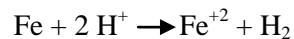
Por ejemplo, si se aplica una disolución de ácido sulfúrico a una chapa de hierro, ocurre la siguiente reacción:



Debido a la acción del ácido, sobre la superficie de la chapa de hierro aparecen ampollas de sulfato de hierro soluble e hidrógeno. Si se representa la reacción en forma iónica:



Eliminando los iones sulfato en ambas partes de la reacción se obtiene:

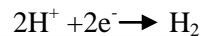


Esta reacción iónica puede descomponerse en dos reacciones parciales:

-Reacción anódica (de oxidación):



-Reacción catódica (de reducción):



En este ejemplo la disolución de ácido sulfúrico sería el electrolito, mientras que la chapa de hierro es un electrodo.

Por lo tanto, en el fenómeno de la corrosión en condiciones ambientales convencionales (presencia de oxígeno y agua) se forman celdas galvánicas, o sea pilas electroquímicas en las que se produce una corriente eléctrica consecuencia de una reacción química. En estas celdas galvánicas o pilas electroquímicas se produce una corriente de electrones entre la zona anódica y la zona catódica formando un circuito cerrado. La corrosión es por lo tanto resultado de la formación de estas micropilas en la zona afectada (ver figuras 1.2 y 2.2).

En los casos de corrosión localizada, al coexistir áreas pasivas y activas también se pueden producir macropilas que generan corrientes galvánicas cuyo efecto se superpone al de las micropilas. Las citadas corrientes suelen aportar potenciales en el orden de 10% - 20% de los producidos por las micropilas.

Las reacciones electroquímicas que tienen lugar en este conjunto de celdas o pilas conducen a la corrosión. Cuando las pilas son muy pequeñas, como las que se suelen formar en aleaciones multifásicas, en metales con recubrimientos de buena conductividad o con inclusiones de elementos extraños como óxidos, se produce un ataque localizado como los que se clasifican como picaduras o pitting, o bien corrosión bajo tensión.

La corrosión electroquímica es por lo tanto un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre el deterioro por el desarrollo de la pila de

corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que el fenómeno de la corrosión pueda tener lugar. La corrosión más frecuente es de naturaleza electroquímica y resulta de la formación sobre la superficie metálica de multitud de zonas anódicas y catódicas; el electrolito es, en caso de no estar sumergido o enterrado el metal, el agua condensada de la atmósfera, para lo que la humedad relativa deberá estar en el orden del 70%.

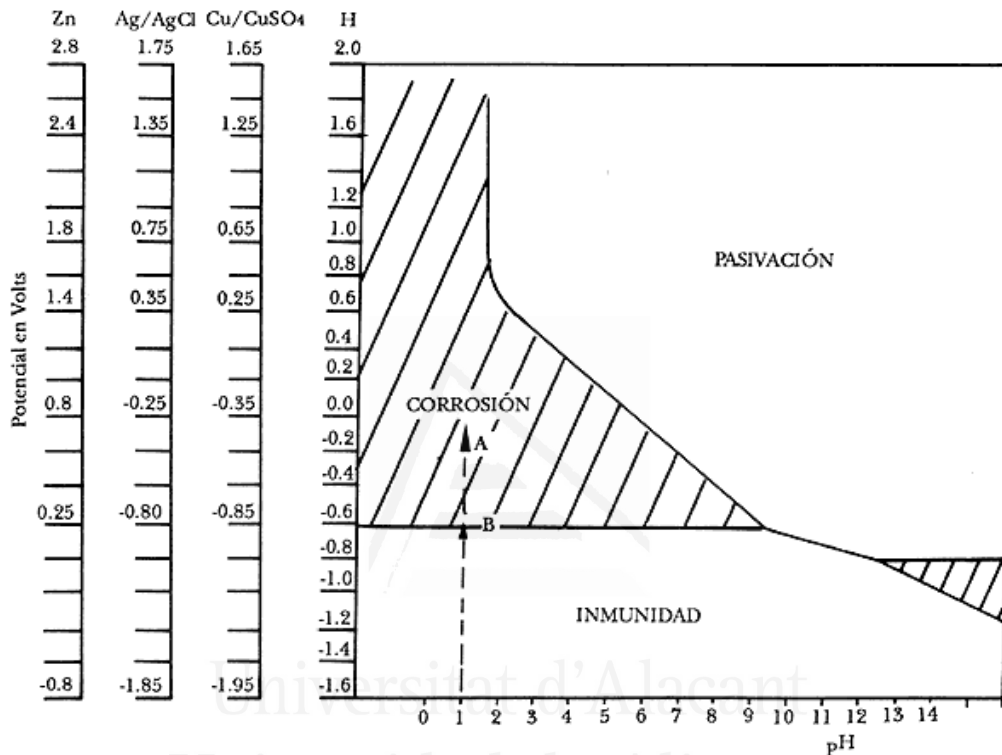


Gráfico 1.2. Diagrama de Pourbaix para el Fe

El gráfico 1.2 muestra el diagrama de Pourbaix para el hierro. Representa el equilibrio termodinámico del metal en relación con el potencial eléctrico y el pH al que está sometido, y los que se derivan de los procesos electroquímicos a los que puede estar expuesto. Considerando el ejemplo del ataque del ácido sulfúrico a la chapa de acero, ya se ha dicho que el acero se disuelve con desprendimiento de hidrógeno. El potencial de corrosión de la muestra, referidos al electrodo de H, quedará entre los puntos A y B de la figura 1.2.

Una forma de prevenir la corrosión sería un cambio de potencial. Según el diagrama, aplicando una corriente catódica, el potencial de la chapa de acero se desplazará en la dirección negativa, hacia la zona de inmunidad, en la cual el metal es termodinámicamente estable (no se puede corroer). Para lograr este desplazamiento del potencial en la dirección

negativa se dispone de dos fórmulas: una es unir eléctricamente el objeto que se corroe a un metal más negativo en la serie electroquímica, que funcionaría como ánodo, formando una celda galvánica en la que el acero actuará como cátodo. Es lo que se llama un ánodo de sacrificio. Para que el metal esté protegido catódicamente, el valor de su potencial de electrodo tiene que quedar por debajo de su potencial de corrosión en la solución mencionada. Su corrosión será así prevenida totalmente (protección catódica completa) o al menos disminuirá (protección catódica incompleta). Como consecuencia de la corriente que circula por la pila electrolítica formada, en el metal protegido catódicamente tendrá lugar el desprendimiento de hidrógeno o la reducción de oxígeno.

El mismo efecto se produce si en lugar de un ánodo de sacrificio se aplica una corriente continua desde una fuente externa que suministra los electrones necesarios para generar el mismo efecto de protección del acero frente a la corrosión. Es la protección catódica mediante corrientes impresas. En el estudio de estos métodos se profundizará más adelante.

2.5 LOS PARÁMETROS FUNDAMENTALES EN LA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

Como se ha comentado en el apartado anterior, la corrosión metálica es una reacción electroquímica, y como tal se compone realmente por dos reacciones combinadas: la reacción anódica o de oxidación, en la que el metal se disuelve en el electrolito liberando electrones, y la reacción catódica o de reducción, en la que se produce la reducción del oxígeno o producción de hidrógeno. El equilibrio de estas reacciones obliga a que la velocidad a la que se liberan los electrones, que se mide por la densidad de la corriente que se intercambia con el ánodo de esta particular electrolisis, debe ser igual a la velocidad con la que los electrones se consumen, medida por la densidad de la corriente del cátodo correspondiente: $i_a = i_c$

Esta particularidad hace que el conocimiento de la variación de velocidad (densidad de corriente) al variar el potencial de la reacción, o sea, la curva característica potencial/densidad de las corrientes anódicas y catódicas, sea fundamental para conocer la dinámica del proceso y por lo tanto el comportamiento ante la corrosión de las armaduras de un hormigón armado en las distintas condiciones en las que debe trabajar.

En concreto, las curvas características anódicas vienen a caracterizar el comportamiento del material frente a la corrosión según varíe el potencial en función de las condiciones ambientales, mientras que las curvas características catódicas describen el poder oxidante del medio

ambiente. En este sentido, se ha comprobado que tienen mayor poder oxidante los ambientes en los que la curva característica catódica se encuentra a potenciales más altos.

Antes de seguir esta explicación, conviene puntualizar que, en el estudio de las curvas características anódicas y catódicas, la medición del potencial se ha convenido en que sea realizado mediante un electrodo estándar de calomelano saturado, designado en acrónimo como ECS. Todos los valores de E se establecen de este modo.

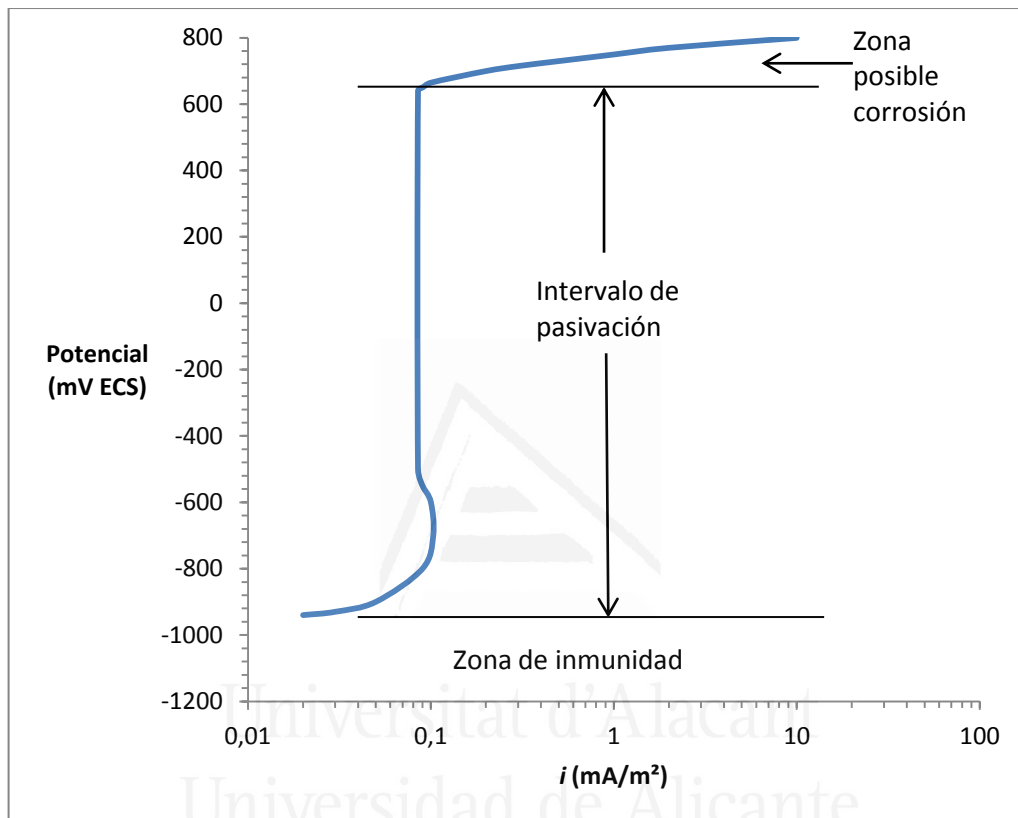


Gráfico 2.2: Curva característica anódica de un hormigón armado sano . (Fuente: “La durabilità del calcestruzzo armato” P.Pedefferri- L. Bertolini. 2000)

Del estudio de la curva característica anódica representada en el gráfico 2.2 se obtiene una información muy completa acerca de la corrosión del acero en un hormigón armado. En primer lugar se aprecia que el hierro tiende a oxidarse a potenciales superiores al de equilibrio de la reacción $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$, próximo a -1000 mV ECS. Al llegar al entorno de los -1000 mV la tendencia no sólo desaparece sino que incluso se invierte haciendo que la reacción sea de reducción, produciendo Fe. O sea, que para valores más negativos que -1000 mV la oxidación es inviable: las armaduras están en condiciones de “inmunidad”.

En el intervalo de potenciales entre -800 y +600 mV la velocidad del movimiento de electrones intercambiado en sentido anódico (densidad de corriente anódica) no supera 0,1 mA/m². Esta densidad de corriente tan sumamente baja llevaría a una penetración de la oxidación de 0,1

micras por año, o sea que deberían transcurrir 10.000 años para que la oxidación penetrase 1 mm en el acero. Esta situación en la cual la velocidad de oxidación es despreciable es la llamada condición de pasivación de las armaduras, y se produce debido a la fina capa de óxido que se ha producido sobre la superficie de las armaduras debido a los álcalis generados durante el proceso de hidratación del cemento, que se denomina capa pasivante y de la que se tratará más adelante con mayor profundidad.

Para potenciales superiores a los +600 mV se puede desprender oxígeno de la superficie de las armaduras debido a la reacción anódica $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, reacción que produce acidificación. Si esta situación se diera durante el tiempo suficiente para que esta acidificación redujera suficientemente la alcalinidad del hormigón, la capa pasivante sería dañada y se iniciaría la corrosión.

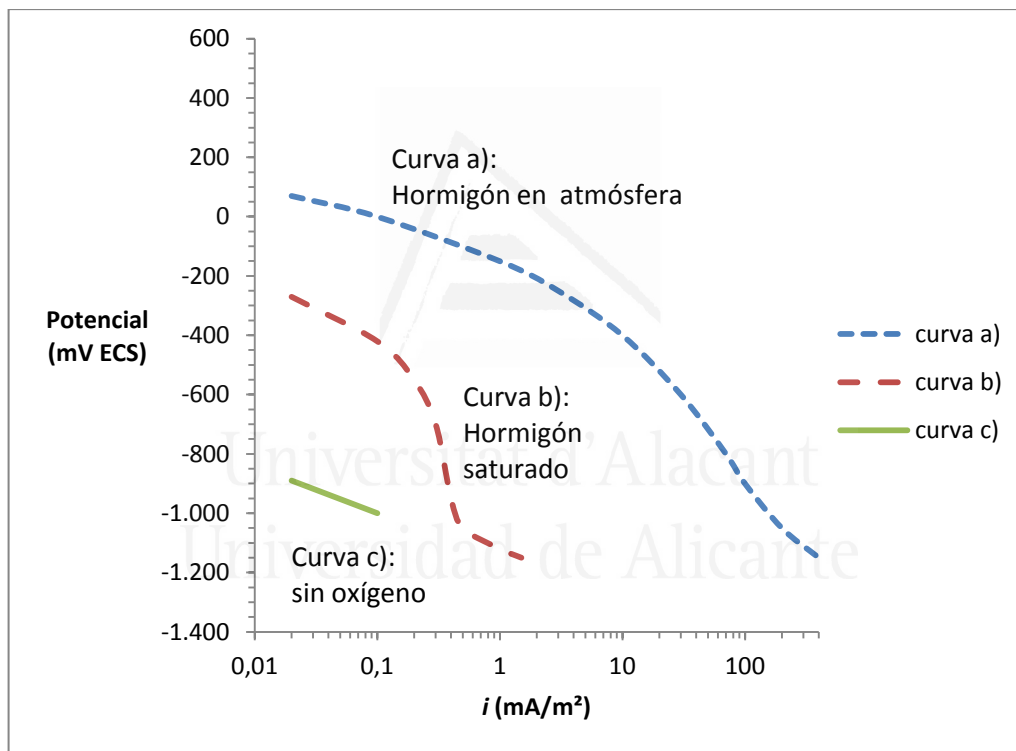
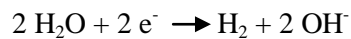


Gráfico 3.2: Curva característica catódica de hormigón armado. (Fuente: “La durabilità del calcestruzzo armato” P.Pedferri - L. Bertolini. 2000)

Las curvas características catódicas, representadas en el gráfico 3.2 ilustran sobre la cinética del proceso de reducción del oxígeno: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4 (\text{OH})^-$

El potencial de equilibrio para la reducción de oxígeno en el interior del hormigón (pH = 13-14) está cercano a +200 mV ECS, pero la reacción empieza a tener una velocidad apreciable sólo a potenciales inferiores al entorno de 0 mV ECS. La velocidad tiende a un valor límite que mide, en unidades electroquímicas, la máxima velocidad con la que el oxígeno puede

llegar a la superficie de las armaduras. Este valor, llamado “corriente límite de difusión del oxígeno”, disminuye al aumentar el contenido de agua del hormigón. Por ejemplo, hormigones con humedad en equilibrio con la atmósfera (HR = 70%, curva característica a), a un potencial de -500 mV esta densidad de corriente es del orden de 20 mA/m², mientras que en un hormigón saturado de agua (curva característica b), se reduce hasta los 0,2 mA/m². Y para potenciales más negativos que -900 mV, además del proceso de reducción de oxígeno se produce hidrógeno, con lo que la densidad de corriente catódica vuelve a crecer. Cuando no existe oxígeno (curva característica c), el único proceso catódico posible es la aparición de hidrógeno:



Para conocer por lo tanto las condiciones relativas a la posible corrosión de una armadura según las distintas condiciones de trabajo, se trata de superponer ambas curvas características (gráfico 4.2):

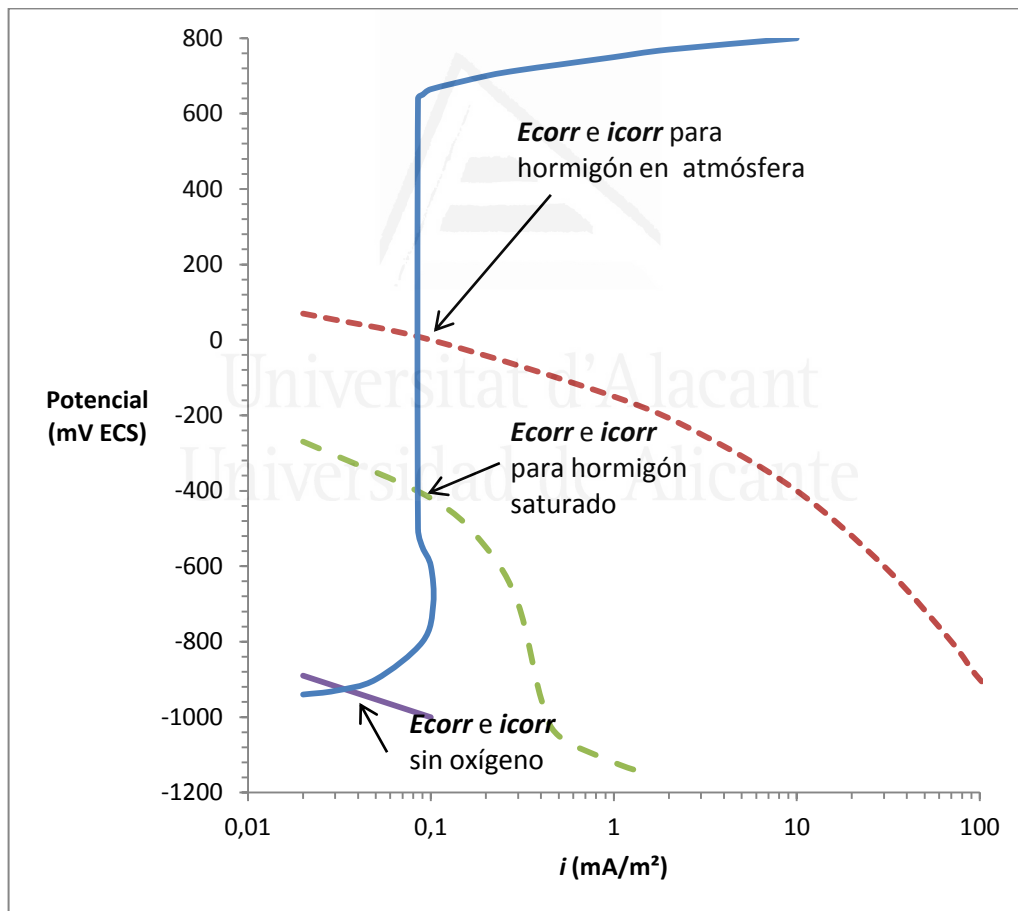


Gráfico 4.2: Superposición de curvas características: condiciones relativas a la corrosión según distintas condiciones de aportación de oxígeno. (Fuente: “La durabilidad del calcestruzzo armado” P.Pedferri - L. Bertolini. 2000)

El gráfico 4.2 representa por lo tanto la superposición de las curvas características anódica y catódica. Los puntos de intersección de ambas curvas definen dos parámetros fundamentales para caracterizar los procesos de corrosión: la velocidad de corrosión, *icorr*, y el potencial de corrosión *Ecorr*. En estos puntos en los que se encuentran las curvas características anódica y catódica se estaría dando el caso de que la caída de potencial por el paso de la corriente del área anódica a la catódica en el hormigón es despreciable. Se observa que para el hormigón expuesto a la atmósfera, sus armaduras presentan un potencial entre +100 y -200 mV ECS; en un hormigón sumergido o saturado, debido al escaso aporte de oxígeno el potencial estará en el orden de -400 mV ECS, y en total ausencia de oxígeno el potencial desciende a valores menores de -900 mV ECS. En todas estas condiciones las velocidades de corrosión a las que están sometidas las armaduras son casi nulas. Por consiguiente el potencial de corrosión *Ecorr*, en armaduras pasivadas, viene determinado por el poder oxidante del ambiente. Es por lo tanto una buena forma de caracterizar esta capacidad agresiva, ya que viene a dar la medida del peligro de oxidación que una determinada estructura tiene en un determinado ambiente.

2.6 LA CORROSIÓN POR CLORUROS

La presencia de cloruros sobre las armaduras hace variar el comportamiento anódico, modificando la curva característica como puede observarse en el gráfico 5.2.

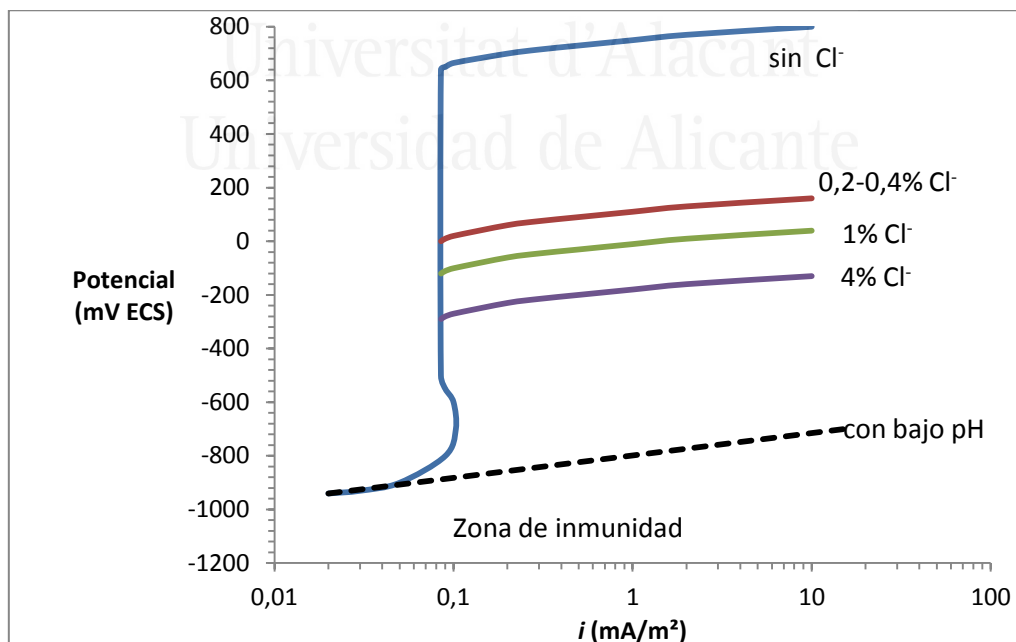


Gráfico 5.2. Curvas características anódicas para diferentes contenidos de cloruros, y con bajo nivel de pH. (Fuente: “La durabilità del calcestruzzo armato” P.Pedefferri - L. Bertolini. 2000)

El gráfico 5.2 representa las curvas características anódicas modificadas por distintos contenidos de Cl⁻. Se llama **Epit** (potencial de pitting), al potencial anódico que supone el límite superior del entorno de pasivación de la armadura, de tal manera que a potenciales más positivos de **Epit** se produce el daño en la capa pasivante que da lugar al inicio de la corrosión localizada del acero o pitting. Se observa cómo **Epit** pasa de +600 mV ECS en un hormigón sano a -500 para las mayores tasas de contaminación de cloruros. También se aprecia disminución de **Epit** con la reducción del pH de la disolución en la red de poros del hormigón, con el aumento de temperatura y con la mayor porosidad del hormigón.

En cuanto al contenido de cloruros, el máximo que para cada potencial de la armadura mantiene la condición de pasivación es el conocido como “contenido crítico de cloruros” para ese potencial. Para un hormigón armado expuesto a la atmósfera con sus armaduras trabajando a un potencial del orden de 0 V ECS, el contenido crítico de cloruros está entre 0,4% y 1% sobre masa de cemento. Para estructuras sumergidas, como operan en potenciales más bajos (-400/-500 mV), el contenido crítico de cloruros es más elevado.

Iniciado el proceso de corrosión, en la zona anódica se produce acidificación y aumenta la concentración de cloruros hasta que se alcanzan condiciones estables. Lo que ocurre es que la corriente que circula desde la zona anódica (la que se corroe) a la zona catódica (pasivada todavía) induce el transporte de los iones Cl⁻ en sentido opuesto por ser iones de carga negativa. Es el efecto de micropila galvánica típico de la corrosión de los metales. Por lo tanto, en la zona del ataque corrosivo se concentran los cloruros. Además, por hidrólisis de los productos anódicos, Fe²⁺ y Fe³⁺, en la misma zona se produce acidificación, con lo que el ambiente se hace más agresivo. En un cierto tiempo se alcanza un estado de “propagación estable”, de tal manera que se equilibran los cloruros transportados por la corriente y los que se alejan por difusión, así como entre los iones hidrógeno producidos en la zona anódica y los que se alejan de ella. Para altos contenidos de cloruros y humedad próxima a la saturación, una estructura expuesta a la atmósfera puede sufrir una velocidad de avance de la corrosión incluso superior a 1 mm/año. Tal como disminuye el contenido de agua en el hormigón aumenta la resistividad y se reduce la velocidad de corrosión, hasta hacerse despreciable con humedad por debajo de valores inferiores al de equilibrio con la atmósfera (40%-50% HR).

Una vez provocado el pitting, la acidificación que se produce y el incremento de Cl⁻ provocado por la circulación de la corriente en la zona anódica hacen que se propague la corrosión, incluso dándose el caso de que el potencial del acero afectado se redujera, por efecto de una polarización catódica, por ejemplo. Si en una armadura en la que su potencial ha ascendido por encima de **Epit**, y por lo tanto se ha provocado el pitting, se pretende restaurar la pasivación, es necesario alcanzar un valor de potencial, que se puede llamar “potencial de protección” (**Epro**),

más negativo que E_{pit} . E_{pro} depende de los mismos factores que E_{pit} y en general viene a ser a título indicativo unos 300mV más negativo que éste.

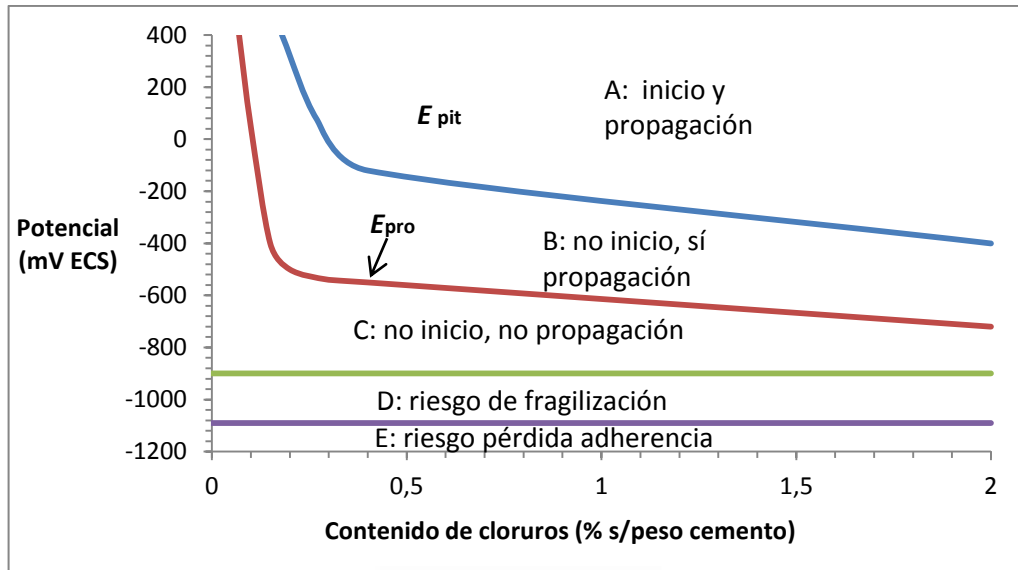


Gráfico 6.2. Zonas de potencial-contenido de cloruros. (Fuente: “La durabilità del calcestruzzo armato” P.Pedefferri - L. Bertolini. 2000)

El gráfico 6.2 representa las distintas zonas que definen estados de las armaduras ante la posible corrosión, en función del potencial y el contenido de Cl^- en el hormigón.

Por lo tanto, dependiendo del contenido de cloruros y del potencial de la armadura, en el proceso de corrosión por cloruros se pueden identificar las siguientes zonas:

Zona A: la corrosión se puede provocar y propagar

Zona B: la corrosión no se puede provocar, pero si ya se hubiera iniciado, puede propagarse

Zona C: la corrosión no se provoca ni se propaga: la armadura está pasivada

Zona D: probabilidad de formación de hidrógeno y riesgo de fragilización de aceros de alta resistencia o pretensados

Zona E: a largo plazo puede reducirse la adherencia entre hormigón y armaduras

Cuando se trate sobre tratamientos de polarización, se profundizará en esa materia.

2.7 LA CAPA PASIVANTE Y LA VIDA ÚTIL DE LAS ESTUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO

En la corrosión electroquímica que como se ha dicho, es la que afecta con carácter prácticamente general a las armaduras de acero del hormigón armado, el electrolito lo constituye la red de poros del propio hormigón, que contiene una solución fuertemente alcalina, con pH entre 12,5 y 14, de una mezcla de NaOH y KOH, saturada de Ca(OH)_2 . Estos hidróxidos provocan una finísima capa de óxido sobre las armaduras que supone una auténtica barrera química a la corrosión: es la llamada capa pasivante. Así pues, un hormigón sano proporciona a sus armaduras dos tipos de protección: la barrera física de su propia capa de recubrimiento y la barrera química constituida por la capa pasivante.

En estos niveles de pH, el acero alcanza un alto potencial de corrosión que conduce a la pasivación, una condición de resistencia a la corrosión del metal activo causado por la formación de una fina película superficial precisamente de productos de corrosión. Suele tener un espesor de dos a tres nanómetros y está compuesta principalmente por hidróxidos de hierro, aunque su composición química concreta sigue siendo objeto de investigación.

Este recubrimiento que se puede calificar de espontáneo aporta un alto grado de protección de las armaduras contra la corrosión: ya se ha visto cómo el grado de corrosión en un acero pasivado puede ser menor de un micrómetro por año. Sin embargo, con el transcurso de su vida de servicio, esta capacidad de protección del hormigón a sus propias armaduras puede reducirse o desaparecer, por tres causas fundamentales:

- La carbonatación, proceso por el cual el CO_2 existente en el ambiente penetra en el hormigón neutralizando su alcalinidad inicial, haciendo que su pH pase a valores menores de 9, con lo que la capa pasivante comienza a destruirse.
- La penetración de cloruros del ambiente, sobre todo en ambientes marinos o por aplicación de sales de deshielo sobre las infraestructuras. Cuando el contenido de cloruros en la superficie del acero supera el nivel crítico (entre el 0,4 % y el 1 % sobre peso de cemento), la capa pasivante puede deteriorarse, inicialmente de forma localizada (picaduras o pitting) que terminan por extenderse de forma generalizada.
- La formación de campos eléctricos entre el hormigón y sus armaduras, las llamadas corrientes vagabundas, pueden afectar también a la capa pasivante.

En todos los casos, la corrosión activa comienza cuando se inicia el deterioro de la capa pasivante, siempre que agua y oxígeno estén presentes sobre la superficie de las armaduras, lo que es habitual en la mayor parte de los ambientes. Aunque el inicio de la corrosión, ya sea por

carbonatación o bien por intrusión de cloruros, sucede sobre la primera capa de armaduras, la conexión entre las diferentes capas habitual en las jaulas de armado por conectores y estribos suelen constituir macropilas entre las armaduras que comienzan a corroerse y las todavía pasivadas, como se ilustra en la figura 3.2. Este efecto puede acelerar la corrosión de la primera capa de armaduras ya en proceso de corrosión, y en un corto espacio de tiempo se producen considerables daños en las estructuras de hormigón armado.

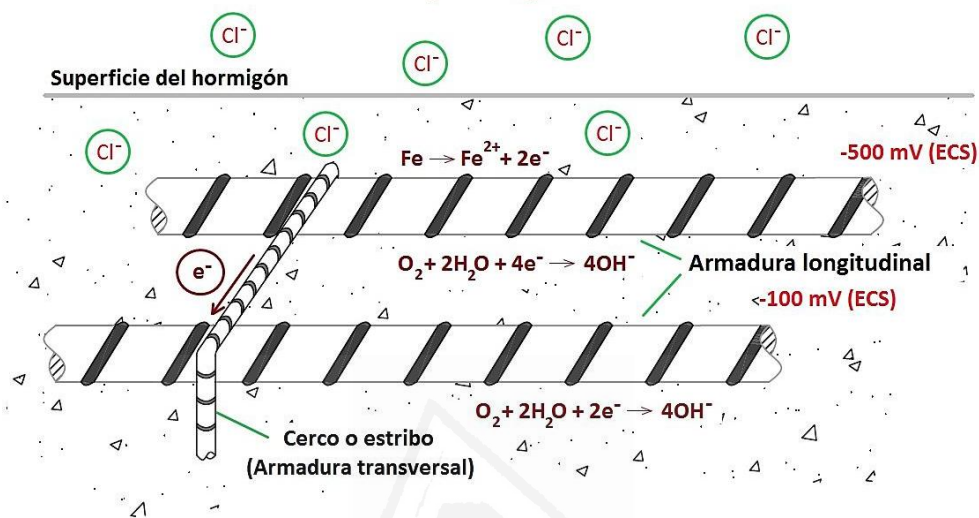


Figura 3.2. Funcionamiento de una macropila por penetración de cloruros

Por lo tanto, la durabilidad de la capa pasivante en última instancia determina la resistencia a la corrosión y por lo tanto el buen comportamiento del acero estructural. De aquí que a lo largo de la vida útil de las estructuras de hormigón armado se distinguen claramente dos períodos claramente diferenciados: uno de iniciación, durante el que se mantiene la protección de la capa pasivante aunque se están produciendo gradualmente los procesos que darán lugar a su deterioro futuro, y el segundo de propagación, en el que se va generalizando el deterioro de la capa pasivante y por ende, la corrosión de la armadura. La vida útil de la armadura tendrá pues como duración la suma de los tiempos de la fase de inicio y de la fase de propagación, y su límite en el momento en que se alcanza el umbral de penetración máxima aceptable (gráfico 7.2). Es el modelo de K.Tuutti, planteado por el científico escandinavo en su publicación "Corrosion of Steel in Concrete", 1982 [6].

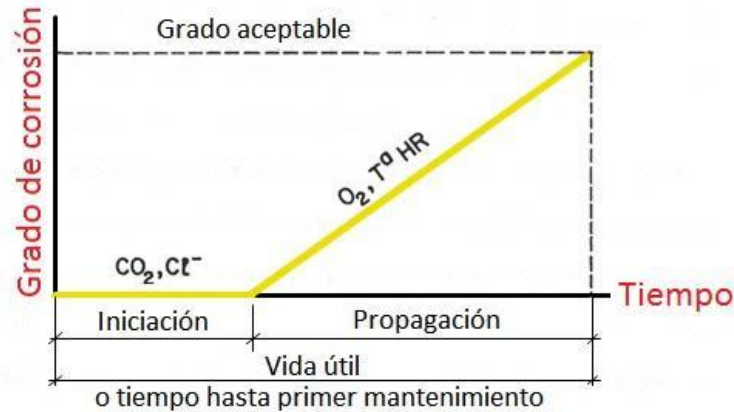


Gráfico 7.2. Modelo de vida útil de Tuutti

El gráfico 7.2 representa el modelo de vida útil de Tuutti, en el que se aprecian las distintas etapas por las que pasa la vida útil de una estructura.

No obstante la claridad expositiva y riqueza conceptual de este modelo, que establece la consideración de distintas etapas durante la vida útil de una estructura, con el paso del tiempo se ha ido planteando la necesidad de diseñar nuevos modelos más completos, incluyendo aspectos, factores y conceptos que se ha visto necesario tener en cuenta.

Con el modelo de Tuutti, así como el período de iniciación no presenta dudas en cuanto a su consideración más allá del establecimiento de las fórmulas que interpretan la forma en que los agentes agresivos penetran en la masa del hormigón, la siguiente fase de propagación no se presenta claramente definida, pues se sabe que ya se están produciendo pérdidas en la capacidad resistente de la estructura, y es muy opinable cuál debe ser el límite a partir del cual las condiciones son inaceptables. Hay autores que han defendido que la vida útil no debe admitir grado alguno de corrosión lo que, aunque proporciona un alto nivel de seguridad, conduce a la necesidad de un coste altísimo para determinadas obras y ambientes. Otros aceptan un cierto grado de corrosión que todavía no pone en peligro la estructura. Lo complicado es llegar a un acuerdo sobre cuál debe ser este “cierto grado de corrosión aceptable”. Se recuerda que las consecuencias de la corrosión en el hormigón armado afectan a las siguientes competencias de este material:

- Resistencia mecánica del acero por reducción de sección resistente.
- Resistencia mecánica del hormigón de recubrimiento por la fisuración efecto de la expansión de los óxidos generados sobre las armaduras
- Pérdida de adherencia entre acero y hormigón consecuencia de ambos efectos citados

Los tres efectos dependen a su vez de la velocidad de corrosión, y ésta de la humedad del hormigón principalmente, aunque también de otros factores ambientales.

A este respecto es obligado hacer referencia a los trabajos de P. Castro Borges y colab., cuyo más destacado referente puede ser su revisión de conceptos y modelos vigentes de vida de servicio de 2008 [24]. En esta publicación, a la vista del estado del arte en ese momento y de la evidencia del cambio climático, plantea nuevas definiciones para dos de los conceptos fundamentales para las construcciones en hormigón: la durabilidad y la vida de servicio. Para Castro, la durabilidad es *“Capacidad ...de resistir las acciones físicas, químicas, biológicas y ambientales vinculadas al efecto del cambio climático global con su entorno durante un tiempo determinado previsto desde el proyecto, manteniendo su serviceabilidad y conservando su forma original, propiedades mecánicas y condiciones de servicio”* siendo *“serviceabilidad”* *“...la capacidad de un producto para desempeñar las funciones para las cuales es diseñado y construido”*. Para la vida útil o vida de servicio, su definición es: *“Es el período de tiempo durante el cual el desempeño de un material...conserva los requerimientos de proyecto en términos de seguridad (resistencia mecánica y estabilidad, seguridad en caso de fuego, seguridad en uso), funcionalidad (higiene, salud y medio ambiente, protección contra el ruido, ahorro energético y control térmico) y estéticos (deformaciones, agrietamientos, desconchamientos), con un mínimo de mantenimiento que permita controlar los efectos del cambio climático global en su entorno”*.

El Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc), del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CESIC), con el equipo dirigido por M.C. Andrade ha estado trabajando desde los años 80 en técnicas para la medida de la corrosión y predicción de la vida útil de estructuras. De sus primeros estudios proceden criterios sobre límites aceptables para el hormigón armado que estimaron en la pérdida del 5% de sección de la barra de acero, o en una anchura de fisuras en el recubrimiento de 0,3 mm, mientras que no consideraban admisible grado alguno de corrosión para el hormigón pretensado, por lo que la vida útil de una estructura pretensada acabaría en cuanto el agente agresivo alcanzase la armadura [8]. Como muestra de su multitud de aportaciones se puede citar la publicación de agosto de 2013 sobre estimaciones de cálculo de la vida útil y estado límite de corrosión [25], que oportunamente aclara, precisa y en definitiva complementa la norma UNE 83994-I IN 2012 sobre métodos de comprobación de la durabilidad del hormigón [29]. En el citado artículo la Dra. Andrade recoge distintos métodos, comenzando por el avanzado, que se basa en modelos de predicción, como sus modelos matemáticos de predicción de la carbonatación y del ingreso de cloruros, así como la aplicación de su programa LIFEPROB para el cálculo de la probabilidad de despasivación en función del tiempo, dada una serie de parámetros considerados. La comprobación de la pérdida de sección (función de la supuesta velocidad de corrosión acorde con el coeficiente de difusión) para

determinado ámbito de probabilidad establece el final de la vida útil, puesto que en ese momento la estructura no cumpliría los requisitos de proyecto. También refiere otros métodos, como los basados en prestaciones del hormigón o en indicadores de durabilidad, como el de la resistividad eléctrica.

En definitiva, como cita la Dra. Andrade, es fundamental que se apliquen en la práctica métodos que objetiven la durabilidad de las estructuras y que se tengan en cuenta a la hora de su diseño y construcción, para disponer de la máxima certeza posible en la consideración de su vida útil.

A pesar del reconocimiento científico general de la responsabilidad de la capa pasivante en la corrosión, no existe demasiada información sobre esta película protectora del acero y sus mecanismos de deterioro. Mientras el papel que juegan los cloruros en la inducción de la corrosión es bien conocido (por la competencia con los iones hidróxidos, que estabilizan la película pasiva), las interacciones adversas entre cloruros y la película pasiva son confusas. Se cree que los cloruros alteran la película pasiva, reducen el nivel de pH de la solución contenida en los poros o sirven de catalizador para la oxidación. Observaciones empíricas han evidenciado que cuando los cloruros alcanzan una cierta concentración crítica, la capa pasivante resulta dañada y la corrosión se acelera. Es la concentración de umbral de cloruros, indicador importante de la resistencia a la corrosión del acero, que como se ha visto se utiliza en normas y directrices de diseño de estructuras de hormigón armado en entornos agresivos, y como parámetro para predecir la vida útil de la obra.

Este conocimiento limitado de la capa pasivante y del efecto de despasivación asociado al mecanismo de la corrosión puede deberse principalmente a que la corrosión es una reacción electroquímica compleja entre el acero y el hormigón, que todavía se complica más por las condiciones ambientales de exposición y por los estados de tensión en el acero del armado en las condiciones de servicio. Esto hace difícil de caracterizar la corrosión, lo que se evidencia por el hecho de que el valor del umbral de cloruros obtenido por la técnica convencional electroquímica puede variar excesivamente de unos ensayos a otros en la misma estructura [28]. La explicación podría estar en que mientras esta técnica mide la corrosión por una escala macro, tanto la formación como el deterioro de la capa pasivante en realidad ocurren a escalas nano-micro, y se rigen por composiciones elementales y por la nano-microestructura del acero, así como por la química de las disoluciones contenidas en la red de poros del hormigón. De aquí que instituciones de países especialmente afectados como el Instituto para la Investigación en la Construcción (NRC-IRC) de Canadá tenga como objetivos el desarrollo de estudios a base tanto de técnicas electroquímicas como de nanotecnología avanzada sobre los mecanismos de interrupción de la capa pasivante en entornos agresivos y en particular cargados de cloruros, y sobre la correlación entre composición química y micro/nano-estructuras del acero y su

resistencia a la corrosión. Estas investigaciones del citado IRC de Canadá, se publican en *Canadian Journal of Civil Engineering* (disp. <http://www.nrcresearchpress.com/>). Como ejemplo, véase el artículo de J. Zhang, J y N.P. Mailvaganam [26]. De estas investigaciones se espera obtener indicadores alternativos más fiables de resistencia a la corrosión que permitan proteger mejor el acero o bien fabricar aceros más resistentes a la oxidación.

2.8 MÉTODOS DE CONSERVACIÓN Y TÉCNICAS DE REPARACIÓN DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO ANTE LA CORROSIÓN DE ARMADURAS PROVOCADA POR LA INTRUSIÓN DE CLORUROS

Por todo lo expresado con anterioridad, el riesgo de deterioro de las estructuras de hormigón armado a causa de la oxidación de las armaduras ha dado lugar a la investigación y aplicación de métodos de conservación y técnicas de reparación que permitan paliar los efectos de la corrosión alargando la vida útil de las estructuras de hormigón armado. Un buen ejemplo de método de conservación es el denominado Prevención Catódica, concepto acuñado por el equipo de investigadores italianos del Politécnico de Milán encabezados por el Prof. Pedferri, que se aplica a estructuras de nueva construcción desde el momento de su puesta en servicio [22]. Se trata de un procedimiento electroquímico similar a la protección catódica, mediante polarización por corrientes impresas, aunque con mucho menores densidades de corriente, por el que se inhiben los procesos de corrosión del acero de las armaduras durante un plazo indefinido de tiempo.

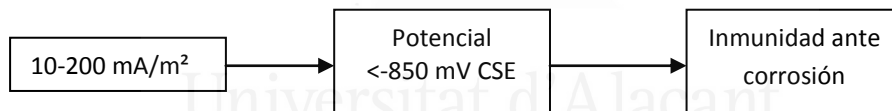
En otro orden de cosas se sitúan las estructuras no dotadas desde el origen de métodos preventivos y que han sufrido un determinado grado de deterioro por corrosión. Para estos casos, cuando la afección no es todavía muy grave se pueden utilizar también directamente procesos electroquímicos, como la protección catódica, la extracción electroquímica de cloruros y la realcalización. Sobre los dos primeros métodos, que son los relativos a intrusión de cloruros, se entrará en detalles más adelante. En cuanto a la realcalización, método para restituir la alcalinidad perdida por acción del CO_2 que ha penetrado en la masa del hormigón, no es objeto directo de este estudio, aunque se dan con frecuencia patologías de estructuras de hormigón armado como consecuencia de acciones combinadas de intrusión de cloruros y carbonatación. En este asunto es obligado citar las aportaciones de C. Andrade y col. (IETcc del CESIC), muestra de las cuales puede ser su publicación de 2013 [27].

Para deterioros más acusados, de efectos visibles desde el exterior, es necesario recurrir a reparaciones convencionales por parcheo. Consisten en general en la eliminación mecánica de las capas de recubrimiento en las que se hace patente que los deterioros han comenzado. Se

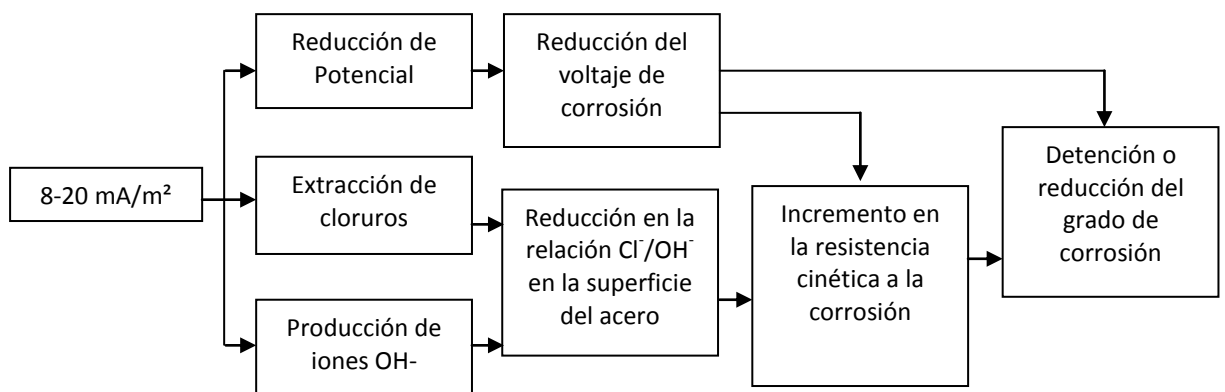
descubren las armaduras afectadas, se procede incluso a eliminar también mecánicamente la capa de óxidos de las armaduras y a reforzarlas localizadamente en caso de pérdida grave de sección resistente. Pero incluso en estos casos, una actuación posterior de tipo electroquímico es recomendable y en muchos casos imprescindible para hacer eficaz y duradera la intervención. La técnica de reparación por lo tanto comienza por el parcheo, pero éste se combina con métodos electroquímicos, como la disposición de ánodos de sacrificio en las armaduras reparadas o la aplicación de corrientes impresas de baja densidad, para concluir con la reposición del recubrimiento mediante morteros especiales. Esta actuación combinada supone un procedimiento que suele ser más rentable y eficaz porque consigue que los requerimientos de los parcheos convencionales no sean tan exigentes, o incluso los hace viables frente a la consideración de ruina total de la estructura y su consiguiente demolición.

Después de las actuaciones de parcheo que sean necesarias, las técnicas electroquímicas a aplicar se van a tratar en los siguientes apartados. Aquí se incluye un cuadro resumen de las acciones de control de la corrosión que aportan las diferentes técnicas electroquímicas

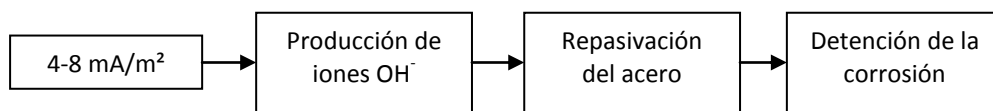
1. Protección Catódica del acero enterrado o sumergido en agua de mar (condiciones de inmunidad)



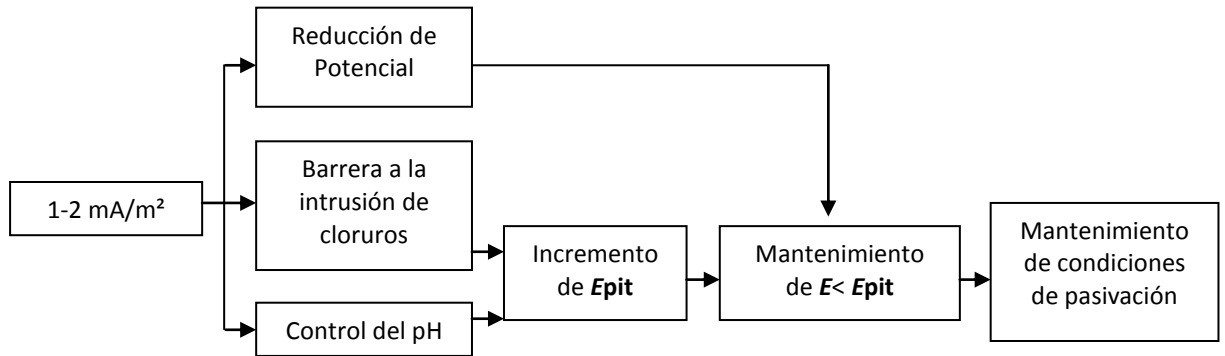
2. Protección Catódica del acero en hormigones con contenido de cloruros



3. Protección catódica del acero en hormigones carbonatados



4. Prevención catódica del acero en hormigones en ambientes agresivos por cloruros



5. Realcalización electroquímica o Extracción electroquímica de cloruros

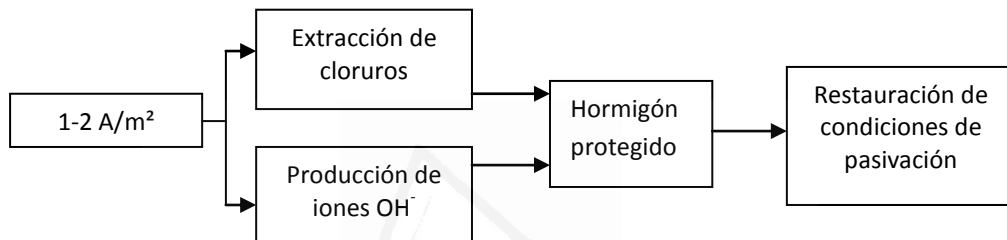


Tabla 1.2. Efectos de protección mediante corrientes impresas (Fuente: “Corrosion of Steel in Concrete”. Bertolini, Elsener et al. Wiley-Vch 2004)

2.9 EXTRACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLORUROS (EEC)

La extracción electroquímica de cloruros (EEC) es una técnica que se ha demostrado eficaz en tratamientos anticorrosión de las armaduras del hormigón armado. Se trata básicamente de provocar de modo electroquímico la migración de los iones Cl^- desde las armaduras hacia el exterior de la estructura, impidiendo así su acción corrosiva sobre el acero.

La extracción de iones cloruro se produce mediante la aplicación de una determinada carga eléctrica de corriente continua entre un ánodo embebido en un electrolito, situados ambos en la superficie exterior de la estructura de hormigón a tratar, y sus propias armaduras que desempeñan el papel de cátodo en este proceso electrolítico. Así los aniones Cl^- , principales causantes de la corrosión del acero con que se arman estas estructuras, en su emigración hacia el ánodo abandonan las armaduras que estaban atacando y se dirigen al exterior saliendo de la masa del hormigón, con lo que su acción corrosiva desaparece. La densidad de corriente está en el rango de $0.5\text{-}5.0 \text{ A/m}^2$ de hormigón, y el tiempo de aplicación es de unas semanas.

Esta técnica, que ha sido investigada y desarrollada desde los años 70 del pasado siglo, [1, 2 y 3] a pesar de tener sólidamente demostrada su eficacia sigue precisando de investigaciones que simplifiquen los procedimientos de aplicación y aseguren la protección de las estructuras de hormigón armado a lo largo de su período de funcionamiento, con criterios claros de conservación y explotación que proporcionen mayor vida útil a estas estructuras.

La tendencia actual hacia la promoción de un desarrollo con criterios de sostenibilidad está haciendo si cabe más necesario, como ya se ha dicho, el propósito de incrementar al máximo la vida útil de las infraestructuras, no sólo por su alto coste, sino también porque su construcción requiere grandes cantidades tanto de materiales naturales como de energía y emisiones de CO₂ en sus procesos de fabricación, transporte y puesta en obra.

Como conclusión general de la gran cantidad de campañas de investigación, tanto en laboratorio como en trabajos de campo, se puede asegurar la eficiencia del método. Secciones de estructuras así tratadas no mostraron tendencia a retornar a riesgos de corrosión varios años después del tratamiento, mientras que otras secciones controladas de las mismas estructuras en idénticas condiciones iniciales que no fueron tratadas sufrieron serios deterioros por corrosión de armaduras [11].

Se suele considerar como parámetro de medida de la eficiencia de la EEC a la proporción de cloruros extraída del hormigón tratado. Otra conclusión interesante obtenida en el curso de estas investigaciones es que la cantidad de iones cloruro transportados aumenta con la concentración de cloruros, la temperatura y la carga eléctrica transferida, pero es independiente de la densidad de corriente eléctrica aplicada [9, 11 y 12].

Este dato es de gran relevancia a nivel práctico, ya que se puede conseguir el mismo efecto anticorrosión con una densidad de corriente más baja aplicada durante más tiempo que con una aplicación de una corriente de mayor densidad durante un período menor, siempre que haya pasado la misma carga eléctrica. Un dato que se obtuvo de trabajos de campo sobre estructuras en servicio es que cada amperio-hora de carga extrae del orden de 0,25 gr. de cloruros [11].

Otras investigaciones han demostrado que la eficiencia de la EEC es decreciente con el tiempo, al ir habiendo cada vez menos iones Cl⁻ para transportar la carga eléctrica [11]. También se ha constatado que la división del tratamiento en etapas sucesivas, esto es, la inserción de paradas en el tratamiento, mejora el rendimiento final [9].

Aunque no es fácil conseguir en trabajos en campo porcentajes de extracción superiores al 40%, la investigación desarrollada demuestra que, si el proceso corrosivo no está muy avanzado, este rendimiento puede ser suficiente para detener la corrosión. Sucede que aunque la estructura sigue conteniendo Cl⁻, éstos han migrado separándose de las armaduras y por lo tanto no les

afectan. Un segundo efecto positivo del tratamiento de EEC es la aparición de iones hidróxidos en la superficie de las armaduras, incrementando el pH y facilitando por lo tanto el efecto de repasivación [11 y 13]. Este efecto ha sido comprobado en trabajos de campo, examinando comparativamente armaduras de secciones tratadas con EEC frente a otras de secciones sin tratar. Mientras que las primeras presentaban apenas rugosidades superficiales, las segundas se encontraban seriamente corroídas [11].

La eficacia del tratamiento también se puede valorar midiendo la intensidad del flujo de corriente eléctrica entre las capas superior e inferior de las armaduras de la estructura. Durante las experiencias del Strategic Highway Research Program of Canada (SHRP) durante los primeros años 90, la EEC aplicada a vigas de puente consiguió reducir esta corriente desde una media de 0,42 mA a prácticamente cero en las zonas tratadas, y se mantuvo así durante los siguientes 3,5 años [11].

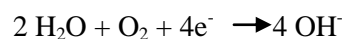
En general, la tasa de extracción dependerá de:

- La carga eléctrica transferida por metro cuadrado de superficie de hormigón tratada
- La cantidad de cloruros en el hormigón
- La permeabilidad del hormigón
- La temperatura
- La cantidad de acero de la armadura
- El espesor del recubrimiento
- Una hipotética simultánea carbonatación
- La causa de la contaminación por cloruros: si se produjo en el proceso de fabricación o posteriormente por causas externas.

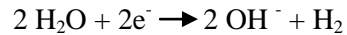
Los mecanismos electroquímicos que operan normalmente en la EEC son los siguientes:

- Electrólisis

La principal reacción catódica es, como en la mayoría de los procesos electroquímicos, la reducción de oxígeno en la superficie de las armaduras:

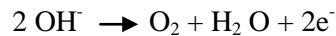


y cuando la polarización es alta, esto es, cuando se alcanzan potenciales muy negativos se produce hidrógeno:



En ambos casos se producen iones hidróxido y con ello se incrementa la alcalinidad en el hormigón más próximo a la superficie del acero del armado, contribuyendo a la repasivación de las armaduras.

La reacción anódica correspondiente es:



También cabe la formación de cloro gas en el ánodo:



- Electromigración de iones

Bajo la influencia del campo eléctrico, los iones positivos (Na^+ , K^+) migrarán hacia el cátodo (armaduras) y los iones negativos (OH^- , Cl^-) hacia el ánodo (superficie exterior del hormigón). Dado que el flujo de cada ion es proporcional a su número de transporte, y por lo tanto a su movilidad y concentración, la circulación de la corriente se lleva a cabo sobre todo por los iones hidróxido, por lo que la mayor parte de la alcalinidad producida por la reacción catódica se aleja de la superficie de las armaduras. Por el contrario, la fracción de corriente relativa a los iones cloruro es menor, y disminuye tal como va reduciéndose su concentración. Esto obliga a que se precisen altas densidades de corriente para extraer grandes cantidades de cloruros de la región catódica o para prevenir por completo la intrusión de cloruros en estructuras de hormigón armado de nueva construcción. No obstante, las densidades de corriente medias-bajas típicas de la protección catódica, como se verá, provocan una cierta reducción de estos aniones de la superficie catódica.

Por lo tanto, los cambios químicos resultado de la reacción catódica y del transporte iónico que se acaba de explicar, incrementan la concentración de iones OH^- y reducen los iones Cl^- de la región catódica (armaduras). Estos cambios químicos son el fundamento de la extracción electroquímica de cloruros y de la realcalización, aunque también lo son en los tratamientos de largo plazo como la prevención y la protección catódica, que se tratarán más adelante.

En las aplicaciones prácticas de la EEC, hay que tener en cuenta una serie de consideraciones, algunas de las cuales proceden de la norma CEN/TS 14038-2 [16], mientras que las restantes son consecuencia de la investigación y la práctica desarrollada hasta el momento presente:

- La aplicación de la EEC requiere una correcta superficie del hormigón. Si ésta se encuentra deteriorada por el proceso corrosivo o cualquier otra causa, debe ser previamente reparada mediante los métodos convencionales que se explicaron anteriormente.
- Previamente a su aplicación, se debe comprobar la continuidad de la conexión eléctrica entre las armaduras de la parte a tratar, y asegurar su correcta conexión al polo negativo de la fuente eléctrica.
- Las conexiones del ánodo con el polo positivo de la fuente eléctrica deben asegurar un reparto uniforme de las líneas de corriente. No se suele superar el ratio de una conexión cada 10 m² de ánodo en las soluciones con malla de titanio-óxido de rutenio.
- Dado que los iones cloruro son impulsados a migrar hacia el ánodo externo, donde se sitúa el electrolito, éste se carga de los citados iones y además se acidifica progresivamente, por lo que suele ser reemplazado periódicamente para evitar tales circunstancias.
- El electrolito suele ser agua, aunque es frecuente que se le disuelva una determinada cantidad de hidróxido cálcico a los efectos de reducir la acidificación del ánodo durante la EEC.
- La densidad de la corriente se suele establecer entre 1 y 2 A/m² de superficie de hormigón a tratar, y se suele considerar concluido el tratamiento con el paso de 3 a 6 millones de culombios por metro cuadrado de superficie de hormigón tratado. El voltaje de la corriente no se suele permitir que supere los 40-50 V, por motivos de seguridad.
- En cuanto a la procedencia de intercalar paradas en el proceso, existen publicaciones que las relacionan con el equilibrio entre los iones cloruro libres y los cloruros combinados [9]. Es sabido que durante la hidratación del cemento se producen cloroaluminatos, que pueden incrementar su proporción cuando los cloruros se han incorporado durante la fase de fabricación del hormigón, por contaminación de sus componentes, o bien por prácticas hoy generalmente desterradas como la adición de cloruro cálcico a la mezcla como acelerador de fraguado. Aunque estos cloruros combinados son potencialmente menos agresivos que los cloruros libres, se da la circunstancia de que se establece un cierto equilibrio entre ellos, de tal modo que al reducirse el cloruro libre por su migración hacia el ánodo externo, el cloruro combinado que tiene un cierto grado de inestabilidad se descompone liberando iones Cl⁻ que pueden en ese momento ser transportados con mucha más facilidad hacia el exterior. Ésta es la razón por la que es recomendable intercalar ciertas paradas durante la EEC, sobre todo si la contaminación procede mayoritariamente de la fase de fabricación.

Desde etapas relativamente tempranas de las investigaciones en esta materia se detectaron potenciales efectos indeseables vinculados a los tratamientos de EEC y que deben ser considerados al diseñar cada tratamiento concreto. Son los siguientes:

- Incremento en la porosidad del hormigón y peligro de fisuración. Se constató como una posibilidad para altas densidades de corriente. Con el objeto de evitar este efecto se ha convenido en un límite máximo para este parámetro de 5 A/m² sobre superficie de hormigón tratado.
- Reducción de la adherencia entre acero y hormigón. Este potencial efecto negativo, también detectado en diferentes estudios desde la década de los 90 del pasado siglo, debe ser considerado sobre todo en aplicaciones de protección catódica, ya que parece ser que está más relacionado con la carga eléctrica total pasada que con la densidad de la corriente. Como en la EEC el número de amperios hora es significativamente menor que en la PC dado el mucho menor tiempo de su duración, éste parece ser un problema menor para la EEC. Tampoco está suficientemente aclarada la causa de este efecto, si es la producción de hidrógeno o la migración de los iones alcalinos hacia las armaduras.
- Posible reacción árido-álcali. El incremento de alcalinidad alrededor de las armaduras puede hacer que ciertos áridos susceptibles experimenten reacciones indeseables que pueden poner en peligro el hormigón. Por lo tanto debe tenerse en consideración el tipo de áridos utilizados en la fabricación antes de aplicar la EEC, así como seleccionar el electrolito más adecuado a utilizar en esta técnica. Las disoluciones con bases de litio se han demostrado eficaces para este uso.
- Acidificación anódica. Como se ha explicado anteriormente, en la superficie del ánodo se genera oxígeno e iones hidrógeno: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e}^-$

En presencia de cloruros, se produce cloro gas: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$

Lo que puede ocasionar, directa o indirectamente, una acidificación que afecte al sistema anódico. Estos datos se deben considerar a la hora de diseñar los ánodos en tratamientos de protección catódica. En cuanto a la EEC, la acidificación no es relevante si el ánodo cuenta con un electrolito alcalino, y en todo caso, al ser externo, sólo afectaría a la superficie del hormigón.

En todo caso, la aplicación de cualquier tratamiento de EEC o realcalización en la Unión Europea debe tener en consideración las especificaciones contenidas en la norma CEN/TS 14038-2:2011 aprobada al efecto. Entre ellas, además de la metodología procedimental, se pueden destacar las siguientes:

- La densidad de la corriente a aplicar no debe superar los 10 A/m² de superficie de acero en el área a tratar
- El voltaje de la misma no debe superar los 40 V de corriente continua
- Criterios para considerar terminado el tratamiento satisfactoriamente, con el cumplimiento de más de uno de las tres situaciones siguientes:
 1. El porcentaje sobre la masa de cemento del contenido de cloruros en la zona de la superficie de las armaduras no supera el 0,4 %, y el 0,8% en cualquier punto de la zona tratada.
 2. Se ha producido el paso de entre 1000 y 2000 Ah/m² de corriente, en función del grado de corrosión de las armaduras
 3. En la monitorización que debe establecerse una vez concluida la EEC, que debe tener una periodicidad de entre 4 a 6 meses, la diferencia de potencial entre área tratada y adyacentes no debe superar los 150 mV.

2.10 PROTECCIÓN CATÓDICA (PC)

Este método consiste en que las zonas de las armaduras que son anódicas por efecto de la corrosión se conviertan en catódicas gracias al suministro de electrones que reciben desde un ánodo que se constituye o bien en la superficie exterior del hormigón, o bien embebido o incrustado en la masa del mismo. Se puede distinguir entre dos tipos de PC:

- Protección catódica galvánica (PCG).

Este método está basado en la introducción de un metal que se corroe más fácilmente que el acero de las armaduras, como por ejemplo el zinc. Cuando se conecta al acero, la pila galvánica que se genera da lugar a la protección catódica según se explicaba en el apartado 1.4. Los procedimientos más utilizados son:

- La proyección en caliente, mediante la que se pulveriza el zinc fundido mediante llama o arco eléctrico sobre la superficie del hormigón. Se suele añadir al zinc productos químicos que controlan la tasa de consumo del metal, y se termina con la aplicación sobre la superficie de un acabado decorativo.
- Colocación superficial de placas de zinc soldadas. También se le suele aplicar un acabado decorativo.

- Lámina de zinc adherida al hormigón como recubrimiento mediante adhesivo conductor iónico. La lámina se conecta a las armaduras para conseguir una PC completa.
- Chalecos salvavidas. Se denomina así al caparazón formado por una superficie de fibra de vidrio que contiene unos 3 cm de mortero, y una malla de zinc que se conecta a las armaduras de las estructuras a proteger. Estos “chalecos salvavidas” se suelen aplicar como recubrimientos a pilotes, soportes y columnas situadas en ambientes marinos.
- Ánodos de sacrificio localizados. Se trata con estos elementos de mejorar el sistema tradicional de los trozos de metal colocados como ánodos sobre las armaduras en las reparaciones de parcheo, que no solían ofrecer una protección catódica fiable. Se trata de unos discos de zinc embebidos en unas tabletas de un mortero especial diseñado para controlar el consumo de zinc, que se conectan a las armaduras y se recubren con el mortero de reparación.
- Protección catódica mediante corrientes impresas (PCCD).

El suministro de electrones lo realiza una corriente eléctrica continua procedente de una fuente externa, normalmente de baja densidad (de 10 a 20 mA/m² de superficie tratada). Este procedimiento se aplica conectando el acero del armado, que actuaría como cátodo, y un electrodo externo situado sobre la superficie del hormigón como ánodo, a la fuente de corriente continua. Para constituir los ánodos externos se siguen diferentes procedimientos:

- Aplicación de pinturas conductoras a base de grafito
- Capas de asfalto conductor (en superficies horizontales)
- Recubrimiento de metales mediante proyección térmica o de arco eléctrico. Se suelen emplear zinc y titanio
- Colocación sobre la superficie de la estructura de hormigón a tratar de una malla de titanio recubierta después con una capa de mortero de cemento
- Bandas de metal, normalmente titanio, colocadas en cortes practicados en la superficie del hormigón a tratar
- Ánodos aislados embutidos en agujeros perforados en el hormigón, a base de geles o morteros conductores con titanio activado con óxidos metálicos o con cerámica conductora. Estos puntos se interconectan mediante cables encastrados en ranuras practicadas en el hormigón.
- Proyección de mortero conductor mediante adición de fibra de carbono recubierta de níquel.

En cuanto a la corriente aplicada, la experiencia acumulada avala densidades del orden de 10 a 20 mA/m². El exceder de estos valores sólo sirve para reducir la vida útil del ánodo e incluso producir efectos indeseables, como la fragilización del acero por acción del hidrógeno

producido y la pérdida de adherencia entre el acero y el hormigón. Densidades mayores de corriente pueden también producir la destrucción de la capa de pasta de cemento o mortero de recubrimiento de la malla de titanio-rutenio por acidificación excesiva lo que, según la experiencia, no se da para densidades de corriente inferiores a 100 mA/m². El objetivo de la protección catódica en estructuras de hormigón expuestas a la atmósfera es la reducción del grado de corrosión, o bien llevando al acero al ámbito de pasivación, o por reducción de la actividad de macropilas galvánicas en su superficie, lo que es factible con pequeñas reducciones de potencial que se consiguen con corrientes de escasa densidad.

Como antes se dijo, a efectos preventivos el tratamiento denominado “prevención catódica” propone densidades menores, en el entorno de 5 mA/m², que después de la amplia experiencia obtenida en estructuras tratadas sobre todo en Italia [22], se consideran suficientes para asegurar un largo período de protección.

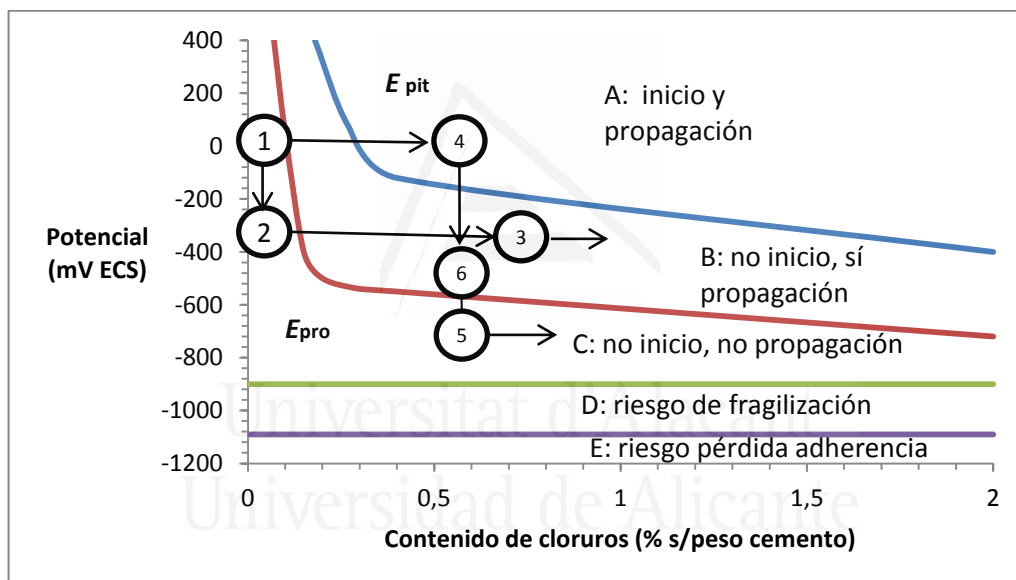


Gráfico 8.2. Evolución de potencial en la superficie de las armaduras de una estructura de hormigón armado expuesta a la atmósfera según diferentes tratamientos electroquímicos
(Fuente: *Corrosion of steel in concrete. Bertolini, Elsener et al. Wiley-VCH 2004*)

La evolución del potencial en el acero de una estructura de nueva construcción expuesta a la atmósfera puede seguirse en el gráfico 8.2. Desde su estado inicial 1 de pasivación para un contenido cero de cloruros, este acero pasaría al estado 4 debido a la penetración de cloruros por causa de los agentes agresivos del entorno (espacio A), en el que se iniciaría la corrosión rápidamente por los efectos referidos de las microceldas o pitting y las macroceldas, deteriorando la capa pasivante. Con la aplicación de la prevención catódica la evolución sería desde el estado 1 al estado 2, al reducir el potencial mediante la corriente impresa de baja densidad aplicada. De este modo, el incremento en el contenido de cloruros a lo largo del

tiempo daría lugar a una evolución desde el estado 2 al 3 y en esa horizontal, de tal modo que las condiciones del estado B, en el que se garantizan las condiciones de pasivación, quedan aseguradas y no tendría lugar, al menos por mucho tiempo, la corrosión.

El efecto de la protección catódica está representado en el gráfico en el transcurso desde el estado 4, en el que se dan condiciones de corrosión en el acero debido al incremento habido en el contenido de cloruros, hasta los estados 5 o 6, para lo que se requiere como se ha dicho, densidades de corriente mayores, del orden de 10 a 20 mA/m². Este tratamiento lleva al acero al espacio C, en el que se restablecen las condiciones de pasivación, o al menos al espacio B. En todo caso, el grado de corrosión se reduce sensiblemente. Esto para estructuras expuestas a la atmósfera. Si se trata de estructuras sumergidas, las densidades de corriente necesarias se reducen sensiblemente debido a la escasez de oxígeno (0,2 – 2 mA/m²).

La restauración de las condiciones de pasivación viene dada por la reducción de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$ que tiene lugar en las armaduras a causa de la reacción catódica con la producción de iones hidróxido y la migración iónica que ya se explicó. Se ha demostrado que estos efectos no cesan con el corte de la corriente, sino que la tendencia se mantiene durante meses. De ahí que sea conveniente que la aplicación de la PC se realice de forma intermitente, o bien que se aplique una polarización previa más acusada con altas densidades de corriente, como por ejemplo sucede con la EEC, para continuar con PC. De este modo se alcanzan condiciones más próximas a la pasivación con una menor cantidad de corriente transferida. En definitiva, estas combinaciones procuran un mejor rendimiento del método.

Cuando se alcanza el estado 5 del gráfico 8.2, la densidad de corriente para la PC puede reducirse significativamente hasta llegar a los niveles de la prevención catódica (2 a 5 mA/m²) manteniendo las condiciones de pasivación.

A los efectos de la monitorización del método, existe el criterio de base empírica denominado “de los 100 mV de despolarización”. Viene a decir que el acero se encuentra protegido, esto es, en estado pasivado, siempre que la variación de su potencial a las cuatro horas siguientes a la apertura del circuito de la corriente impresa, a causa de su nuevo comportamiento anódico, supere los 100 mV. Este es un criterio generalmente extendido, aunque para otros investigadores el período de tiempo a considerar se alarga hasta las 24 horas. En todo caso, siempre medido mediante electrodos de referencia de potencial estable para estos plazos, como son el grafito, el titanio activado o el acero inoxidable, por ejemplo. A estos efectos, y ya que las mediciones sólo pueden realizarse en los puntos localizados en donde se han dispuesto los electrodos anódicos de referencia, resulta obvio decir que éstos deben elegirse estratégicamente para asegurar la representatividad de los datos obtenidos. Este criterio se adoptó por NACE en 1990 y por CEN en 1996 [14], actualizada en 2012 [20]. Consecuentemente, éste será el método

a utilizar en los trabajos de esta tesis para monitorizar el grado de pasivación de las armaduras de los especímenes de laboratorio durante y después de los tratamientos electroquímicos de PC que les van a ser aplicados.

2.11 RECUBRIMIENTOS CONDUCTORES DE BASE CEMENTO

A partir de la última década del siglo pasado se han ido desarrollando investigaciones sobre el empleo de materiales conductores de base cemento para constituir los sistemas anódicos de tratamientos electroquímicos, EEC y PC, como se podrá comprobar en la revisión bibliográfica. D.D.L. Chung de la Universidad Estatal de Nueva York en Buffalo propone en 1995 la utilización de morteros de cemento con fibras de carbono, y continúa trabajando con materiales multifuncionales conductores con base cementicia, para protección catódica, de lo que es muestra su trabajo de 2004 [21]. Por su parte, el equipo del Politécnico de Milán y la Universidad de Bérgamo, encabezado por Pedferri, probó en 2002 la viabilidad de un mortero de cemento modificado con polímeros con la adición de fibras de carbono revestidas de níquel [23], con resultados satisfactorios. En ambos casos, la aplicación más cercana al presente estudio consistió en el diseño de sistemas anódicos para EEC o PC por corrientes impresas. Estas líneas investigadoras tratan de encontrar un sistema anódico que supere los inconvenientes planteados por los métodos convencionales, comentados anteriormente, y que en general tienen el problema de una compleja puesta en obra y un coste excesivo, lo que sin duda supone un serio inconveniente para la aplicación de las técnicas electroquímicas de extracción de cloruros del hormigón armado. Se pretende conseguir un sistema anódico que cumpla una serie de condiciones que se han demostrado necesarias para superar el problema planteado:

- Facilidad de fabricación y puesta en obra
- Homogeneidad con el soporte, la superficie del hormigón a tratar, para asegurar una buena adherencia
- Eficiencia como ánodo por su conductividad
- Escaso peso propio que no sobrecargue las estructuras a tratar
- Resistencia mecánica y estabilidad suficiente para alcanzar un grado determinado de durabilidad
- Economía del sistema
- Adaptabilidad a las distintas formas de los elementos constructivos a tratar

En esta línea de trabajos hay que hacer una mención especial a las investigaciones llevadas a cabo en la Universidad de Alicante por el equipo dirigido por P. Garcés y M.A. Climent durante la primera década de este siglo y que continúa hasta la fecha. Basada fundamentalmente en la búsqueda de nueva metodología para la EEC, abarca un amplio espectro que va desde la influencia de la forma y la disposición de las armaduras, hasta el diseño de sistemas anódicos para la aplicación de la técnica, pasando por procedimientos de medición de coeficientes de difusión de cloruros en el hormigón. Un amplio campo de investigación del que deriva directamente esta tesis doctoral, en el convencimiento de que la mejora de los sistemas anódicos constituye el aspecto más necesario para que las técnicas electroquímicas de lucha contra la corrosión de las armaduras del hormigón armado puedan generalizar su aplicación. Este es el principal reto de futuro en el desarrollo de este tipo de técnicas. Los trabajos referidos de la Universidad de Alicante dan como resultado la idoneidad del empleo de materiales multifuncionales para los fines referidos, y en concreto las pastas y morteros en los que una parte del cemento se sustituye por polvo de grafito [17], [30-31].

En esta tesis se desarrolla esta misma línea investigadora con una serie de variantes que se describen a continuación:

- Reducción del espesor de la pasta de grafito-cemento hasta el orden de 2 mm, con la intención de evitar peso propio a la estructura, facilitar y abaratar el tratamiento, a la par que reducir la cantidad de cloruros que por quedar retenidos en la pasta puedan retornar por difusión a la masa de cemento una vez acabado el tratamiento
- Aplicación de los tratamientos a especímenes de escala más próxima a la de las estructuras reales, para hacer más representativos de estructuras reales los resultados obtenidos en laboratorio
- Analizar la influencia de la forma de los elementos constructivos y del punto de extracción de muestras en los rendimientos de los tratamientos de EEC
- Estudio de los aspectos relativos a conexiones entre los distintos elementos del sistema anódico, y entre él mismo y la fuente eléctrica
- Aplicación a la prevención y protección catódica, y tratamientos combinados que se inician con EEC y continúan con la PC
- Estudio de la problemática de la acidificación y otras afecciones del sistema anódico, su incidencia y posibles soluciones.

Como se podrá comprobar en el apartado de resultados, el empleo de pasta de grafito-cemento para la composición de sistemas anódicos tanto para la EEC como para la PC se presenta como una solución muy prometedora.

2.12 BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2

- [1] D.R.Lankard, J.E. Slater, W.A. Hedden y D.E.Niesz. "Neutralization of Chloride in Concrete". Report No. FHWA-RD-76-60, 1975, 1-143.J.E.
- [2] Slater, D.R. Lankard y P.L. Moreland. "Electrochemical Removal of Chlorides from Concrete Bridge Decks". Transportation Research Record No. 604, 1976, 6-15.
- [3] G.L. Morrison, Y.P. Virmani et al, "Chloride Removal and Monomer Impregnation of Bridge Deck Concrete by Electro-Osmosis", report No. FHWA-RD-74-1, 1976, 1-41.
- [4] P. Pedefferri, y L. Bertolini "La durabilità del calcestruzzo armato" McGraw-Hill. Milano. ISBN 88 386 0845-8. 2000.
- [5] G.H. Koch, M.P.H Brongers, N.G.Thompson, Y.P. Virmani, H.I. Payer "Corrosion Costs and Preventive Strategies". Publ.No FHWA-RD-01-156. 2001
- [6] K. Tuutti, "Corrosion of steel in concrete". Swedish Foundation for Concrete Research. Stockholm. 1982.
- [7] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedefferri y R. Polder "Corrosion of Steel in Concrete". ISBN 978-3-527-30800-2 Wiley-Vch 2004.
- [8] M. C. Andrade, "Corrosion of reinforcement and its inspection in high alumina cement concrete" ICCET/CSIC. 165-8 13-12-1992.
- [9] M.J. Sánchez, P. Garcés y M.A. Climent. "Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: variables affecting treatment efficiency". Materiales de Construcción. Vol. 56, 284, pp. 17-26. ISSN: 0465-2746. 2006.
- [10] "Residual Life Models for Concrete Repair – Assessment of the Concrete Repair Process". Building Research Establishment Ltd. (BRE) U.K. 2003. Disponible en <http://projects.bre.co.uk>
- [11] "Electrochemical Chloride Extraction from Concrete Bridge Components" Strategic Highway Research Program of Canada. Ottawa, Ontario. Junio 1995. Disponible en <http://www.cshrp.org/products/csbfe2.pdf>

- [12] R.B. Polder, R. Walker, C. L. Page. "Electrochemical chloride removal tests of concrete cores from a coastal structure". Paper for the International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. University of Sheffield. July 1994.
- [13] J.Bennet, T.J. Schue, K.C. Clear, D.L. Lankard, W.H. Hartt y W.J. Swiat. "Protection of Concrete Bridge Components: Laboratory Studies". Report nº SHRP-S-657, p. 201. Strategic Highway Research Program, Washington, D.C. 1993.
- [14] European Draft Standard, CEN, prEN 12696-1, "Cathodic Protection of Steel in Concrete – Part 1: Atmosferically exposed concrete".1996
- [15] American Society of Civil Engineers (ASCE). "2013 Report Card for American's Infrastructure". Disponible en www.infrastructurereportcard.org
- [16] European Committee for Standarization. CEN/TS 14038-2: 2011:"Electrochemical re-alkalization and chloride extraction treatments for rein-forced concrete – Part 2: Chloride extraction".
- [17] A. Pérez, M.A. Climent y P. Garcés. "Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode". Corrosion Science. Vol. 52, pp. 1576-1581.DOI: 10.1016/j.corsci.2010.01.016. 2010
- [18] Instrucción de hormigón estructural EHE-08. Real Decreto 1247/2008 de 18 de julio
- [19] CONTECVEC-IN 30902I "A validated Users Manual for assessing the residual service life of concrete structures". C.Andrade, D. Izquierdo (ICC Eduardo Torroja, CESIC); J.Rodríguez, J. Aragoncillo (GEOCISA); British Cement Association, Swedish Cement and Concrete Research Institute.
- [20] CEN. Protección catódica del acero en el hormigón. UNE-EN ISO 12696:2012. ICS 77.140.15; 77.060
- [21] D.D.L. Chung. "Electrically conductive cement-Based materials" Advances in Cement Research. Vol. 16-4.Pp. 167-176 DOI: 10.1680/adcr.16.4.167.46658. Oct. 2004.
- [22] L.Bertolini, F. Bolzoni, P.Pedefferri, L.Lazzari y T. Pastore. "Cathodic protection and cathodic prevention in concrete principles and applications". Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 28 -12. Pp. 1321-1331. DOI: 10.1023/A: 1003404428827. 1998.
- [23] L.Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, P. Pedefferri. "Effectiveness of a conductive cementitious mortar anode for cathodic protection of steel in concrete". Cement and Concrete Research. Vol. 34, pp. 681-694. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.018. 2003.

- [24] J.M. Mendoza-Rangel y P. Castro-Borges. “Validez de los conceptos y modelos vigentes de vida de servicio de estructuras de hormigón ante los efectos del cambio climático global. Situación actual”. *Materiales de Construcción*. Vol. 59-296, pp. 117-124. DOI: 10.3989/mc.2009.46608. 2009.
- [25] C. Andrade. “Especificaciones de cálculo de la vida útil y estado límite de corrosión”. *Revista ALCONPAT*. Vol.3-2, pp. 82-101. 2013.
- [26] Zhang, J; Mailvaganam, N. P. “Corrosion of concrete reinforcement and electrochemical factors in concrete patch repair” *Canadian Journal of Civil Engineering*. Vol. 33-6, pp. 785-793. ISSN: 0315-1468. 2006.
- [27] M. Castellote, I. Llorente, C. Andrade. “Influence of the external solution in the electroosmotic flux induced by realkalisation”. *Materiales de Construcción*. Vol. 53-271-272, pp. 101-111. ISSN: 0465-2746. 2003.
- [28] C. Alonso y M. Sánchez. “Análisis de la concentración crítica de cloruros en la vida útil de las estructuras”. *Anales de Mecánica de la Fractura 26*. Vol.2, pp.519-524. 2009.
- [29] Norma UNE 83994-I IN “Durabilidad del hormigón. Estrategia de comprobación de la durabilidad en niveles. Parte I: Métodos de comprobación”. AENOR. Nov.2012.
- [30] A. Cañón, P.Garcés, M.A. Climent, J. Carmona, E. Zornoza. “Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder-cement as anode”. *Corrosion Science*. Vol. 77. Pp. 128-134. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.07.035. 2013.
- [31] M.J. Sánchez, P. Garcés y M.A. Climent. “Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: variables affecting treatment efficiency”. *Materiales de Construcción*. Vol. 56, 284, pp. 17-26. ISSN: 0465-2746. 2006.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

3. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

3. REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Los trabajos desarrollados por el autor relativos a esta tesis doctoral tienen su origen en la recopilación y el estudio de la información científica con la que se han ido documentando desde su inicio las investigaciones desarrolladas sobre los temas tratados: la extracción electroquímica de cloruros (EEC), la protección catódica mediante la aplicación de corrientes impresas (PC) y los recubrimientos conductores utilizados en el diseño de ánodos para estas técnicas electroquímicas, todo ello dedicado al tratamiento de estructuras de hormigón armado afectadas de corrosión por efecto de la penetración de cloruros. De ahí que esta revisión se estructure en tres apartados:

- Extracción electroquímica de cloruros
- Protección catódica
- Recubrimientos conductores como ánodos

En cada apartado se organiza la información por períodos temporales significativos, y dentro de ellos se relacionan agrupados los diferentes trabajos realizados por cada equipo de investigadores, de modo que se pueda apreciar el desarrollo progresivo que estos grupos han ido experimentando dentro de sus líneas de trabajo a lo largo del tiempo dedicado a sus investigaciones.

3.1. EXTRACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLORUROS (EEC)

3.1.1. De los orígenes a 1990

Las primeras investigaciones de las que se tiene conocimiento sobre este método se remontan a los primeros años 70. Lankard, Morrison y otros investigadores norteamericanos, en los laboratorios de Batelle Columbus (Ohio), desarrollan los primeros ensayos de EEC sobre probetas cilíndricas de hormigón armado fabricadas con adición de cloruros.

Por su parte Slater, del Departamento de Transportes de Topeka (Kansas), realiza aplicaciones prácticas sobre tableros de puentes contaminados por cloruros. El método consistía en dividir el tablero en secciones de 3,5 m², y la corriente eléctrica utilizada en cada sección tenía intensidades entre 28 y 100 A y voltajes entre 100 y 120 V, aplicadas en 24 horas. Se documenta una eficacia del 90 % de cloruros extraídos en este corto espacio de tiempo. La intención de estas primeras pruebas era asegurar que la EEC era un método adecuado para la remoción de cloruros de las armaduras de estructuras de este tipo, y lo suficientemente rápido que evitara prolongados cortes de tráfico en las obras de paso situadas en las principales rutas de transporte.

El equipo de Lankard trabajó con corrientes de 100 V al considerar que el hacerlo en el rango de los 50 V daba lugar a tratamientos muy lentos. En todos estos trabajos se demostró óptimo un ánodo externo compuesto por una malla de titanio con recubrimiento de platino, embebida en un electrolito de solución saturada de hidróxido cálcico, para evitar la formación de cloro gas.

Por su parte, el equipo de Morrison trabajó con voltajes incluso superiores, 220 V, y empleó como ánodo malla de cobre, por su capacidad para evitar la formación de cloro gas mediante la reacción productora de cloruro de cobre.

De estos primeros trabajos destacan los detallados estudios de las corrientes de flujo en el hormigón, y sus conclusiones sobre la eficacia del tratamiento en las distintas zonas de las probetas: menor por detrás de las armaduras y en la zona intermedia entre barras que inmediatamente debajo de las mismas, en el recubrimiento. Estos autores ponen de relieve una serie de inconvenientes del método, como son:

- El bajo rendimiento energético y el consiguiente encarecimiento: 100 m² de superficie precisaban un generador para 100 V y al menos 1.350 A.
- El incremento de temperatura del hormigón durante el tratamiento, de 25 a 52 grados en 24 h., lo que provoca que la permeabilidad del hormigón sufra un significativo incremento. [1,2 y 3].

Estas técnicas dejaron de utilizarse durante años, debido probablemente al alto riesgo de seguridad por los elevados voltajes de corriente continua utilizados, y a que sólo eran útiles en superficies horizontales debido al uso de electrolito líquido.

Como muestra valga el que, transcurrida casi una década desde los referidos primitivos estudios americanos, en 1986, el Laboratoire de Ponts et Chaussées de París publica en su Bulletin de Liaison un trabajo de Grimaldi y Languehard en el que se describen ensayos consistentes en someter unas probetas tipo losas de hormigón armado a la EEC, embebidas en una disolución de cal. Las probetas fueron sometidas a acciones de hielo-deshielo y al contacto con sales de deshielo hasta asegurar una penetración de cloruros más allá de las armaduras. Se concluye con la necesidad de un potencial del orden de los 100 V para que la EEC sea eficaz, que el incremento moderado de la temperatura del hormigón no parece resultar problemática y que el tratamiento, aunque viable, presenta inconvenientes como costes elevados, peligros para la seguridad y dificultad para tratar superficies no horizontales [4].

Así consta en la prospectiva de 1998, publicada por The American Ceramic Society, en la que el profesor J. Tritthart de la Universidad de Tecnología de Graz, Austria, hace referencia a estos estudios indicando que después de ellos hubo un largo período de tiempo en el que se abandona esta línea de investigación, seguramente debido a los riesgos de seguridad derivados de los altos

potenciales requeridos, al bajo rendimiento energético, a la posible pérdida de adherencia entre acero y hormigón, al riesgo de fracturas por presión de gas debido a la formación de hidrógeno en la zona del armado, al incremento de la porosidad del hormigón, aumento de temperatura y otros efectos indeseados [5].

Sin embargo, el 23 de mayo de 1989 se inscribe una patente para EE.UU, la nº 4832803, de los inventores noruegos Vennesland y Opsahl titulada “Removal of Chlorides from Concrete”, sobre un método de extracción de cloruros del hormigón armado. El medio electrolítico sobre la superficie del hormigón es un material absorbente de los cloruros, como es la gunita retardada. El voltaje aquí está por debajo de los 30 V, y el tratamiento se prolonga más en el tiempo, en función de la cantidad de cloruros extraídos. Posteriormente y hasta nuestros días, el material humectante derivó hacia una pasta de celulosa proyectada. Esta patente, denominada “NORCURE”, ha sido utilizada desde entonces, primero en Europa por la Norwegian Concrete Technology (NTC) y en Canadá y Estados Unidos por la Vector Corrosion Technology Ltd., y después por la compañía Fosroc, originariamente del Grupo BP, y adquirida en los primeros años 2000 por el grupo de Emiratos Árabes JMH, con sede en Dubai [6].

En paralelo, y siguiendo las líneas de trabajo iniciadas por Slater, en EE.UU se crea el programa “Strategic Highway Research Program (SHRP)”, que se desarrolla entre 1988 y 1993, durante el cual se aplica la EEC a un gran número de estructuras viarias. De este modo se estudia a fondo el método, obteniéndose conclusiones de peso, muchas de las cuales siguen siendo bases de partida para trabajos de investigación posteriores. Así, se considera idónea como ánodo la malla comercial de titanio, y en cuanto al electrolito, que tenga la alcalinidad necesaria para evitar la formación de cloro gas y los posibles daños en la superficie de la estructura tratada. Se recomienda una corriente entre 1 y 5 A/m², sin exceder de 50 V por razones de seguridad. Se considera suficiente el paso de un total de corriente entre 600 y 1500 Ah/m² para extraer del orden del 30%-50% del contenido de cloruros de la estructura, lo que se considera suficiente para que se alcance la repasivación del acero de las armaduras. Con estos parámetros, las aplicaciones tenían una duración de entre 10 y 50 días, y la vida útil de las estructuras se estima que se prolonga así entre 5 y 10 años. Se recomienda el uso de la EEC para el tratamiento de estructuras en proceso de corrosión pero que no hayan sufrido todavía daños mayores, y siempre que el hormigón no contenga áridos sensibles a los álcalis [7, 8 y 9]

Durante este mismo período se siguen investigaciones sobre la aplicación de la EEC en otros organismos y centros de investigación del mundo. En concreto, en 1990 se publica un trabajo de Balasubramanian y otros, del Central Electrochemical Research Institute de Karaikudi, India, sobre la EEC aplicada a hormigón armado fabricado con contaminación de cloruros, embebido en electrolito de cal y con ánodo de malla de titanio, para evaluar la eficacia y el coste del

método. Su conclusión es prometedora, ya que consiguen la eliminación del 35% de cloruros con una densidad de corriente de 1,5 A/m² durante 100 h., con lo que concluyen que el consiguiente bajo coste hace factible el tratamiento [10].

3.1.2. La década de los 90

Además de la parte final de los citados trabajos del “Strategic Highway Research Program (SHRP)”, durante los primeros años 90 se publican numerosos artículos sobre el método. En 1990 la Conferencia Internacional “Electrochemical Protection Methods for Reinforced Concrete Construction”, celebrada en la Technical University de Zurich, puso un énfasis especial en este tratamiento, a consecuencia sobre todo de las primeras experiencias obtenidas de las aplicaciones en Canadá y Suiza de la patente NORCURE. Seguramente debido a la dinámica creada por esta patente y el trabajo continuado del SHRP americano, durante estos años se generaliza la investigación científica de la EEC [11].

Para explicar con más claridad el profuso trabajo de estos años conviene distinguir entre los distintos equipos científicos que desarrollan líneas de investigación propias en relación con la EEC:

A. Equipo de la Queen’s University of Kingston, Ontario, Canadá, con Ihekwaba, Hannson y otros, en ocasiones en colaboración con centros de investigación públicos y de empresas privadas como Alcan.

Desde 1992 estos equipos publican trabajos sobre aspectos esenciales de la EEC, como el desarrollo del proceso de extracción de cloruros en relación con la configuración de la jaula de armado de la estructura. El trabajo de Hannson de 1992 concluye que la sección última de la que los cloruros son extraídos es la vertical entre dos barras sucesivas del mismo plano. Además se evidencia que, aunque se requiere más tiempo de tratamiento, es posible que la EEC extraiga también los cloruros de esta zona [12].

Otros trabajos posteriores de este grupo estudian la aplicación del método a elementos estructurales verticales, como soportes, pilas y estribos. Las conclusiones son interesantes, pues constatan la posibilidad de extraer cloruros incluso de la zona central del armado de esos elementos estructurales, incluso cuando el tratamiento se aplica únicamente a una de las caras del elemento. También estudian la influencia de la geometría de los elementos en la eficacia de la EEC, comprobando que ésta es superior en las piezas de secciones curvas con armaduras verticales y espirales que en elementos de secciones rectas con armaduras principales rectas y estribos rectangulares.

Otra de sus conclusiones es que la eficiencia del método depende también de la distribución del acero en las jaulas de armado, de modo que las distribuciones más homogéneas del armado dan mejores rendimientos de la EEC.

En todo caso, aunque con diferentes eficacias, todos estos trabajos constatan significativas reducciones del contenido de cloruros en todas las muestras, sean cuales sean sus configuraciones.

En todos estos trabajos el ánodo externo se compone de malla de titanio embebida en capas de fibra de celulosa revestidas por un geotextil y empapadas en una solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [13 y 14].

A continuación, las investigaciones de este equipo derivaron hacia los posibles efectos que el tratamiento de EEC pudiera tener en la adherencia entre acero y hormigón. Concluyendo que densidades superiores a $1,0 \text{ A/m}^2$ producían reducciones excesivas en las fuerzas de adherencia provocadas por acumulación de álcalis alrededor de las barras del armado. Este efecto se agudiza con aceros de alta resistencia [15].

Continuó este colectivo trabajando sobre la influencia de la carbonatación en la eficacia de la EEC, todo ello relacionado además con la geometría de las jaulas de armado. Las conclusiones fueron que, aunque es posible extraer cloruros de un hormigón afectado de carbonatación, la eficacia del tratamiento se reduce. Además, la acumulación de iones alcalinos en las zonas catódicas donde se encuentran las armaduras es muy superior en los hormigones carbonatados.

Otro detalle de relevancia que se puso de manifiesto fue que, en cuanto a la disposición de las barras en las distintas capas en las jaulas de armado, se observó un rendimiento mejor de la EEC cuando las capas sucesivas tienen geometrías distintas.

Consecuentemente, el equipo establece el criterio de que en función de la forma externa y de la configuración de su armado, los elementos estructurales pueden precisar más de un tratamiento para que la EEC dé resultados suficientes para todas sus armaduras [16].

Ya en 1996 publican trabajos en los que se relacionan las variaciones en las resistencias mecánicas de la estructura tratada y los parámetros utilizados en la EEC. Así concluyen la idoneidad de densidades de corriente del orden de $1,0 \text{ A/m}^2$, para las que la resistencia a compresión del hormigón tratado no sufre apenas reducción, mientras que sí se ve fuertemente disminuida con densidades de $3,0 \text{ A/m}^2$ [17].

También fueron testadas por el equipo de la Queen's University la influencia de la EEC en la resistencia a tracción del acero. Los resultados fueron definitivos para descartar el método en las

estructuras con acero pretensado, ya que la caída de los parámetros de tensión del acero podía llegar al 50% debido a la fragilidad producida por la absorción del hidrógeno producido.

Otra de las conclusiones fue que esta generación de hidrógeno era mucho menor cuando se aplicaba la EEC a hormigones altamente contaminados que cuando se hacía a otros en que la contaminación era más baja [18].

En 1999 aparece otro de sus trabajos, en colaboración esta vez con la Universidad de Waterloo, Ontario, dividido en dos partes. La primera estudia la incidencia de la EEC en las mediciones electroquímicas, concluyendo en que la EEC detiene la corrosión por contaminación de cloruros pero incrementa el nivel del potencial de corrosión, debido a que aunque se produce un ataque alcalino en la superficie del acero, la reducción de oxígeno en la interfase acero-mortero inhibe la repasivación, de modo que hasta que no se restablece el equilibrio interno en esta interfase por difusión de los iones OH^- hacia el exterior y del oxígeno hacia el acero no se puede considerar rehabilitada la estructura tratada [19].

La segunda parte trata de la caracterización microestructural de la interfase acero-hormigón por acción de la EEC. Trabajaron con muestras de mortero con armadura y ánodo compuesto de malla de titanio y electrolitos alcalinos como la cal y el borato sódico, unas contaminadas por adición de cloruros al agua de amasado y otras por exposición a agua salada o bien cloruro cálcico durante un período de tiempo. Se apreciaron alteraciones en la química y la morfología de las pastas de cemento en contacto con las armaduras, así como la inexistencia de cloruros en las armaduras después del tratamiento. La aparición de hidróxido cálcico en la interfase, así como las nuevas fases cementicias formadas, enriquecidas en calcioaluminatos, en sodio y en hierro, y pobres en silicatos sirven para explicar las decoloraciones en la pasta, así como las reducciones en las fuerzas de adherencia y en la resistencia a compresión detectadas en experiencias anteriores, por lo que aunque el tratamiento se demuestra eficaz en la extracción de cloruros, hay que cuidar los límites de la densidad de la corriente para minimizar estos efectos indeseados [20].

B. Grupo de Tritthart, de la Universidad de Tecnología de Graz, con colaboraciones europeas como la del Instituto Sueco de Investigación del Cemento y Hormigón, y otros.

Este grupo desarrolla un trabajo continuado sobre la EEC desde finales de los años 80. De sus primeros artículos publicados proceden principios básicos para todo el desarrollo posterior del método, como la eficacia en la extracción tanto de los iones cloruros libres como de los cloruros combinados, por un fenómeno de desorción de estos compuestos por efecto de la corriente continua [21].

En desarrollo del trabajo anterior, Tritthart realiza estudios de transporte iónico en condiciones extremas de contaminación de cloruros, utilizando para ello la estructura contaminada de un depósito de hormigón para sales de deshielo, con el fin de constatar la eficiencia del método en función de la profundidad. Así concluye que es menor en el entorno de las armaduras y mayor en la superficie del hormigón, debido a las altas concentraciones de iones OH^- junto al cátodo. Advierte del peligro de las posibles reacciones árido-álcali y apunta que quizá fuera preferible no utilizar las armaduras como cátodo, sino colocar unos electrodos mediante perforaciones [22 y 23].

Ya a finales de los 90, y trabajando con probetas de mortero de cemento, estudia el transporte iónico durante la EEC con distintos electrolitos. Se confirma la competencia en el transporte iónico entre los iones Cl^- y los OH^- lo que causa que, usando como es habitual en la práctica el agua como electrolito, contrariamente a lo que podría esperarse por la dirección de la migración de los iones Cl^- , la eficiencia del tratamiento en cuanto a la reducción de cloruros es creciente desde las armaduras (cátodo) hacia la superficie (ánodo) [24].

En 1998 Tritthart publica, como se ha dicho antes, una completa revisión del método de EEC para resaltar sus aspectos científicos. Después de una detallada descripción del método y de la historia de su aplicación, se detiene en los movimientos y la distribución iónica provocados por el tratamiento, medidos por los cambios de concentración en la red de poros. Sigue un completo estudio sobre efectos colaterales no deseados del método, como son las posibles reacciones árido-álcali, la disminución de la adherencia entre acero y hormigón, y la pérdida de resistencia a tracción del acero por la acción del hidrógeno producido.

De este trabajo recopilatorio de Tritthart se concluye en una serie de consideraciones sobre la aplicación práctica de la EEC, y se plantea la necesidad de proseguir investigaciones a fin de fijar estándares metodológicos que conduzcan a una aceptación general del método de la EEC como tratamiento anticorrosión de las estructuras de hormigón armado afectadas de contaminación por cloruros [5].

C. Grupo del European Federation of Corrosion, Institute of Materials, donde se reúnen J. Mietz, B. Elsener, C. Page, R. Polder, J. Tritthart y O. Vennesland. Con la colaboración de Tritthart, J. Mietz prepara el volumen 24 de las Publicaciones de este organismo europeo con el título “Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures – A State of the Art Report” en ese mismo año 1998. Aunque también trata sobre el procedimiento de realcalización, este documento puede considerarse básico para el conocimiento de todo lo relativo al método de la EEC hasta esa fecha [25].

D. Equipo de Elsener, del Instituto Federal Suizo de Tecnología.

Comienza a cobrar trascendencia en este campo con su publicación de 1993 sobre los resultados habidos con la aplicación durante dos años de la patente NORCURE en Suiza y Canadá. De aquí la adopción de parámetros que se han convertido en estándares del método, como la densidad de corriente ($1,0 \text{ A/m}^2$), la carga eléctrica total utilizada ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$), y el uso del agua como electrolito. Las conclusiones son positivas hacia el método, precisando que siempre que se aplique la EEC a una estructura debe asegurarse la repasivación de sus armaduras, actuando con un segundo tratamiento en caso necesario [26].

E. Grupo de Green y Lyon, del Corrosion and Protection Centre de Manchester (Reino Unido), y de la Taywood Engineering Ltd de Perth (Australia).

Su estudio consistió fundamentalmente en averiguar si se produce o no la repasivación de las armaduras después del tratamiento de EEC, midiendo la polarización catódica posterior. A pesar de que los parámetros obtenidos inmediatamente después del tratamiento no aseguran la repasivación de las armaduras, concluyen que las mejoras en los potenciales de corrosión después del tratamiento son apreciables, y que es de esperar que continúe el efecto de repasivación después de la EEC debido a tres factores:

1. El fuerte incremento del pH que se produce en la zona catódica de las armaduras da lugar a una concentración de iones HFeO_2^- cuyo ataque alcalino al acero producirá óxidos pasivantes.
2. El acero necesita un tiempo para repasivarse en función de la difusión del oxígeno desde la superficie hacia las armaduras.
3. El potencial inmediatamente después del corte de la corriente está próximo a ser reversible.

[27].

F. Grupo de Buenfeld y Broomfield, del Imperial College de Londres.

Su trabajo de 1994 sobre la experiencia práctica de la aplicación de la EEC a un viaducto en servicio, estudiando la evolución de las prestaciones del hormigón armado por efecto del tratamiento obtiene interesantes conclusiones, sobre todo en cuanto a las fuerzas de adherencia entre las armaduras y el hormigón. Constatan que la EEC no afecta ni a la resistencia a compresión ni a la densidad del hormigón, pero sí incrementa la resistencia a la absorción de agua, a la difusión de gases y a la difusión de iones Cl^- . También mejora su comportamiento ante ciclos hielo-deshielo. En cuanto a la adherencia, es muy interesante la determinación de que, en casos de armaduras seriamente afectadas de corrosión, la adherencia puede llegar a ser un 57% superior a la normal a causa de los óxidos producidos. La disolución de estos óxidos por aplicación del tratamiento reduce seriamente la adherencia. Este efecto es más significativo si la oxidación del acero comenzó antes de la construcción de la estructura.

Este estudio concluye en la necesidad de considerar estas circunstancias a la hora de decidir la aplicación de la EEC a determinadas construcciones [28].

En 1997 se publica otro trabajo del Imperial College sobre un modelo matemático de la EEC, partiendo de la base de que el proceso de extracción de cloruros se desarrolla en dos etapas: primero se extraen los iones cloruros libres, en función de la resistividad del hormigón, el coeficiente de difusión de cloruros, el espesor del recubrimiento, la densidad de la corriente y el perfil inicial de cloruros; a continuación se elimina el cloro combinado, cuyo ratio se pretende modelizar. Las fórmulas propuestas basadas en aplicaciones prácticas del método se aplican mediante una hoja de cálculo, algo novedoso en aquella fecha. Una propuesta de este estudio es que para reducir la duración del tratamiento se puede recurrir a incrementar la temperatura del elemento contaminado, lo que reduce el nivel de cloruro combinado e incrementa el cloruro en disolución [29].

G. Grupo de Polder, Walker y Page. Se unieron en un convenio de colaboración la institución TNO (Organización Holandesa para la Investigación en Aplicaciones Científicas), representada por el profesor Polder, con el Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Aston, Birmingham, representada por Walker y Page. De esta asociación nace una línea de investigación sobre corrosión y protección de metales en contacto con el hormigón, uno de cuyos trabajos fue dedicado al estudio de la EEC, que se publica en 1994.

Se aplicó el tratamiento a una serie de muestras de hormigón extraídas de un muro de muelle marítimo situado en el Mar del Norte. En concreto se trataba de un hormigón armado de alto contenido en escorias de alto horno con 8 años de edad. Las muestras se tomaron de la zona de salpicaduras, en donde los cloruros habían penetrado a profundidades mayores de 20 mm. Las muestras se someten a la EEC con dos electrolitos: disolución saturada de cal y carbonato sódico, con ánodos de malla de titanio y densidades de corriente entre 0,6 y 4,0 A/m². Se estudian los diferentes rendimientos de extracción con la intención de lograr una ecuación para el cálculo de ese rendimiento, el CRE (Chloride Removal Efficiency factor) en función de la duración del tratamiento, la densidad de la corriente y la geometría.

Se obtienen de este estudio interesantes principios del método, como la relación directa entre la desalinización y la cantidad de carga eléctrica pasada por unidad de superficie del elemento tratado, mientras que la densidad de la corriente o la duración del tratamiento no parecen tener mayor importancia. Los mejores rendimientos se obtienen con la disolución de cal, con la que la resistencia entre ánodo y armaduras disminuye ligeramente durante el tratamiento. La eficiencia del método se demuestra alta con la cal como electrolito, ya que se extraen del orden de 2/3 de los cloruros en seis semanas y una corriente de 0,7 A/m² [30].

H. Grupo de Bertolini, Yu y Page. De nuevo la Universidad de Aston, Birmingham, con Yu y Page, esta vez en colaboración con el Politécnico de Milán representado por Bertolini, dedica sus investigaciones a la EEC. Su trabajo de 1995 trata sobre los efectos del tratamiento sobre las propiedades mecánicas aplicando densidades de corriente de un rango entre los 5 mA/m² utilizados en protección catódica a los 5 A/m² de la EEC. Se utilizan probetas de pasta de cemento con cátodos de acero embebidos en la pasta, y ánodos de malla de titanio embebida en un electrolito de cal empapando algodón hidrófilo revestido de plástico. Además de demostrar que la microrresistencia y las fuerzas de adherencia acero-hormigón no se ven apenas afectadas por la acción de la protección catódica o la EEC, se obtienen datos de interés para la aplicación de la EEC, como que a partir de 1.300 Ah/m² el incremento en la reducción de cloruros es muy pequeño. También alertan sobre el alto contenido de álcalis que emigran a la zona catódica de las armaduras, con el consiguiente peligro de reacción árido-álcali en el caso de hormigones fabricados con este tipo de áridos [31].

I. Equipo del Instituto de Ciencia de la Construcción “Eduardo Torroja”, del CSIC, Madrid, con Andrade, Castellote y otros. Desde la década de los 80 trabajan en corrosión del acero en el hormigón armado, en especial sobre métodos de medición de parámetros. [113], [114]. A lo largo de toda la década de los 90 continúan la línea iniciada [115] y realizan además estudios sobre modelización matemática de la EEC. Desde la ecuación para el flujo iónico de Nernst-Planck desarrollan mediante sus investigaciones fórmulas para calcular el número de transporte de cloruros y del coeficiente de migración, con el fin de modelizar la eficiencia del tratamiento. Ambos parámetros se demuestran función de la densidad de carga eléctrica pasada, y de su proceso de diseño se derivan principios como el tiempo o la carga eléctrica óptima: a partir de 3 millones de culombios por metro cuadrado el incremento de eficiencia es muy bajo, debido a la variación a la baja del coeficiente inicial de difusión a lo largo del tiempo de tratamiento. También se concluye que existe un límite en la cantidad de cloruros que pueden ser extraídos debido a la generación de iones OH⁻, por lo que la desalinización puede no ser completa, al menos en una sola etapa de tratamiento [32, 33 y 34]. También intervienen en el estudio de la influencia de la migración iónica debida a procesos electroquímicos sobre la red de poros del hormigón, concluyendo en el incremento de la porosidad total [118].

J. Grupo del University College de Londres, con Sa'id-Shawqi, Arya y otros. Su trabajo de 1998 sobre modelización matemática de la EEC se basa en las ecuaciones de Nernst-Planck y de Laplace, cuya aplicación constatan mediante ensayos en probetas de hormigón con una armadura central. Así proponen la predicción tanto de los cloruros eliminados como los que permanecen con la aplicación de la EEC. Constatan también que el número de transporte de

cloruros no es constante, sino que decrece con el tiempo de tratamiento o bien con la disminución del contenido de cloruros, y que con la EEC se elimina la mayor parte de los cloruros libres por encima del armado y una alta proporción también de los situados por debajo del mismo. Alertan también de que al final de un tratamiento tipo de EEC, puede suceder que el contenido de cloruros remanente en la zona del armado exceda del umbral de inicio de la corrosión, sobre todo si la contaminación por cloruros es muy alta [35].

Durante este período hay que tener en cuenta que, además de los trabajos científicos referidos, la técnica de la EEC se aplica con normalidad a estructuras de hormigón armado, sobre todo en base a la citada patente NORCURE. Para tener una idea de la aceptación general del método, baste observar la relación de aplicaciones que una determinada empresa, en concreto la Vector Corrosion Technology Ltd., con sedes en Canadá, Estados Unidos y Reino Unido, realizó durante esta década:

* C=Extracción electroquímica de cloruros / R=Realcalización / ASR=con litio en el electrolito

Fecha	Promotor	Estructura	Localidad	Tamaño	Tipo*
2000	Iowa Department of Transportation	Hwy #192 Bridge Substructure	Council Bluffs, Iowa	1209 m ²	C
2000	Ministry of Transportation, Ontario	Highway 11, 7 Bridge Abutments	North Bay, Ontario	646 m ²	C
1999	Washington DC Division of Transportation	Eastern Avenue Bridge #576 over CSX Railroad, Bridge Abutments	Washington DC	220 m ²	C
1999	City of Minot	3 rd Street Viaduct, Bridge Substructure	Minot, North Dakota	100 m ²	C
1999	Manitoba Department of Highways	St. Adolphe Bridge Deck	St. Adolphe, Manitoba	1366 m ²	C
1999	New Jersey Turnpike Authority	New Jersey Turnpike Pier Footings of Structure #W115.36	East Rutherford, New Jersey	288 m ²	ASR
1999	Michigan Department of	S02 of 38061 Substructure	Jackson County,	109 m ²	C

	Transportation		Michigan		
1999	Nebraska Departments of Roads	I-480 Bridge Substructure	Omaha, Nebraska	1400 m ²	C
1999	Ministry of Transportation, Ontario	Burlington Skyway Substructure	Burlinton, Ontario	1533 m ²	C
1998	Iowa Department of Transportation	Hwy #192 Bridge Substructure	Council Bluffs, Iowa	463 m ²	C
1998	Grant MacEwan Community College	Concrete Tower	Edmonton, Alberta	110 m ²	R
1998	Manitoba Department of Highways	St. Adolphe Bridge Deck	St. Adolphe, Manitoba	1115 m ²	C
1998	Manitoba Department of Highways	Pembina Highway Overpass Substructure	Winnipeg, Manitoba	220 m ²	C
1998	Nebraska Departments of Roads	I-480 Bridge Substructure	Omaha, Nebraska	1525 m ²	C
1998	Illinois Department of Transportation	Industrial Spur Bridge Substructure	Peoria, Illinois	462 m ²	C
1997	Manitoba Department of Highways	Starbuck Bridge Deck, Traffic Bearing System	Winnipeg, Manitoba	270 m ²	C
1997	Minnesota Department of Transportation	I-395 and Dunwoody Substructure	Minneapolis, Minnesota	225 m ²	C
1997	Pyramid Corporation	Carousel Center Parking Deck	Syracuse, New York	100 m ²	C
1997	Metropolitan Toronto Bridge Department	Islington Avenue Bridge Interceptor Chambers	Toronto, Ontario	180 m ²	C
1997	Ministry of	Burlington Skyway	Burlington, Ontario	268 m ²	C

	Transportation, Ontario	Substructure			
1997	Delaware Department of Transportation	Tulls Highway Overpass Deck	Seaford, Delaware	1550 m ²	C
1996	Parliament Buildings, Ottawa	Masonry Mortar joints	Ottawa, Ontario	Demo	R
1996	Xerox Document University	Column	Leesburg, Virginia	Demo	R
1995	Saskatchewan Department of Highways	Hwy #6 & #11 Overpass Piers	Regina, Saskatchewan	180 m ²	C
1995	Virginia Department of Transportation	5th Street & I-64 Substructure	Charlottesville, Virginia	488 m ²	C
1995	Saskatchewan Department of Highways	Hwy #1 & #6 Overpass Piers	Regina, Saskatchewan	370 m ²	C
1995	Alberta Transportation and Utilities	Hwy #2 Overpass Piers	Morinville, Alberta	55 m ²	C
1995	Virginia Department of Transportation	34th Street and I-395 Bridge Deck	Arlington, Virginia	733 m ²	C
1994	Saskatchewan Department of Highways	Hwy #11 & # 16 Overpass Piers	Saskatoon, Saskatchewan	150 m ²	C
1993	Bell Canada	Elgin Place Parkade Restor.	Ottawa, Ontario	Demo	C
1991	City of Winnipeg	Portage Avenue and Route 90 Underpass Retaining Wall	Winnipeg, Manitoba	Demo	C
1991	Ontario Ministry of Housing	Islington Apartments Balcony Slabs and Shear Walls	Toronto, Ontario	Demo	R

1991	Ontario Ministry of Housing	Glamorgan Apartments Balcony Slabs and Shear Walls	Toronto Ontario	Demo	R
1990	Lakeview Developments	Lakeview Square Parkade	Winnipeg, Manitoba	Demo	C
1990	M.Transp. Ontario	Creditview & Hwy #401 Piers	Toronto (Mississauga)	Demo	C
1989	M.Transp. Ontario	Burlington Skyway Pier	Burlinton, Ontario	Demo	C

Tabla 1.3: Tratamientos electroquímicos realizados a infraestructuras de hormigón armado mediante la patente NORCURE hasta el año 2000.

3.1.3. Desde el año 2000 a la actualidad.

Durante esta última década, las investigaciones se van a dirigir a aspectos más específicos, puesto que el método ha demostrado su eficiencia y es utilizado con general aceptación en sus ámbitos de aplicación. Las nuevas investigaciones, abundantes puesto que a los centros y equipos anteriores se suman otros nuevos, se van a dirigir a mejorar la modelización, la comprensión de los mecanismos que se producen durante el tratamiento y a optimizar la metodología.

A. El profesor Page, de la Universidad de Aston, junto con Li y otros sigue trabajando en la modelización de la EEC mediante elementos finitos, creando un modelo bidimensional para tener en cuenta la mayoría de los factores que intervienen en el proceso [36 y 37].

B. Equipo de Siegart, Lynes y McFarland, de la Universidad del Ulster y empresas privadas. En 2002 publican un trabajo sobre el uso de inhibidores para reducir la formación de hidrógeno durante la EEC, y así evitar el efecto de fragilización que produce al acero, sobre todo a los de alta resistencia utilizados en estructuras pretensadas, en las que hasta ese momento se desaconsejaba la EEC [38].

Este mismo equipo desarrolla en 2003 una línea de investigación sobre el cambio de tamaño de los poros del hormigón debido a la EEC, y sus posibles implicaciones en la migración de los iones. Se parte de la observación de un incremento en la resistencia eléctrica del hormigón durante el tratamiento, y mediante estudios petrográficos y de espectroscopía de impedancia, se estudia la evolución de la red de poros, concluyendo en que la EEC modifica sensiblemente la

red de poros, incrementando su número y reduciendo su tamaño, de modo que en la zona más próxima al ánodo (la superficie externa del hormigón), se da el mínimo del número de poros. También explican que esta evolución es la consecuencia directa de la resistencia del sistema, ya que tanto un mortero como un hormigón tienen tamaños de poros 10 veces inferiores al límite a partir del cual determinados iones ven dificultada su migración. Queda abierta la investigación, ya que las complejas interacciones del hormigón con los iones en migración, como los cloruros combinados, o la formación de dobles capas en las paredes de los poros, impiden cuantificar la influencia en los cambios de diámetro de los poros [39].

Ya en 2006 Siegwart publica un trabajo en el que revisa la EEC en su aplicación a estructuras de hormigón pretensado, sometiendo al tratamiento 22 probetas pretensadas que fueron posteriormente valoradas mediante un programa de test de fatiga. La constatación de que la EEC reduce la vida de fatiga del acero pretensado confirma que el método no debe ser aplicado a estructuras pretensadas [40].

C. Grupo de la Universidad de Minnesota, con Chauvin, Shield, French y Smyrl, y de la Universidad de West Virginia con Anderson, Ray y An. En 2000 los primeros publican un extenso informe presentando un trabajo en el que investigan la aplicación de los recubrimientos de fibras de polímeros reforzados (FRP) para rehabilitación y renovación de estructuras de hormigón armado afectadas de corrosión. Esos recubrimientos, cuya aportación a la mejora de características resistentes como la resistencia a la flexión y a cortante estaban ya entonces suficientemente contrastadas, tienen la condición de ser impermeables, con lo que su aplicación también aporta la protección ante ulteriores intrusiones de cloruros. Pero precisamente por ello hay que asegurar que, previamente a su aplicación, se han extraído al menos la mayor parte de los cloruros cuyo ingreso provocó la corrosión que ahora se pretende prevenir. Para ello realizaron un procedimiento combinado de EEC y aplicación de FRP en distintos elementos de un determinado puente en Minneapolis. La EEC se aplicó siguiendo la patente NORCURE, y sus conclusiones son de interés para considerar la efectividad de la EEC y por lo tanto, la procedencia o no de realizar a continuación el sellado de FRP [41].

D. El segundo grupo, el de la Universidad de West Virginia reporta en 2010 un trabajo similar al anterior realizado para el Departamento de Transportes de Pennsylvania. En éste se chequean 28 vigas de puente contaminadas, con la aplicación continua e intermitente de la EEC, el control del nivel de pasivación logrado en las armaduras medido por los cambios en los contenidos de cloruros y en el pH en la zona del acero, y con ello diferentes esquemas de reparación con FRP [42].

E. Equipo del Laboratorio de Materiales y Durabilidad de las Construcciones de Toulouse, con Escadeillas, Orellan, Fajardo, Arligie y otros. En la línea de trabajos anteriores de la Queen's University de Kingston, este equipo francés estudia la microestructura de la interfase acero-hormigón después de la EEC mediante espectroscopía de rayos X y escaneado con microscopio electrónico. Se realizó el tratamiento a probetas cilíndricas de hormigón con una barra de acero central, sometidas a contaminación por inmersión en agua salada. Con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como electrolito, se les aplicó una corriente de $1,0 \text{ A/m}^2$ durante 50 días. El resultado reveló la formación de nuevas fases cementicias ricas en sodio, aluminio y potasio, la presencia de una fina capa cementicia alrededor del acero y la recristalización de sales de Friedel en la interfase acero-hormigón. Sólo se observó la formación de gel álcali-sílice en las muestras conservadas a 60 grados y 100% de humedad relativa, lo que demuestra que, en condiciones normales, aunque el árido del hormigón sea potencialmente reactivo a las reacciones árido-álcali (síliceo amorfo), el incremento de iones OH^- producto de la EEC no hizo reactivo al árido, puesto que no se apreciaron expansiones ni fracturas [43].

Un segundo trabajo en 2005 arroja resultados poco favorables al método. Mediante un proceso similar al anterior, se aplica el tratamiento a probetas con dos recubrimientos: 20 y 50 mm., contaminadas con agua a la que se añaden todos los iones necesarios para asemejarla al agua del Atlántico. Se utiliza agua destilada como electrolito y una densidad de corriente de $1,0 \text{ A/m}^2$. La carga eléctrica total pasada fue de 2.160 Ah/m^2 para una aplicación continua de la corriente, y de 1.536 Ah/m^2 para ciclos de aplicación de corriente de 5 días y 2 días de pausa. Los voltajes aplicados fueron entre 2 y 3 V.

Se calcularon los potenciales y los índices de corrosión antes de la EEC, a los pocos días del inicio y después de desconectar. Los resultados fueron que, aunque se eliminó un 30% de cloruros en recubrimientos de 50 mm y un 75% en los de 20 mm, no es posible afirmar que el acero se haya repasivado. De otra parte, se constata una vez más que la eficiencia de la EEC tiene un límite, a partir del cual decrece. Los autores recomiendan que, en hormigones altamente contaminados y con recubrimientos altos ($> 40 \text{ mm}$), la EEC debería combinarse con la aplicación de inhibidores de la corrosión, o bien utilizar la técnica como medida preventiva en estadios iniciales del proceso de corrosión [44].

Sus investigaciones continúan en esta línea, y en 2006 publican un trabajo dedicado a comprobar la influencia en la EEC del contenido de C_3A en el cemento. Con probetas similares a las anteriores contaminadas mediante inmersión en disolución concentrada de NaCl . Con la aplicación de la EEC en similares condiciones a las anteriores, concluyen en que el contenido de C_3A apenas influye en la eficiencia del método, y expone por otra parte una interesante discusión para explicar la evolución de la eficiencia a lo largo del tiempo de tratamiento. Según sus resultados, se manifiestan de acuerdo con la opinión de Andrade y otros en relación con la

mayor influencia que tiene la competencia en el flujo iónico entre OH^- y Cl^- en la reducción del grado de migración de los cloruros, contrariamente a la de Elsener y Tritthart que no mencionan este efecto. Otro dato interesante es la importancia de la variación durante la EEC de los cloruros combinados, cuya evolución puede explicar que los índices de corrosión, que apenas se habían reducido durante el tratamiento, decrecieran un 50 % a los dos meses de haber finalizado, aunque permanecen por encima del límite propuesto para las condiciones de pasivación del acero, mientras que los potenciales de corrosión medidos a los 30 días de tratamiento están en el ámbito de pasivación según la norma ASTM 89 950. Sin embargo, las medidas de resistencia de polarización a los dos meses de finalizar el tratamiento dan índices de corrosión significativos. Ello les lleva a proponer que, para asegurar la pasivación del acero después de la EEC no se debe utilizar sólo el potencial de corrosión o la evolución del contenido de iones Cl^- , sino que se hace necesario el empleo de la técnica de resistencia de polarización [45].

De 2006 es el trabajo que dedican miembros de este equipo, Tuomi, François y Alvarado a la comprobación de la modelización del método mediante las ecuaciones de Nernst-Planck aplicado a probetas de hormigón y de ladrillo [46].

F. Grupo de la National Taiwan Ocean University, con Yeih, Chang y Hung. Su trabajo de 2005 consiste en la constatación de la eficiencia de la EEC, y la selección de un parámetro para la medida de la EEC que tenga en cuenta la densidad de corriente, el tiempo de aplicación y los iones Cl^- remanentes junto a las armaduras, mediante la consideración del valor del pH en esta zona, el potencial de corrosión, el índice de corrosión y la resistividad. Este parámetro será mayor para elementos estructurales con mayor recubrimiento y fabricados con hormigones de relación agua-cemento menores, de modo que puedan conseguirse resultados de la misma condición, con el criterio de buscar ahorro energético y seguridad en la aplicación [47].

G. Grupo de la República Popular China, en donde colaboran diferentes instituciones y empresas privadas, como la Yantai University, el Tangshan Institute, la South China University of Technology de Guangzhou, la Wuhan University, la Chinese Ceram Soc., la Tecnológica de Dalian, el Instituto Tecnológico de Harbin y otras, representadas por una larga lista de profesores de los que podemos citar a Zhou Xingang, Cheng Li, Yu Qijun, Deng Chunlin y otros.

Sus trabajos sobre la EEC se conocen desde el inicio de la década. De 2002 son dos trabajos básicos sobre el método, como “Principios y aplicación de la extracción de cloruros del hormigón” e “Influencias de la desalinización electroquímica en el comportamiento del hormigón armado” [71 y 72]; en 2004 está fechado un trabajo sobre influencia de la desalinización electroquímica en las características microestructurales de la interfase acero-

mortero [73]; en 2005 “Extracción de cloruros de las estructuras de hormigón y sus aplicaciones” [74]; en 2006 “Investigación en la extracción electroquímica de cloruros y la microestructura de pastas desalinizadas”, en el que se compara la eficiencia del tratamiento con distintos electrolitos en el ánodo, como solución saturada de cal, una mezcla de cal saturada con 0,001 mol/l de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, y agua destilada. De los ensayos comparativos, mediante estudio microestructural de las pastas de cemento tratadas, mediante espectroscopía de rayos X (EDS) y escaneado con microscopio electrónico (SEM), se concluye que utilizando la citada mezcla de disoluciones se eliminan más cloruros del hormigón. Además, se incrementan los productos de cales hidratadas en el hormigón, que se deposita en las paredes y rellena los poros, reduciendo la porosidad del hormigón, mientras que el ratio de Ca/Si del gel C-S-H se incrementa en la interfase acero-hormigón [75].

En 2007 se publica un trabajo de la Universidad de Wuhan sobre la monitorización de la EEC mediante la medida del potencial de corrosión. Se comprueba que estos potenciales aumentan con el tiempo después del tratamiento, llegando a estar por debajo de -100 mV al mes de terminar la EEC alrededor de las barras expuestas, pero en otras zonas no centrales para llegar al mismo valor se precisan dos meses. Esta distribución heterogénea de los potenciales de corrosión puede inducir corrosiones secundarias en el acero [48].

En 2008 publican un artículo sobre la predicción de la vida útil de las estructuras de hormigón después de la EEC, estudiando el perfil de iones del hormigón. En función del perfil iónico y el coeficiente de difusión, se hace una predicción de la vida útil después del tratamiento [49].

H. El grupo de la Universidad de Tecnología de Dalian, con Guo Yu-xia y Gong Jin-xin presentan un trabajo en 2010 sobre la degradación de las fuerzas de adherencia entre las armaduras y el hormigón por acción de la EEC a muestras expuestas a ciclos hielo-deshielo, encontrando que esa fuerza de enlace decrece con el incremento de la carga eléctrica pasada en la EEC y también con el incremento de los ciclos hielo-deshielo, hasta un nivel de pérdida del 58,7% en el peor de los casos, lo que aconseja que los parámetros de la EEC se diseñen cuidadosamente sobre todo si se aplica a estructuras que sufren habitualmente ciclos de hielo-deshielo [50].

Los profesores del Instituto de Tecnología de Harbin presentan en 2011 un trabajo de laboratorio sobre cambios electroquímicos en el hormigón armado debido a la EEC. En él se aplica el tratamiento a muestras de hormigón fabricadas con distintas relaciones agua/cemento y distintos porcentajes de adición al cemento de cenizas volantes. En primer lugar constatan mayor corrosión con relaciones agua/cemento altas y mayor contenido de cenizas volantes. Aplican la EEC con una densidad de corriente de 2 A/m², con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como electrolito. Después de la EEC, los resultados no aseguran la repasivación del acero. Las medidas de las

propiedades electroquímicas las efectúan mediante el potencial de corrosión (E_{corr}), el índice de corrosión (i_{corr}) y la resistividad del hormigón. Aunque la resistividad del recubrimiento del hormigón se incrementa considerablemente, el estado de corrosión se agrava después de la EEC según la evolución de los E_{corr} e i_{corr} , seguramente debido a la corrosión alcalina por acumulación de iones K^+ y Na^+ en la interfase acero-hormigón. El estudio de la microestructura también detecta manchas marrón oscuro de productos de corrosión en la superficie del acero. Los autores concluyen que aunque la EEC es capaz de eliminar gran cantidad de cloruros del hormigón contaminado, no asegura la repasivación de las armaduras [51].

I. Equipo del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Alicante, con sus profesores Pedro Garcés, Miguel A. Climent y otros. En el año 2005 publican un novedoso trabajo sobre la influencia que la disposición de las barras del armado tiene en la eficiencia de la EEC. Se contaba en ese momento con los estudios anteriores realizados por la Queen's University, de orden más genérico, y con esta investigación se trató de profundizar en el tema estudiando la EEC aplicada a elementos que representaban la disposición real de las armaduras en elementos estructurales como soportes, losas, vigas y zapatas. Las conclusiones fueron que, con carácter general, se pudo extraer del orden de un 50 % de los cloruros; que la eficiencia depende de la disposición de las barras del armado, siendo mejor para distribuciones más uniformes, y que es posible reducir los cloruros entre dos capas de armaduras. En cuanto a la repasivación, se observa que largo tiempo después de aplicar la EEC el índice de corrosión se reduce pero no alcanza el umbral de despasivación. Los potenciales (-350 mV) y el índice de corrosión son altos incluso después de la EEC, seguramente porque el equilibrio interno acero-hormigón requiere un cierto tiempo [52].

Este mismo equipo en 2006 publica otro trabajo de estructura similar al anterior, pero con objetivos diferentes. En este caso se trataba de averiguar la influencia sobre la eficiencia del método del punto de toma de muestras, de la densidad de corriente y de la introducción de paradas en el tratamiento. Se actuó con probetas de dos tipos de hormigón de distinta porosidad y doble capa de armaduras, y la EEC se realizó con agua destilada como electrolito embalsada en la superficie de la pieza, componiendo el ánodo con malla de titanio-rutenio, y densidades de corriente de 1,2 y 5 A/m², para un total de carga eléctrica pasada de 1, 2, 5 y 10 millones de culombios por metro cuadrado. Las conclusiones fueron:

- La eficiencia de la EEC es mayor en puntos cercanos a las armaduras, y menor en zonas alejadas de éstas.
- La eficiencia es independiente de la densidad de corriente aplicada, siempre que la carga eléctrica pasada sea la misma.
- Las paradas mejoran la eficiencia, más en hormigones menos porosos.

- La reducción de cloruros está en el entorno del 50%, y se confirma el principio establecido en el anterior trabajo de que es posible extraer cloruros entre dos capas de armaduras

[53].

Otro trabajo de estos autores de este mismo año estudia la eficiencia de la EEC utilizando diferentes formas de constituir el ánodo. Se obtiene la misma eficiencia con el electrolito líquido contenido en la superficie del elemento a tratar que con un sistema sándwich con dos capas de polipropileno empapadas del electrolito [54].

Los mismos investigadores publican en 2010 el resultado de una investigación sobre el uso de una pasta conductora cementicia como ánodo en el tratamiento de EEC. Este trabajo tiene como antecedentes otros en los que se utilizan recubrimientos de pastas conductoras para procesos de protección catódica por corrientes impresas.

La pasta, compuesta con 1/3 de cemento, 1/3 de polvo de grafito y 1/3 de agua, se aplicó con dos espesores, 20 mm y 7 mm. La conclusión es que el ánodo así compuesto es viable, ya que consigue una eficiencia similar a la obtenida con el ánodo convencional de titanio-rutenio (Ti-RuO₂). En cuanto al espesor del recubrimiento, con 20 mm un alto porcentaje de Cl⁻ (más del 61 % del inicialmente presente) queda acumulado en este ánodo, con lo que podría retornar por difusión después del tratamiento contaminando de nuevo al hormigón y reactivando la corrosión del acero. Sin embargo, con 7 mm de espesor la retención sólo fue del 6%. Esta es la línea de espesores correcta, puesto que la eficiencia del tratamiento no tuvo variaciones con el cambio de espesores. Se aprecia un cierto deterioro en esta capa anódica durante la EEC, debido a la acidificación producida por las reacciones electrolíticas anódicas, aunque el daño no afectó al funcionamiento del sistema. Queda para posteriores investigaciones profundizar en el estudio de estos posibles daños [55].

J. Grupo de la Universidad Politécnica de Madrid, con Miranda, González y Cobo. En 2006 publican un trabajo de revisión de los que llaman métodos electroquímicos de rehabilitación del hormigón armado, en los que incluyen la realcalización y la EEC, concluyendo en que son métodos eficientes para retrasar el inicio de la corrosión si se emplean de modo preventivo, porque opinan que la repasivación no está asegurada si los niveles de corrosión son altos cuando se inician los tratamientos (56).

Este colectivo presenta en 2007 un trabajo sobre ventajas y limitaciones de la EEC que viene a ser una actualización del anterior, consecuencia de estudios mediante difracción de rayos X y micrografías, calculando curvas de polarización antes y después del tratamiento, para ratificarse en sus opiniones de que el método es inadecuado cuando la corrosión está en un grado avanzado, que no se asegura la repasivación y que la mejoría en el potencial de corrosión

después de la EEC, como depende de muchos factores, no prueba por sí misma la eficiencia del tratamiento. Por todo ello consideran la EEC un método preventivo y no de rehabilitación [57].

K. El equipo de Elsener, del Institute of Building Materials de Zurich ha seguido trabajando en aspectos relacionados con la EEC, y publica en 2007 un interesante artículo sobre interacciones durante la EEC y sus aplicaciones prácticas. Elsener declara que el método no se está aplicando bien en la práctica para conseguir la máxima eficiencia.

Su trabajo consistió en la monitorización a distintas profundidades de las probetas sometidas a la EEC. El mecanismo de extracción de cloruros comienza con los iones Cl^- libres, y tal como éstos se van extrayendo los cloruros combinados se van disolviendo para restablecer el equilibrio que se ha demostrado existe entre unos y otros. El ratio de liberación de los cloruros combinados es bajo comparado con el de los cloruros totales eliminados, y esto hace que la eficiencia del proceso de la EEC decaiga rápidamente. Sin embargo, los períodos de tiempo después de cortar la corriente permiten que el sistema restablezca el equilibrio entre cloruros libres y combinados, con lo que la eficiencia del proceso mejora. Por lo tanto, Elsener defiende que la realización de paradas durante el tratamiento, de 24 a 48 horas, mejora el rendimiento y reduce la carga eléctrica necesaria, con lo que se reducen también los efectos colaterales no deseados del método. No comparte el criterio de Tritthart de que se pueden eliminar grandes cantidades de cloruro combinado, porque para ello es necesario aplicar una densidad de corriente 10 veces superior a la habitualmente aplicada en la EEC (20 A/m^2), con lo que, según investigaciones de otros autores, puede producir alteraciones en la red de poros y en las fases cementicias. Las conclusiones de este estudio son las siguientes:

1. Se comprueba que después de desconectar la corriente el efecto del tratamiento continúa con alta eficiencia, y los períodos de parada (24-48 h.) permiten al sistema restablecer el equilibrio entre los cloruros libres y los combinados.
2. Los cloruros adsorbidos en las paredes de la red de poros se equilibran con los cloruros libres, y pueden ser evacuados por acción de la corriente.
3. Después de pasar una carga de 860 Ah/m^2 , en tres ciclos de conexión-desconexión, se han eliminado completamente los cloruros libres, y en la superficie del acero un porcentaje del 60-70 % del total de cloruros iniciales. No puede ser eliminada una cantidad residual de cloruros combinados del orden del 0,4 % sobre la masa de cemento. Pasados dos años del tratamiento, este cloruro combinado sigue sin disolverse.
4. Se constata la influencia de la geometría del armado en la eficiencia de la EEC: entre la barra y el ánodo los cloruros se eliminan más rápidamente.
5. Las diferencias de concentración de cloruros en el hormigón desaparecen con el tratamiento. La eficiencia tiene relación directa con la concentración de cloruros, o sea que la EEC funciona como un autorregulador del proceso de extracción

[58].

L. El grupo de la Banha University de El Cairo, con Abdelaziz, Abdelalim y Fawzy, presentan en 2009 un trabajo de evaluación de la eficiencia del método en el corto y el largo plazo. Encuentran que el método es un remedio temporal válido ya que reduce sensiblemente el índice de corrosión de las armaduras. Encuentran que la eficiencia es mejor con hormigones de cemento Portland ordinario que con los resistentes a los sulfatos, que la evaluación del corto plazo debe hacerse pasado un cierto período de tiempo después de concluir el tratamiento (sobre 4 semanas), y que en el largo plazo, la eficiencia mejora incrementando la carga eléctrica pasada y usando agua como electrolito en lugar de solución saturada de cal, debido a que con estos medios se reduce la redifusión de los cloruros [59].

M. El grupo de investigadores de la Universidad Tecnológica de Malasia, con Ismail Mohammad y Muhammad Bala publican en 2011 un trabajo en el que comparan los efectos de la EEC entre hormigones de cemento portland ordinario y hormigones de cementos mixtos, con cenizas volantes y escorias de alto horno, resultando una eficiencia ligeramente mayor en los primeros, en los que también se detecta un suave incremento de la porosidad, lo que no ocurre con los cementos mezclados [62].

N. El equipo del Laboratoire Central de Ponts et Chaussées de Paris, con Bouteiller, Laplaud, Malouar y otros presentan en 2006 un trabajo con las experiencias de un caso de aplicación de la EEC a una viga expuesta a agua de mar durante 40 años en la carrera de mareas. La eficiencia conseguida fue del 70% junto a las armaduras, 50% en el centro del recubrimiento y sólo del 5% en la superficie del hormigón. Los potenciales de corrosión, medidos 1,2 y 17 meses después del tratamiento indican la pasividad de las armaduras, pero esto no se confirma con los índices de corrosión. El contenido de cloruros en el primer centímetro del recubrimiento sigue reduciéndose 17 meses después de finalizar la EEC [63].

Este mismo equipo publica otro artículo aprovechando la misma experiencia anterior, y complementándola con estudios de espectroscopía de difracción de rayos X (EDX) y escaneado con microscopio electrónico (SEM). Mediante ellos se aprecia un menor contenido de sales de Friedel en el hormigón junto a las armaduras, así como un cambio en la forma de la capa de óxido [64].

O. La Universidad y el Departamento de Transportes de Iowa, con sus profesores Junyong, Hosin y Rosanne publican un artículo sobre un trabajo comparativo entre muestras preparadas en laboratorio y el tablero de una pasarela peatonal en servicio, ambas tratadas con la EEC. Se obtiene una eficiencia del 80% en el tablero de la pasarela, sin reducción de la resistencia del hormigón. Se miden los potenciales de corrosión comprobando que la EEC los sitúa por debajo

del umbral de corrosión, y se aprecia que los resultados de laboratorio siguen los realizados sobre la pasarela, aunque con eficiencias ligeramente menores. La EEC reduce la actividad de corrosión eliminando un alto porcentaje de cloruros [65].

P. Equipo de la Universidad del Estado de Montana, con Tongyan, Anh y Xianming, presentan en 2008 un trabajo sobre un nuevo método de rehabilitación electroquímica del hormigón armado que llaman “Electrical Injection of Corrosion Inhibitor (EICI)”. Se trata del procedimiento explicado anteriormente por Sánchez y Alonso, consistente en que, a la vez que se extraen los cloruros, se introduce en el hormigón un inhibidor, en este caso orgánico. Se trabaja con distintos inhibidores, varios tetrabutamonios y otros, se chequea su comportamiento (capacidad de inhibición de corrosión y coeficiente de difusión) comparado. Se prueba también un modelo bidimensional de elementos finitos para predecir la evolución de las concentraciones de los inhibidores seleccionados y el contenido de cloruros. Como conclusión se dan pautas para la aplicación de la EICI, como la densidad de corriente, el inhibidor idóneo y el tiempo de aplicación para conseguir un pH de 13-14 en la zona de armaduras [66].

De la colaboración entre este grupo y el Departamento de Transportes de California, representados por los profesores Xianming y Yahun nace una interesante revisión del estado del arte de la técnica combinada de la EEC con la inyección electroquímica de inhibidores de la corrosión (EICI), publicada en el año 2009. Concluyen en que ECE y

EICI combinados puede ser un eficiente métodos contra la corrosión por cloruros, ya que la EEC es capaz de extraer una adecuada cantidad de cloruros y la EICI proporciona una eficaz protección a las armaduras, debido a que sus coeficientes de difusión son suficientemente altos como para asegurar que los iones inhibidores alcanzan la superficie de las armaduras en un corto plazo [108].

Este último equipo firma también el artículo de 2012 sobre transporte iónico en materiales cementicios mediante la aplicación de corriente y su modelización mediante elementos finitos (FEM). Siguiendo este método se formulan ecuaciones diferenciales parcialmente no lineales para caracterizar la evolución espacial y temporal de varias especies iónicas, y se estudian aspectos de la EEC como las interacciones entre diferentes especies iónicas, cloro combinado y el papel que juegan los áridos y las fisuras. Para esta modelización se utiliza un programa de ordenador, el COMSOL Multiphysics TM, cuyas salidas muestran las diferentes densidades iónicas mediante colores, en una representación muy directa y clara. El trabajo experimental realizado para demostrar la fiabilidad de los resultados consistió en someter muestras consistentes en rebanadas de pasta de cemento y mortero con diferentes proporciones de cenizas volantes al transporte iónico promovido por la acción de corrientes. Se demostró así la eficiencia de la modelización numérica, con lo que se hace posible el uso de la llamada parametrización inversa y una simulación anticipada del transporte iónico durante la

EEC que posibilita una reducción muy significativa de trabajos de laboratorio, y se facilita la comprensión de este método aplicado a la rehabilitación de estructuras de hormigón armado.

Después de la descripción del método experimental utilizado, la publicación hace una descripción del modelo, explicando en qué consiste el cálculo anticipado y la parametrización inversa. Continúa estableciendo los coeficientes de difusión y mostrando el estudio informático de la EEC, que a su vez incluye: la distribución de especies iónicas después de la EEC; el efecto de la densidad de la corriente en la extracción de cloruros, que se mueve entre 1 y 3 A/m²; el efecto del tiempo de tratamiento; el efecto del contenido inicial de cloruros; el efecto de la posición de las armaduras, el efecto de los áridos gruesos y el efecto de las fisuras en el hormigón. Como conclusión los autores exponen el desarrollo de los modelos FEM bidimensionales y tridimensionales. Para la parametrización inversa de los coeficientes de difusión necesarios para hacer los modelos de predicciones se llevaron a cabo test de electroemigración de iones para diferentes muestras. Se presentan también los cálculos anticipados del proceso de EEC, y cómo estos dos procesos integrados responden a los modelos de parámetros obtenidos en laboratorio, con lo que es factible su uso para predecir la extracción de cloruros en distintas condiciones. La simulación ilustra también cómo a resultados de la EEC se produce una baja concentración de iones cloruros entre ánodo y cátodo, y una alta concentración detrás de las armaduras. Los efectos de otros factores también son predecibles, como el incremento en la extracción de cloruros con el aumento de la densidad de corriente y el tiempo de tratamiento, o cómo con el incremento del contenido inicial de cloruros decrece ligeramente el porcentaje de cloruros residuales. Este estudio también arroja luz sobre los rendimientos de la EEC y proporciona orientaciones para su aplicación práctica, como por ejemplo la inyección eléctrica de iones positivos inhibidores de la corrosión para tratamientos de protección, o bien la inyección de nanopartículas de puzolanas para el tratamiento anti-fisuras de hormigones envejecidos, sobre lo que versará el siguiente trabajo de estos investigadores [103].

Q. Grupo de la Universidad de Shenzhen (China), con Xu Jianzhi, Ding Zhu y Xing Feng. Presentan en 2008 un trabajo genérico sobre la EEC, en el que confirman la viabilidad del método por su eficiencia en cuanto a la eliminación de cloruros y el notable cambio en los potenciales de oxidación hacia valores más positivos en las muestras tratadas, mientras que permanecen fuertemente negativos en las muestras de control. La interfase acero-hormigón se hace más lisa después de la EEC [67].

R. El equipo del Instituto de Ciencia de la Construcción “Eduardo Torroja”, del CSIC, Madrid, con M.C. Andrade, Castellote, Martínez y otros, ya nombrado por sus trabajos durante la década anterior, continúan sus trabajos sobre métodos de monitorización de los parámetros de corrosión para aplicaciones in situ [116]. En cuanto a EEC, de su extensa serie de publicaciones

procede destacar su artículo de 2009 sobre normalización de las técnicas de reparación electroquímicas, sobre todo del control sobre la medida de la eficiencia. Estos métodos son la protección catódica, la realcalización y la EEC. En cuanto a ésta última, se plantean la necesidad de disponer de técnicas no destructivas para la medida de la eficiencia, a fin de saber cuándo se debe dar por finalizado el tratamiento y en qué medida se ha alcanzado el objetivo deseado de la repasivación de las armaduras. Se aplica el proceso experimental a hormigones de distintos tipos de cemento por su conocida diferencia en cuanto a la cantidad de cloruros combinados que produce la contaminación en cada uno. La primera conclusión es que las eficiencias en cuanto a la eliminación de cloruros es decreciente para los distintos cementos en el siguiente orden: portland ordinario, con humo de sílice, con escorias de alto horno y con cenizas volantes.

Otra significativa consideración es la de que en la EEC se deben distinguir dos situaciones para la medida de la eficiencia: en primer lugar, durante la aplicación, para decidir cuándo se debe dar por finalizado el tratamiento, y en segundo lugar después del tratamiento, para monitorizar el mantenimiento de la repasivación adquirida. Para la fase primera, de su trabajo se deduce que debido a las características microestructurales de los distintos tipos de cemento, no es suficiente el cómputo de la carga total pasada. Por lo tanto postulan un nuevo parámetro que llaman Estándar de Resistencia de Carga (ERC) medido en Q/R. Se considera un valor aceptable el umbral de los 1800 Ah/m²KΩ (kilo ohmios).

En cuanto a la segunda fase, proponen la medida de la Resistencia de Polarización (Rp) después de la aplicación, que es un fiable indicador del grado de pasivación alcanzado por el acero, y que es posible medir en diferentes lapsos de tiempo. Se mide utilizando la polarización desde -10 mV hasta +10 mV con un ratio de barrido de 10 mV/min. Rp se calcula como la relación entre incremento de potencial e incremento de intensidad, y el índice de corrosión $i_{corr} = 26 \text{ mV/Rp}$

Si el valor de i_{corr} permanece en valores por encima de 0,1 μA/cm² después de varios días o semanas, se entiende que el tratamiento no ha sido lo bastante eficiente y se debe considerar su repetición [68].

S. Equipo de ingenieros sudafricanos, Streicher, Hope, da Siva y Kruger. Publican en 2009 un trabajo de experiencia práctica de la EEC en puentes de carreteras expuestos a contaminación marina por salpicaduras y carrera de mareas en Port Elizabeth. Estos puentes de carretera fueron construidos en 1968 y en el año 2000 estaban gravemente deteriorados debido a la corrosión provocada por la intrusión de cloruros. Para los elementos con un nivel de cloruros por encima del 1% respecto de la masa de cemento, se decidió o bien demoler y reconstruir o bien aplicar la EEC cuando los deterioros del hormigón no eran excesivos. Así se aplicó la EEC a dos de los puentes, un total de 900 m². Como el hormigón contenía áridos susceptibles a reacción árido-

álcali, se empleó como electrolito hidróxido de litio, con una solución tampón de ácido bórico. Cuando el pH inicial de 14 bajaba hasta 7,5, se añadía hidróxido cálcico hasta restituir el pH 14. Se volvía a añadir hidróxido de litio para restaurar la eficiencia a las cuatro semanas de tratamiento. La corriente aplicada fue de unos 30 V, con una densidad de 1 A/m² de hormigón. Una cuestión que por fin se resolvió satisfactoriamente fue el diseño de un circuito cerrado que aislara convenientemente este agresivo electrolito. Se utilizaron dos tipos de ánodo, y sin duda funcionó mejor la malla de titanio activado que el acero, cuyos óxidos atascaban las bombas de recirculación del electrolito. Los resultados fueron positivos, pues después de 4 años de la EEC siguen sin apreciarse signos de corrosión en las zonas tratadas [69].

T. Equipo de la empresa CITec GmbH, de Dresden, Alemania, representado por Ulrich Schneck, el autor del trabajo que en 2009 explica la experiencia en la reparación de la losa inferior de la viga cajón del puente Pfaffenstein sobre el Danubio en Regensburg. Esta empresa, que se dedica a la reparación de estructuras de hormigón armado mediante métodos electroquímicos, con utilidades patentadas, realizó la rehabilitación de un total de 200 m² de esta estructura mediante EEC entre 2003 y 2007. La losa inferior de la viga cajón del puente tenía una contaminación superior al 4% sobre la masa de cemento producido por las filtraciones del sistema de drenaje de la calzada. Se trataba de una contaminación activa, pero que todavía no afectaba a la sección transversal resistente. Después de aplicada la EEC, se monitorizó la zona tratada durante más de tres años, encontrando que la actividad de corrosión inducida podía ser eliminada con seguridad, incluso existiendo alguna cantidad de cloruros residuales.

La patente de esta empresa consiste en un sistema de ánodo externo sobre la base de malla de titanio activado, modulado, desmontable y reutilizable de 60 x 60 cm., y un equipo de monitorización para todos los parámetros a controlar. El electrolito es agua potable, a la que se adiciona Ca(OH)₂ y NaOH para controlar la acidificación, y la corriente se mantiene en 40 V con densidades de 1 a 5 A/m². Para dar por terminado el tratamiento recomienda varios factores:

- Como media, el contenido máximo de cloruros en el hormigón debe ser inferior a 0,4% sobre la masa de cemento, y no debe superar el 0,8% en la zona del entorno de las armaduras.
- La carga eléctrica de la corriente, que en función del contenido inicial de cloruros debe estar entre 1000 y 2000 Ah/m² de superficie de armado.
- El potencial de corrosión, que en los sucesivos controles durante la EEC debe ir derivando hacia valores más positivos, debe llegar el entorno de 150 mV.

De los controles realizados se deducen los datos que recogen los gráficos representados a continuación, en los que se aprecia cómo en una primera fase de la EEC se reduce el contenido de cloruros en porcentaje creciente desde el exterior hasta la primera capa de armaduras. Durante la parada, el cloro residual se difunde, volviendo a situarse en cantidades similares a las

iniciales en la zona del armado, y cómo un segundo tratamiento produce la eliminación de estos cloruros residuales en un alto grado dando eficiencia máxima al procedimiento. Por lo tanto, se propone una primera aplicación de una duración del orden de las 6 semanas, una pausa del mismo plazo y un segundo tratamiento también en esos tiempos. Se reporta la aplicación concreta a la estructura citada y el éxito del tratamiento [70].

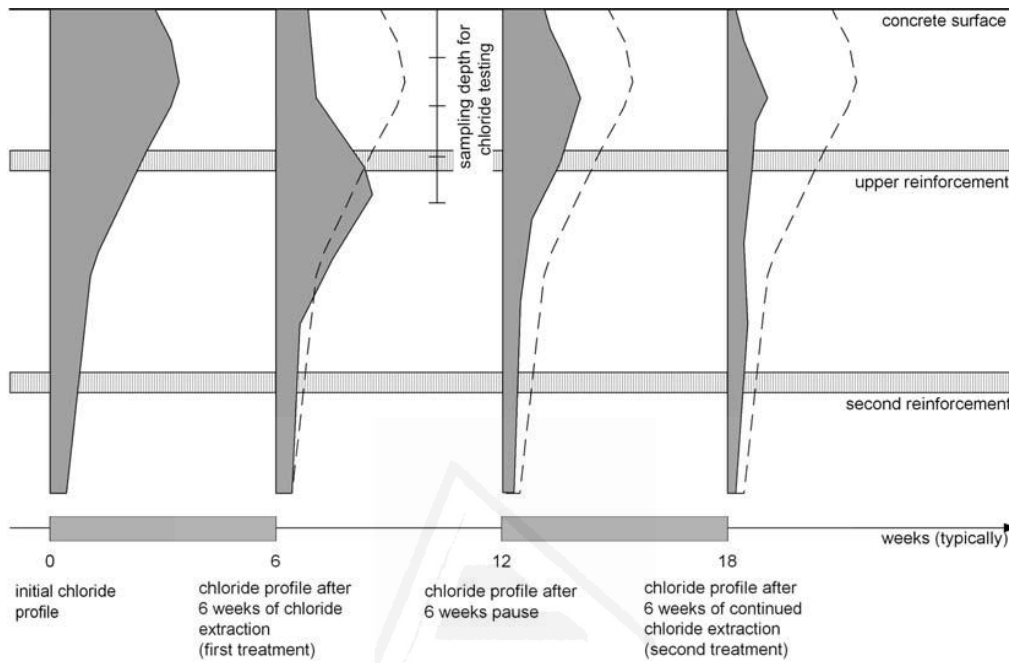


Gráfico 1.3. Contenido de Cl según profundidad y evolución con el tiempo y sucesivos tratamientos de EEC

V. Los profesores Carvajal, Vera y Corvo publican el 2012 un artículo sobre dos experiencias prácticas de PC en estructuras próximas al mar, una de ellas construida en 1949, a 600 m del mar en la costa norte de Chile, y la otra en Cuba, a 100 m de la orilla del mar. El grave deterioro de la primera hacía imposible una rehabilitación, mientras que sí fue posible en la segunda. Las alternativas serán la eliminación del hormigón y la reparación con un mortero especial, o bien la aplicación de la EEC y la incorporación posterior de ánodos de sacrificio. Exponen una importante conclusión: que el uso de áridos contaminados de cloruros y sulfatos es más peligroso que la penetración de esos dos contaminantes desde el exterior en edificios construidos en zonas costeras [104].

3.2. PROTECCIÓN CATÓDICA (PC)

De entre las técnicas de reparación electroquímica aplicables al hormigón armado afectado de corrosión, la protección catódica (PC) es la más antigua. Los principios de este fenómeno y sus

efectos, como la evolución del hidrógeno, son citados por primera vez por Alessandro Volta en 1802 [110], y el inventor oficial de la protección catódica fue Sir Humphry Davy, que fue el primero en aplicar esta técnica en 1824 [111], según recoge el profesor Pedferri [112].

Esta revisión se particulariza a la PC aplicada mediante el uso de corrientes impresas, y se inicia con revisiones del método de la segunda mitad de los 90 para terminar en los estudios más recientes.

A. Es obligado comenzar la revisión con el equipo de investigación del Politecnico di Milano encabezado por el profesor Pietro Pedferri, uno de los más significados investigadores en el campo de la corrosión del hormigón armado y pretensado. Sus publicaciones sobre esta materia, en colaboración con otros de los mejores especialistas europeos, recopilando la información acumulada en años de intensa investigación son referencias imprescindibles [100 y 101]. Como preludeo a esas transcendentales publicaciones es de destacar su trabajo publicado en 1995 sobre protección catódica y prevención catódica. De aquí procede esta discriminación, después generalmente admitida, entre estos dos tipos de tratamiento: la PC se aplica a las construcciones ya contaminadas por cloruros para controlar su grado de corrosión, y la Prevención Catódica, para tratar nuevas estructuras susceptibles de sufrir contaminación por cloruros, con el objeto de incrementar su resistencia a la corrosión y con ello, su vida útil, mediante densidades de corriente mucho menores. Se detallan las consecuencias negativas del método y el modo de controlarlas; las condiciones operativas del potencial y la corriente, los problemas relativos a la capacidad de extracción, y la posibilidad de lograr la condición de protección sin caer en el riesgo de la fragilización por acción del hidrógeno en las estructuras de hormigón pretensado. En este trabajo se incluye asimismo ejemplos de diseño, ejecución, aplicación y monitorización tanto de protección como de prevención catódicas.

El artículo comienza haciendo historia del desarrollo de la PC hasta esa fecha, que se actualiza en el artículo siguiente y por lo tanto no procede desarrollar aquí. Esta publicación es un auténtico tratado sobre el fenómeno de la corrosión del acero en el hormigón armado, comenzando por unas consideraciones generales y unas definiciones que conducen a un conocimiento claro del mecanismo de la corrosión del acero en medios alcalinos, como es el hormigón en las estructuras. Aquí se definen las condiciones de inmunidad, de actividad y de pasividad.

Pedferri parte del principio de que un metal no puede sufrir corrosión mientras que el potencial del metal en el electrolito que está en contacto con su superficie (E) sea menor que el potencial de equilibrio del proceso de oxidación (E_{eq}), dado por la ley de Nernst. Es lo que se llama “condición de inmunidad”. También explica el llamado “comportamiento activo” y el más complejo “comportamiento activo-pasivo”, que explica la formación de la capa de óxidos

pasivantes sobre la superficie de las armaduras, hasta su deterioro por la corrosión. Sigue con la evolución del hidrógeno en el proceso, y conceptos fundamentales como son el potencial de corrosión, el gradiente de potencial, la resistencia de reacción y el índice de corrosión. Explica los efectos beneficiosos, primarios y secundarios inducidos por la PC y a qué son debidos; los efectos negativos que se deben evitar, como la degradación del hormigón, la pérdida de adherencia acero-hormigón y la fragilización por hidrógeno; los criterios de prevención y protección catódicas, explicando cómo se inicia y cómo se propaga la corrosión, todo ello con ayuda de unas gráficas muy clarificadoras y que ya son un clásico en la didáctica de la corrosión de las armaduras. De hecho, un resumen de estos trabajos es recogido en la última norma UNE-EN ISO 12696 de octubre de 2012 en su Anexo A, sobre “Principios de protección catódica y su aplicación al acero en hormigón” [109].

El artículo continúa con la explicación de la evolución de los parámetros fundamentales, como el potencial y la densidad de la corriente durante los procesos de PC, la acción en profundidad de la PC, los sistemas de ánodos y su funcionamiento, y los métodos y criterios de monitorización, para terminar con un ejemplo práctico de la aplicación a una estructura (el tablero de un puente) de un proceso de PC y un segundo ejemplo de prevención catódica a otra estructura, en tablero de un puente postensado por dovelas.

En resumen, se trata de una publicación imprescindible para el conocimiento del mecanismo de la protección y prevención catódica de estructuras de hormigón armado y pretensado mediante corrientes impresas [102].

Junto con L.Bertolini y F.Bolzoni, Pietro Pedferri también publica en 1998 un trabajo de revisión del método de PC hasta ese momento. Se trata de nuevo de los principios y aplicaciones tanto de la protección como de la prevención catódica, basados tanto en ensayos de laboratorio como en experiencias de campo, como las recientes aplicaciones de la PC a hormigones carbonatados. Se plantean el voltaje y la intensidad de la corriente a aplicar, el poder de penetración y las condiciones de protección que evitan el riesgo de fragilización del acero en estructuras pretensadas. Se presentan ejemplos de trabajos de prevención y protección catódica.

El trabajo comienza con una breve historia de la aplicación de la PC. Las primeras aplicaciones, a estructuras gravemente contaminadas por cloruros datan de finales de los 50. En 1973 en EE.UU. se empieza a aplicar la técnica a tableros de puentes contaminados por sales de deshielo. Pronto se implantaron medios adecuados, como ánodos, recubrimientos, electrodos de referencia, etc., así como criterios de diseño y protecciones específicas. En los 1980, el desarrollo de nuevos sistemas de ánodos basados primero en materiales conductores poliméricos, y después en metales activados con óxidos como el titanio y pinturas con contenido

de carbono permitió la aplicación a otros elementos como vigas, pilas, construcciones marinas, plantas industriales y garajes. La PC se aplicó también a nuevas estructuras expuestas a cloruros para prevenir la corrosión. Es la llamada “prevención catódica”, que puede ser aplicada a estructuras pretensadas sin riesgo de fragilización del acero tensionado de los tendones. Refieren también la aplicación reciente de esta técnica combinada con reparaciones convencionales de estructuras contaminadas de Cl^- para impedir el inicio de picaduras en las zonas reparadas, utilizando ánodos de sacrificio embebidos en la periferia de los parches de reparación. La PC también se ha mostrado efectiva en la repasivación del acero en hormigones carbonatados, a lo que se llama “realcalización continua”. En aquel momento la PC se había aplicado a más de 600.000 m^2 de estructuras de hormigón armado corroído en EE.UU.; se había instalado en más de 500 puentes en Europa, sobre todo en el Reino Unido, Noruega e Italia; en Asia, Corea y Japón, y en Australia. También se había aplicado a 150.000 m^2 de estructuras de hormigón pretensado [78].

La publicación de este mismo equipo de 2003 trata sobre la eficiencia de los ánodos formados por morteros cementicios conductores, en la PC para el acero de las armaduras del hormigón. Estudiaron el comportamiento de estas capas haciendo el papel de ánodo en el proceso de la PC. Se trata de morteros de cemento con la adición de fibras de carbono recubiertas de níquel. Los ensayos se llevaron a cabo mediante probetas de hormigón con dos capas de armaduras simulando vigas, a las que se les proyectó en una de sus superficies el citado mortero, dejando embebidas bandas de malla de titanio activado como ánodos primarios, paralelas y a una distancia de 1 a 2 m. Se esperaba que la reacción anódica se produjera en la superficie de las fibras y así se distribuyera por toda la superficie de la pieza. Para evaluar los resultados se monitorizaron el potencial del acero y del ánodo, y el voltaje de la corriente. Se midieron regularmente la caída de potencial cada 4 horas, así como la distribución de la corriente y el potencial. Se hicieron test de polarización galvanostática sobre el material del ánodo sumergido en solución saturada de hidróxido cálcico. Las experiencias confirmaron que estos ánodos son apropiados para aplicar la PC a estructuras de hormigón armado. Los recubrimientos estudiados tuvieron un buen comportamiento para una densidad de corriente aplicada del orden de los 20 mA/m^2 durante 2 años. Sin embargo, con densidades de 50 mA/m^2 , la matriz cementicia del ánodo se destruye en las cercanías del ánodo primario debido a la acidificación derivada de la reacción anódica sólo después de entre 1 y 2 meses de tratamiento. De modo que se recomienda el uso de una densidad máxima de corriente de 10-15 mA/m^2 , y que los ánodos primarios estén a una distancia de 1 m. Cuando se realiza un parche de reparación en la zona del ánodo primario, no se garantiza una buena distribución de la corriente incluso para densidades de 10-20 mA/m^2 [85].

En el año 2006, los profesores Lazzari y Pedferri publican un libro de lectura obligada para obtener una visión global actualizada sobre la PC: “Cathodic Protection” [117].

El profesor Bertolini encabeza asimismo el equipo que presenta, en 2008, un trabajo sobre sistemas de modelización de elementos finitos (FEM) para representar la protección catódica de estructuras de hormigón. De este trabajo se concluye que los métodos existentes de diseño de sistemas de protección catódica, basados en la experiencia, pueden verse mejorados utilizando modelos numéricos para las distribuciones de la corriente y la polarización, haciendo que sean más eficientes y económicos al poder definir de antemano sus aspectos críticos. Así, presentan simulaciones numéricas para el diseño de sistemas de PC para protecciones de daños localizados en puentes, como son las juntas de estanqueidad. Se obtienen de este modo representaciones de la distribución de los potenciales y la carga eléctrica tanto en la masa del hormigón como en la interfase acero-hormigón [90].

Ya en 2011, el mismo profesor Bertolini, junto con Elena Radaelli, publica la segunda parte de un trabajo de revisión de las técnicas de reparación en hormigones carbonatados. La primera parte trataba sobre la realcalización, y esta segunda sobre la protección catódica. Parten del principio de que en la eficiencia de la PC influyen varios factores, como son la composición del hormigón, las condiciones de exposición y la precorrosión del acero de las armaduras. Aunque esta técnica se ideó para proteger el acero de la corrosión en hormigones contaminados por cloruros, también es aplicable a hormigones carbonatados, mejorando las reparaciones convencionales. Se llevaron a cabo aplicaciones de PC a probetas de seis diferentes tipos de hormigón, sometidos a carbonatación acelerada. La densidad de corriente aplicada fue de 10 mA/m² de superficie de acero, precedida de un arranque con 100 mA/m² durante 3 semanas [99].

B. El equipo del Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Aston, Birmingham, con C.L. Page, presenta un trabajo de principios y aplicación del método a la Conferencia Internacional “Repair on Concrete Structures” celebrada en 1997 en Svolvaer, Noruega. En él se afirma que la PC mediante corrientes impresas de muy baja densidad se ha consolidado como un eficaz método tanto de prevención del inicio de la corrosión en nuevas estructuras (prevención catódica) como de restricción de la corrosión restaurando el carácter pasivante de los recubrimientos de hormigón contaminados por cloruros, gracias a los avances tanto en los sistemas de ánodos superficiales como en los métodos de monitorización, así como por el mayor conocimiento de cómo minimizar los riesgos de los efectos colaterales adversos.

Se trata de reducir la tendencia del acero a corroerse en medios como el agua de mar o las aguas subterráneas, mediante la polarización del acero hacia un potencial más negativo que -850 mV (escala Cu/CuSO₄). Esto está próximo al límite del dominio de inmunidad del diagrama de

Pourbaix del Fe. El objetivo de la PC no es alcanzar la condición de inmunidad, sino simplemente reducir la susceptibilidad del metal a desarrollar picaduras de óxido en presencia de iones cloruro.

Presentan como referencia del estudio una de las famosas gráficas de Pedeferrí et al., en la que se determinan los dominios de susceptibilidad a las picaduras del acero en función del potencial de corrosión y del contenido de cloruros, dominios que se denominan “Picaduras”, “Pasividad imperfecta”, “Picaduras inestables” y “Descarga de hidrógeno”, en dirección de arriba abajo en el eje Y. Al aplicar la PC a una estructura sometida por cierto tiempo a corrosión por intrusión de cloruros, se pretende que la polarización del acero le lleve al dominio de “Picaduras inestables”. Así se conseguirá una completa repasivación. Incluso si la polarización requerida para esto no se alcanzase, el sólo hecho de reducir el potencial a posiciones de “Pasividad imperfecta” reducirá considerablemente el grado de propagación de las picaduras existentes y prevendrá la aparición de otras nuevas. Una polarización excesiva no es deseable puesto que puede reducir la capa pasivante y producir otros efectos perjudiciales debido a la excesiva descarga de hidrógeno.

Por otra parte, si se aplica la PC a una nueva estructura como medio para prevenir el inicio de la corrosión (prevención catódica), sólo se requiere una polarización muy leve para mantener el acero en un potencial en el que las picaduras no pueden iniciarse. Este potencial debe permanecer por debajo del límite superior del dominio “Pasividad imperfecta” del gráfico citado tal como va progresando la penetración de cloruros.

En cuanto a los gradientes de concentración en la red de poros del hormigón, existe la tendencia de que en las proximidades del acero que constituye el cátodo aumentan los iones OH^- , Na^+ y K^+ , y disminuyen los Cl^- y el O_2 . Consecuentemente, la zona del ánodo de la PC se va acidificando y enriqueciéndose de iones Cl^- . Estos cambios en la superficie del acero reducen el riesgo de corrosión. Incluso después de cortar la corriente de la PC, la protección se mantiene por un tiempo hasta que estos cambios en los gradientes de concentración se disipan por difusión, lo que haría viable la aplicación intermitente de la PC en ciertas situaciones, o bien la combinación con las técnicas de realcalización o extracción electroquímica de cloruros, aplicando altas densidades de corriente durante períodos de días o semanas para conseguir una protección más persistente.

Refiriéndose a las aplicaciones, para estructuras expuestas a la intemperie se requiere un diseño de sistemas de ánodos que cumpla las siguientes condiciones:

- a) Que se pueda aplicar a las superficies del hormigón sea cual sea su orientación y forma, para asegurar la distribución homogénea de la corriente.

b) Que sea factible en cuanto a peso, coste y durabilidad en un campo amplio de exposición a condiciones ambientales.

Los sistemas de ánodos referidos por la especificación técnica del CEN en 1996, prEN 12696-1, [77], actualizada en 2001 y en 2012 (en vigor) [109] son los siguientes:

- a) Recubrimientos orgánicos conductores, aplicados como pintura
- b) Recubrimientos metálicos térmicamente proyectados
- c) Sistemas anódicos de titanio activado, en forma de malla colocada en la superficie de la estructura, o bien embebida en una capa cementicia.
- d) Otros como cerámicos de titanio, de cemento conductor o galvánicos embebidos.

Las capas orgánicas conductoras conteniendo grafito disperso en recubrimientos elásticos se han aplicado con éxito tanto en ensayos como en puentes de autopistas, parkings y edificios. Su vida útil puede oscilar de 5 a 15 años con densidades de corriente de más de 20 mA/m², pero no soporta condiciones continuas de humedad o abrasión, porque sufre degradación en forma de desprendimientos, ampollas y descamaciones debido a la acidificación y la oxidación anódicas. No obstante, es relativamente sencillo volver a aplicarlo, y se suele recubrir de pintura para mejorar la apariencia, proteger de los rayos UV y limitar el incremento de temperatura de la estructura.

El galvanizado puede dar problemas de adherencia si el espesor excede de 0,2 mm, y el consumo por oxidación del ánodo de zinc para densidades de corriente de 20 mA/m² está en menos de 6 años. Se puede volver a aplicar como en el caso de los recubrimientos orgánicos conductores, y para condiciones cálidas y de agua de mar tiene bastante éxito como ánodo de sacrificio.

Los electrodos de titanio activado se suelen montar recubriendo la estructura con la malla extendida, sujeta con elementos no metálicos y cubierta con una capa cementicia de suficientemente baja resistividad. Estos ánodos de titanio activado han demostrado su capacidad de operar con altas densidades de corriente durante largo tiempo, aunque se pueden producir ataques ácidos al material cementicio circundante.

A propósito de los sistemas de monitorización para demostrar la efectividad del método, la misma normativa citada de la CEN marca los siguientes criterios, de los que se debe cumplir uno de ellos para considerar las armaduras en condición de pasivación:

- a) El potencial de corrosión del acero en el corte de corriente debe ser más negativo que -720mV respecto a un electrodo de Ag/AgCl/0,5 M KCl
- b) Una pérdida de potencial como máximo a las 24 horas después de la apertura del circuito, de al menos 100 mV sobre el medido al cortar la corriente.

c) Una pérdida de potencial mantenida en un período más largo de tiempo que 24 h. de al menos 150 mV sobre el del corte de la corriente, para lo que deben emplearse electrodos estables durante el período de medida.

La intención es asegurar que el potencial del acero se desplaza al dominio de “picaduras inestables” o al menos, que disminuya su grado de corrosión. Se han producido en esta época avances en la instrumentación para recoger automáticamente gran cantidad de datos, en las aplicaciones a puentes en Suecia y en Escocia.

El informe continúa refiriendo datos en cuanto a los efectos colaterales no deseados de la PC, como son la fragilización del acero causada por el hidrógeno, la degradación de la adherencia acero-hormigón y las posibles reacciones árido-álcali, que en general no son graves siempre que el potencial se mantenga en los límites señalados por la norma europea del CEN, y su distribución se realice de forma homogénea.

A continuación trata sobre las últimas novedades de la PC en aquellos años. Empieza por referirse al uso de la “prevención catódica”, como medio para incrementar la resistencia a la corrosión de nuevas estructuras expuestas a posible contaminación por intrusión de cloruros. Dado que sólo se requieren densidades del orden de 1 a 2 mA/m², se consigue obviar el riesgo de fragilización del acero. Este método está siendo aplicado en Italia en viaductos de hormigón pretensado desde 1990.

Continúa con las recientes propuestas de aplicación de PC intermitente para situaciones de carrera de mareas, en casos en que se puede contemplar el uso de energía fotovoltaica. También se está valorando la posibilidad de utilizar el método mediante ánodos de sacrificio en tableros de puentes en EE.UU. A las ventajas en términos de coste y simplicidad se oponen las limitaciones de los ánodos de sacrificio por los bajos potenciales de trabajo que proporcionan, que reducen considerablemente su poder de penetración en hormigones de alta resistencia y pueden hacer ineficaz el método sobre todo si el grado de corrosión del acero es alto. Una posible alternativa es la aplicación de ánodos de sacrificio combinados con las reparaciones convencionales de parcheado. Para evitar que después de la reparación, con limpieza del metal y reposición con un mortero alcalino, reaparezca la corrosión por la acción de las áreas circundantes, es conveniente el uso de ánodos de sacrificio embebidos en las áreas reparadas. Esto puede resolverse mediante morteros con zinc conteniendo LiOH, con pH > 14. La alta alcalinidad permite al zinc realizar su actividad como ánodo de sacrificio en buenas condiciones, y la presencia de Li previene los posibles problemas de reacción árido-álcali.

Finalmente, resume su trabajo resaltando el avance que en las décadas de los 80 y 90 ha experimentado la aplicación de la PC, que la ha convertido en una tecnología generalmente aceptada para enfrentar los riesgos de corrosión por intrusión de cloruros en estructuras de

hormigón armado y pretensado, y recomienda la redacción de normas que aseguren la correcta aplicación y monitorización de la PC con carácter general [76].

C. Grupo del Instituto de Físico-Química de Viena, con Pruckner, Theiner, Eri et al.

En 1996 publican su trabajo sobre la aplicación de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para monitorizar in-situ la eficiencia de la protección catódica. Los autores parten del principio de la reconocida importancia de caracterizar la efectividad de la PC, en cuanto a la remoción de los iones contaminantes y a la restitución de la capa pasivante sobre la superficie de las armaduras. Constatan que hasta la fecha estas mediciones se han basado en la evolución en el tiempo de la diferencia de potencial entre las armaduras y los electrodos de referencia después de cortar la corriente, y explican que el criterio elegido por la NACE (National Association of Corrosion Engineers) está basado en valores empíricos. En definitiva, ellos proponen un sistema de monitorización mediante técnicas de espectroscopía de impedancia, puesto que descubrieron una fuerte dependencia entre los valores de la resistencia de transferencia de carga eléctrica (R_{ct}) de la reacción de corrosión y la carga catódica consumida durante el proceso de PC. Los resultados de polarización lineal y de las medidas del potencial de corrosión son muy comparables con los datos de impedancia. En sus conclusiones confirman que, en efecto, se obtiene información relativa al grado de corrosión de las armaduras mediante el uso de la EIS con dos frecuencias para el cálculo en ohmios del R_{ct} . En los aceros activos (en estado de corrosión), ésta se incrementa con la carga utilizada durante la aplicación de la PC, mientras que no experimenta cambios en los aceros pasivados. Las medidas de R_{ct} en las áreas pasivadas pueden servir de referencia. El incremento de la R_{ct} se puede explicar por la salida de los iones Cl^- de la superficie del acero y por el aumento de alcalinidad producido por la reacción catódica (reducción del oxígeno).

Las técnicas de medición mediante EIS desarrolladas en este trabajo permiten la caracterización de un gran número de áreas en fase de corrosión de modo rápido y eficiente, y puede utilizarse con éxito para establecer un sistema rápido y automático de medición, con la posibilidad de implantar una monitorización on-line [79].

D. El equipo del Imperial College de Londres, citado anteriormente, también se ha dedicado a la investigación en protección catódica. Hassanein, Glass y Buenfeld publican en 1999 un trabajo sobre los efectos de la protección catódica intermitente en las concentraciones de iones cloruro e hidroxilo en el hormigón armado. Trabajaron sobre probetas de pasta de cemento y de hormigón, contaminadas con agua marina. El paso de corriente da como resultado una significativa reducción en la relación Cl^-/OH^- de la solución de poros en las cercanías del cátodo. Esto hace que el pH se mantenga en valores altos con un efecto similar a la presencia de $Ca(OH)_2$ precipitado. Encuentran diferencias notables entre el comportamiento de las muestras

de pasta de cemento y las de hormigón. En esta últimas se comprueba que los efectos de protección inducidos son mayores para la misma carga aplicada. También constatan un incremento beneficioso de la resistividad al incrementar la duración del tratamiento, debido en parte a la generación de gas en el cátodo y a la precipitación de depósitos en la superficie del hormigón [80].

Un trabajo posterior, de 2002, trata sobre la distribución de la corriente en los sistemas de protección catódica en hormigón armado, con la intención de modelizarla, para facilitar el diseño de los sistemas de PC. En un sistema típico de hormigón armado, la distribución de la corriente es función de ciertas condiciones del acero, como son su grado de corrosión y de polarización, de la resistividad del hormigón y de la geometría del armado (espacio entre barras, diámetro, espesor del recubrimiento y capas de armaduras). Los modelos matemáticos desarrollados indican que distribuciones de corriente más uniformes consiguen ratios de corrosión más bajos. En las situaciones típicas, la superficie de una barra de acero de cara al ánodo puede recibir un 50% más de corriente que su cara opuesta. Como la protección catódica se ha demostrado eficaz en estos casos, a la hora de tomar decisiones en cuanto al diseño hay que considerar que los efectos de la distribución de la corriente son leves. También encuentran que cuando hay más de una capa de armaduras, la distribución de la corriente es menos homogénea, por lo que puede ser que el ánodo de superficie no sea suficiente y haya que utilizar ánodos especiales para mejorar la distribución de la corriente. El incremento de la resistividad del hormigón con una densidad de corriente constante incrementa la caída de potencial y mejora el entorno del acero promoviendo su pasivación [81].

E. Grupo de la Universidad de Florida Atlantic, Dpt. Ocean Engineering, con el profesor Hartt al frente. De sus extensos estudios relativos a la corrosión, sobre el tema tratado destaca la publicación de 2002 sobre evaluación analítica de sistemas de PC con ánodos galvánicos para el acero en el hormigón.

Parte del hecho de que no existen en aquel momento métodos de caracterización analítica que interrelacionen la influencia relativa entre los distintos sistemas y los parámetros de corrosión. Particularmente el comportamiento electroquímico del ánodo según sus características suele controlar la eficiencia de la PC. A partir de ello describe un procedimiento que permite caracterizar cuantitativamente, por una parte la polarización catódica de las armaduras de acero, y por otra las prestaciones de los ánodos galvánicos proyectados y la vida útil del sistema de PC. Se demuestra la utilidad del método mediante ensayos de laboratorio y trabajos de campo [82].

F. Equipo de la Universidad Técnica de Gdansk, Polonia, con los profesores Darowicki, Orlikovski, Cebulski y Krakowiak. Presentan en 2003 un trabajo sobre revestimientos conductores como ánodos en la PC. Se trata de exponer las mediciones electroquímicas

realizadas sobre recubrimientos conductores basados en mezclas de productos carbonosos en capas de matriz polimérica. Se han chequeado sus parámetros mediante mediciones de impedancia, y la conclusión es que pueden utilizarse en PC.

Después de una interesante revisión histórica de la aplicación de la PC a estructuras de hormigón, refieren la utilización en la práctica de generadores de energía solar y ánodos de titanio con óxidos activados. De esta técnica resaltan su inconveniente de la mala distribución de la corriente debido sobre todo a la limitación superficial de este tipo de ánodos, además del elevado coste de instalación. Abogan por resolver estos problemas mediante la realización de recubrimientos conductores, y buscan el contenido óptimo de componente conductor sobre la base epoxi de la capa, mediante mediciones eléctricas y electroquímicas. En concreto, trabajan con un ámbito de contenido de grafito entre el 25% y el 60% en peso sobre la resina epoxi. El recubrimiento se aplica mediante pintura en cuatro capas de 300 micras en total. Se mide su resistencia mediante impedancia con el sistema de dos electrodos, usando electrodo de mercurio. También a largo plazo se mide la polarización galvanostática de la capa con una densidad de corriente de 200 mA/m². Los resultados indican que el contenido óptimo de grafito en la capa protectora está entre el 40% y el 45%, ámbito en el que se consiguen bajos potenciales y a la vez características mecánicas y de durabilidad aceptables. No obstante se precisa un mayor estudio del envejecimiento de estas capas y del posible descascarillado de la capa por los gases liberados en el proceso electroquímico [83].

Siguiendo esta línea de investigación los mismos autores publican en 2004 otro trabajo sobre parámetros electroquímicos de la PC con este tipo de ánodos. Se trata de una actualización del trabajo anterior, ratificando sus conclusiones en cuanto al contenido óptimo de grafito en la mezcla de la capa conductora. Sobre los inconvenientes para altos contenidos en grafito, como la alta porosidad que puede reducir la vida útil del recubrimiento, manifiestan en primer lugar la facilidad para reponer la capa en caso necesario, así como variando los componentes del recubrimiento. En este sentido apuntan los mejores resultados eléctricos y electroquímicos obtenidos por una parte, con la modificación del grafito con óxidos activos del grupo del platino, y por otra con compuestos conductores con base etileno-propileno. También plantean la posibilidad de utilizar recubrimientos multicapa, con una interna conductora y otra externa no conductora, lo que produce mejores condiciones que con altos contenidos en grafito. Sigue pendiente un estudio sobre el envejecimiento de estas capas [86].

G. Grupo de la Universidad Tecnológica de Delft, con Koleva, Wit y van Breugel. En 2007 firman un trabajo sobre sus investigaciones en corrosión y protección catódica del hormigón armado, dividida en dos publicaciones. En la primera explican su estudio del comportamiento de las armaduras en condiciones de corrosión y la protección catódica mediante espectroscopía de impedancia (EIS), comparadas con una referencia en condiciones de no oxidación. También

emplearon el método de resistencia de polarización (PR) y la polarización potencio-dinámica (PDP), monitorizaron la resistencia eléctrica, y de este modo compararon los parámetros obtenidos, sobre todo la resistencia de polarización y las propiedades eléctricas obtenidas por los distintos métodos. Encontraron que la EIS es aplicable con facilidad para evaluar el comportamiento electroquímico de la superficie del acero, tanto en condiciones de corrosión o pasivación, como durante la protección catódica. No obstante, la interpretación de los parámetros medidos no es sencilla, y está relacionada con los productos depositados sobre la superficie del acero en las diversas situaciones. Recomiendan tener en cuenta la cristalización, morfología y composición de estos depósitos para evaluar el comportamiento electroquímico de la superficie del acero, como la forma de proporcionar resistencia de polarización, y para ello utilizaron el microscopio electrónico (SEM) y el análisis de la energía de dispersión con rayos X [87].

En la segunda parte, estudian la naturaleza y las propiedades de las capas en la superficie del acero. Parten de un acero en condiciones de corrosión, y le aplican la PC, tanto en modo convencional como en modo pulsar. Las capas superficiales se estudian mediante difracción de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y análisis de energía dispersiva. Para la visualización de la morfología y la distribución de los distintos productos se utilizó el SEM. Encontraron que la superficie del acero estaba recubierta de una heterogénea formación de productos situados en capas. Una capa interior, similar a Fe_2O_3 , y otra externa compuesta por oxi-hidróxidos de hierro y oxi-hidroxi-cloruros de hierro. En las muestras corroídas esta capa está compuesta por una mezcla de óxidos y oxi-hidroxi-cloruros de hierro de apariencia áspera. En las muestras protegidas estos productos son más compactos. Concluyen en que la protección catódica reduce la salinidad alrededor de las barras de acero y la capa interna, sobre todo de Fe_2O_3 permanece más uniforme, mientras que la exterior se muestra menos cristalizada. Estas favorables transformaciones fueron más evidentes con la PC pulsar, con lo que es evidente su mayor capacidad de extraer los cloruros y su menor afección a la microestructura del hormigón [88].

Los mismos autores con Z. Guo publican en 2009 un nuevo trabajo sobre la aplicación en modo pulsar de la corriente impresa para la protección catódica al hormigón armado. Ya hablan de una nueva técnica alternativa a la protección catódica clásica mediante corrientes impresas, a la que llaman protección catódica pulsar (PCp). Para demostrar su eficacia realizan un análisis comparativo en condiciones diferentes: referencia sin corrosión, corrosión y condiciones de PC convencional, con monitorización de largo plazo de los parámetros electroquímicos para el acero de la armadura con tiempo de corrosión y de protección. Los resultados de los experimentos se dan para la duración total, de 460 días, en comparación también con tiempos menores. La protección se aplicó con la corrosión ya iniciada, utilizando un medio corrosivo del

5% de NaCl, en diferentes intervalos de tiempo (60 y 150 días). En ambos regímenes se utilizaron densidades de corriente de 5 y 20 mA/m² de superficie de acero. La PCp se aplicó mediante corriente en bloque de forma pulsar (onda cuadrada), con ciclo de trabajo entre 12,5-50 % y frecuencias entre 500 Hz-1kHz. Para las mismas condiciones y largos períodos de aplicación, la PCp muestra ser tan eficiente como la PC convencional en cuanto al comportamiento electroquímico del acero de las armaduras. Además, la técnica PCp demuestra alcanzar antes la llamada “pasividad de potencial de circuito abierto (OPC)” a consecuencia de un incremento en el transporte iónico (remoción de cloruros) y a una más favorable química del cemento (incremento de la alcalinidad en el entorno de las armaduras) [93].

Se reseña aquí también su nueva publicación de 2009 a modo de actualización de su trabajo antes mencionado de 2007 sobre los beneficios de la PC en la superficie de la interfase acero-hormigón, mediante técnicas de caracterización de las distintas capas de productos que se forman en esa interfase. Para ello utilizan la difracción y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XRD y XPS), el escaneado con microscopio electrónico (SEM) y la energía dispersiva de rayos X (EDX). El análisis de la naturaleza de las capas de productos formadas con la PC, ahora claramente identificadas, explica los ya reconocidos efectos secundarios positivos de la PC en el hormigón armado. También se comprueba que mediante la variante pulsar (PCp), las capas formadas (mayoritariamente Fe₂O₃ + Fe₃O₄) son más compactas y homogéneas [94].

En su trabajo de 2010 estudian la microestructura de la masa de hormigón y de la interfase acero-pasta de cemento en el hormigón armado, para evaluar cómo evolucionan parámetros estructurales como la porosidad, la distribución del tamaño de poros y la permeabilidad, tanto con la PC convencional como con la técnica pulsar. Con la aplicación de la PC convencional, los resultados indican claramente las desfavorables modificaciones de la estructura del material por efecto de la corriente impresa, ya que se provoca una densificación de la masa de hormigón (reducción de la porosidad y del tamaño del poro). Con la PC convencional se produce un alto nivel de heterogeneidad estructural, mientras que con la PCp no se observan efectos o bien son mínimos. Por lo tanto, los parámetros estructurales registrados y la apariencia de la interfase acero-pasta de cemento indican la reducción de los efectos colaterales indeseados tanto en la microestructura de la masa de hormigón como en la citada interfase utilizando la PCp. Esto hace esperar que mediante el uso de esta técnica se minimicen significativamente los riesgos de degradación de la fuerza de adherencia acero-hormigón que acompaña normalmente las aplicaciones de la PC convencional [95].

H. De nuevo el equipo del Instituto de Ciencia de la Construcción “Eduardo Torroja”, del CSIC, Madrid, con Andrade y Martínez aparecen como autores de trabajos ahora sobre PC. En 2007 publican un trabajo sobre el control del método sin necesidad de desconectar la corriente.

Hasta el momento, la monitorización de la eficiencia de la PC se basa en la medida del potencial de polarización de las armaduras. El equipo presenta la técnica que han desarrollado, consistente en la medida del grado de pasivación de las barras de acero, mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando un confinamiento modulado de la corriente aplicada. Es lo que llaman técnica de verificación de la pasivación (TVP). Los resultados no son cuantitativos, pero sí informan cumplidamente sobre la pasivación de las armaduras bajo protección y de su resistencia a la corrosión. Esta nueva técnica se ha evaluado en laboratorio para las dos variantes de la PC, tanto con ánodos de sacrificio como con corrientes impresas. Comparando los resultados obtenidos mediante esta técnica con los que ofrecen los métodos convencionales de polarización, se observa su coincidencia. La nueva técnica propuesta tiene las ventajas de ser más rápida y de que puede realizarse sin necesidad de interrumpir el paso de la corriente de la PC [89].

También conviene referir su trabajo de 2008 [68] sobre control de la eficiencia de las técnicas electroquímicas de reparación, ya expuesto en el apartado de EEC, porque también tratan sobre la PC, refundiendo y actualizando su trabajo sobre la monitorización del procedimiento mediante espectroscopía de impedancia, presentando para ello un nuevo parámetro que llaman “Estándar de Resistencia de Carga (SRC)”

I. El mismo grupo citado anteriormente por sus trabajos en EEC, el del Departamento de Transportes de California y la Universidad del Estado de Montana, con Xianming y Yahun, firman en 2009 un trabajo de revisión en el que reflejan los recientes desarrollos de las tecnologías de PC para protección del hormigón armado, tanto mediante corrientes impresas (ICCP), como con ánodos de sacrificio (SACP), materiales para ánodos, métodos de predicción de la vida de servicio de los ánodos y control de la eficiencia de la PC, técnicas de monitorización, instalaciones y reposiciones de ánodos de zinc proyectado en caliente y otros descubrimientos en tecnología de PC. Además, refieren los programas informáticos de modelización matemática, y la clasificación de las condiciones límite necesarias para sistematizar y poder hacer predicciones sobre los rendimientos de la PC bajo distintas condiciones externas [91].

J. El equipo del Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM) de Berlín, con Elchler, Isecke y Bähler publican en 2009 su trabajo sobre la repasivación del acero al carbono en hormigones con cloruros como consecuencia de la polarización catódica. Parten de la base de que se hace necesario clarificar cuestiones relativas a la repasivación del acero lograda por el efecto de la PC. Según la literatura reciente, parece ser que la repasivación tiene lugar cierto tiempo después de la polarización. Se trata con este trabajo de aclarar en qué medida se produce la repasivación, y si la mejoría del potencial del circuito abierto (OCP) es un

indicador suficiente para caracterizar esta repasivación. Para ello se determinó el grado de corrosión de cinco probetas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Después de fijar el estado de corrosión por la evaluación de la resistencia de carga transferida y la resistencia a la polarización, las muestras se sometieron a polarización catódica. Se registraron los datos de impedancia antes, durante y después de la polarización, que se evaluaron con un circuito equivalente adecuado, con especial atención a la resistencia de carga transferida y al impacto de la difusión sobre el comportamiento de corrosión y polarización. Los resultados indican que la reducción de los óxidos y la difusión del oxígeno durante la polarización catódica tienen un fuerte impacto sobre el comportamiento del sistema y que los efectos de la repasivación se producen después de cortar la corriente de la polarización y durante la despolarización.

Tiene especial interés la propuesta de dos circuitos equivalentes para determinar el estado de corrosión inicial. El primero es aplicable tanto a los sistemas activos como a los pasivos y contiene una constante de tiempo. El segundo tiene dos constantes de tiempo, de las que una representa la carga anódica transferida y la otra la inhibición del proceso de corrosión por la difusión de los distintos óxidos.

El estudio concluye en que la pasivación no ocurre durante la polarización catódica, sino que es más probable que las alteraciones químicas y electroquímicas inducidas por la polarización establezca las bases para que se desarrolle un proceso lento pero progresivo de repasivación, después de cortar la corriente de polarización. Los pequeños campos eléctricos aplicados inducen la migración de cloruros así como alteraciones en la relación entre las concentraciones de iones OH^-/Cl^- , lo que es esencial para estimar el mantenimiento de los efectos protectores inducidos por la PC [92].

K. El equipo de la Universidad de Wuhan, China, con Jing Xu y Wo Yao publican en 2010 un estudio sobre la utilización de un mortero conductor como ánodo para la PC de hormigones armados. El material de adición utilizado es fibra de carbono. Con ello consiguen un mortero más resistente y dúctil, además de contar con las propiedades eléctricas conocidas. El comportamiento a la polarización eléctrica se registra en muestras inmersas en soluciones acuosas saturadas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en presencia y en ausencia de un 3% de NaCl. Se calcularon los parámetros electroquímicos del mortero conductor mediante medidas de impedancia. Del estudio se demuestra la viabilidad del uso de este mortero como ánodo en la PC, con un contenido óptimo de fibra de carbono en el entorno del 0,5-0,7 % en volumen [96].

Durante el año siguiente (2011), los mismos autores publican una revisión del trabajo anterior, sobre estudios electroquímicos para valorar las prestaciones de estos recubrimientos conductores en la PC del hormigón armado. A este sistema de ánodo compuesto por un recubrimiento de mortero de cemento enriquecido con fibra de carbono se le realizan test de

polarización anódica acelerada y medidas de impedancia. Estos registros confirman la competencia de este material como ánodo en la PC, en proporción de fibra en el volumen de mortero por encima pero muy próximo al umbral de percolación [98].

L. El grupo de la institución TNO (Organización Holandesa para la Investigación en Aplicaciones Científicas), compuesto por el profesor Polder, de la Technical University of Delft, con Peelen, Stoop y Neeft, presentan en 2011 su trabajo sobre los efectos beneficiosos en fase inicial de la PC en estructuras de hormigón. Su propuesta consiste en utilizar modelos numéricos para el diseño de las actuaciones en PC, en concreto para la distribución y polarización de la corriente. Previamente se presentan los principios de los cálculos numéricos para el diseño de la PC. Los resultados fueron satisfactorios, excepto en cuanto a la densidad de la corriente para sistemas en corrosión activa, lo que se supone debido a la pérdida de los efectos beneficiosos del flujo de corriente de la PC. Uno de estos efectos beneficiosos es el incremento del pH en la superficie del acero debido a la reducción del oxígeno. Con el incremento del pH el grado de corrosión decrece, así como la demanda de corriente. Se estableció un modelo sencillo para este proceso transitorio, sugiriendo que tales efectos deberían darse en una escala de tiempos de horas o días. Este modelo fue validado mediante la realización de un ensayo de campo en una parte de un puente. Los resultados obtenidos de ese ensayo “in situ” confirmaron la modelización propuesta [97].

3.3. RECUBRIMIENTOS CONDUCTORES COMO ÁNODOS

En este apartado se clasifican los trabajos especialmente dedicados a la utilización de morteros, pinturas, capas en general constituidas en la superficie del hormigón para formar parte del ánodo en tratamientos electroquímicos como la EEC y la PC. Se referirán aquellos trabajos de relevancia no incluidos ya en los capítulos anteriores.

A. Los ingenieros australianos Solomon, Bird y Phang, pertenecientes a empresas privadas de esa misma nacionalidad, publican en 1993 un artículo sobre una solución económica para la composición de ánodos para PC en elementos verticales de estructuras. Aunque no se trata realmente de un recubrimiento, se recoge en este apartado por su interés como solución parcial. Se trata de unas bandas conductoras que se combinan con la malla convencional de titanio activado, a lo que llaman sistema CAT, lo que debe ser una patente. Se espera que tenga una larga vida útil para las bajas densidades de corriente utilizadas en la PC, mucho mayores que las de los recubrimientos cementicios, que suelen ser el punto flaco del método convencional. Se presenta la experiencia de dos ensayos en puentes de carreteras en Victoria y Queensland, en los que se aplicó de este modo la PC desde la zona de carrera de mareas hacia arriba, explicando que se monitorizan para obtener regularmente datos durante los próximos años [105].

B. Los científicos chinos D.H. Hong, W.G. Fan, D.K. Luo et al. publican en 1993 un trabajo sobre sus experiencias de aplicación de la PC mediante corrientes impresas a estructuras de hormigón armado, desarrollando dos alternativas para el diseño del ánodo: una de ellas de recubrimiento de morteros conductores, objeto de una patente denominada AS, y una segunda solución compuesta por una malla de plástico conductor en base al ion cianuro (CN-1). Para la composición del ánodo se utilizaron dos soluciones mixtas: la primera consistente en un ánodo rectilíneo tipo CN-1 embebido en el mortero conductor AS, y la segunda en la malla de plástico conductor del tipo CN-1 embebida en un mortero de cemento. Estos ánodos, que se aplican sencillamente mediante técnicas de recubrimientos del hormigón, como el enlucido o enfoscado y son relativamente baratos, se pusieron a prueba mediante la aplicación de PC a la superficie superior de estructuras mediante corrientes impresas durante 3 años, con buenos resultados en ambos casos [106].

C. El equipo de la Universidad del Estado de New York, en Buffalo, con Xuli Fu y D.D.L. Chung, presentan en 1995 un interesante trabajo sobre el empleo de morteros reforzados con fibras de carbono como material de contacto para la PC.

Encontraron que una pequeña adición de fibras de carbono al nuevo mortero que se aplica sobre la superficie del antiguo mortero a tratar mediante PC, para servir de ánodo en el tratamiento, reduce tanto la resistividad del contacto como la resistividad volumétrica del nuevo mortero. Su investigación parte del planteamiento de los seis requisitos que debe satisfacer el material que, mediante recubrimiento superficial del hormigón a tratar, va a servir de contacto eléctrico para la PC:

1. Baja resistencia eléctrica volumétrica
2. Baja resistencia eléctrica y buena adherencia entre el material de contacto eléctrico y la superficie del hormigón a tratar
3. Resistencia al desgaste, durabilidad
4. Resistencia a la oxidación
5. Dilatación térmica similar a la del hormigón
6. Bajo coste de materiales y empleo.

Estas seis condiciones no son suficientemente cumplidas en métodos de recubrimiento como el zinc termo-proyectado: pobre durabilidad, tendencia a la oxidación, muy superior dilatación térmica que el hormigón, agravado por el proceso térmico de su pulverización sobre la superficie a tratar. Tampoco cumplen otros tratamientos aplicados en frío, como los morteros de carbón-epoxi: tienen poca durabilidad, un coeficiente de dilatación muy alto y altos costes de materiales. Los polímeros en su gran mayoría no son buenos conductores eléctricos, por lo que

producirán en general recubrimientos de alta resistividad de contacto entre ellos y la superficie del hormigón.

Los morteros conductores cumplen las seis condiciones. Su mayor inconveniente, la mala adhesividad entre mortero y hormigón debido a la retracción por curado del mortero de recubrimiento, se resuelve con la adición de fibras cortas de carbono al mortero, puesto que reduce la retracción. Además, la adición de estas fibras reduce la resistividad volumétrica, incrementa la resistencia a flexión y la tenacidad del mortero.

Para la buena dispersión de las fibras de carbono utilizaron aditivos como el látex, la metilcelulosa y/o el humo de sílice. Las fibras eran de 5mm, el látex se incorporó en un 20% en peso de cemento, con un antiespumante (0,5% en peso de látex). Se adicionó un plastificante en cantidad de 1,5% en peso de cemento. La relación agua/cemento fue del 0,23, y el contenido en fibras de carbono del 0%, 0,5% y del 1%. Arena de sílice y cemento Portland I, en relación 1/1.

Este mortero se demostró muy eficiente, sobre todo con el contenido mayor de fibra de carbono y la presencia de látex [107]



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CAP. 3 Y GENERALES

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CAP. 3 Y GENERALES

1. D.R.Lankard, J.E. Slater, W.A. Hedden y D.E.Niesz. "Neutralization of Chloride in Concrete". Report No. FHWA-RD-76-60, 1975, 1-143.
2. J.E. Slater, D.R. Lankard y P.L. Moreland. "Electrochemical Removal of Chlorides from Concrete Bridge Decks". Transportation Research Record No. 604, 1976, 6-15.
3. G.L. Morrison, Y.P. Virmani et al, "Chloride Removal and Monomer Impregnation of Bridge Deck Concrete by Electro-Osmosis", report No. FHWA-RD-74-1, 1976, 1-41.
4. G. Grimaldi, y J.C. Languhard, "Expérimentation d'une methode électrochimique d'extraction des chlorures du béton", Bulletin liaison n° 143 Laboratoire de Ponts et Chaussées. 1986. Réf.3062.
5. J. Tritthart. "Electrochemical Chloride Removal: An Overview and Scientific Aspects". The American Ceramic Society. Pp. 401-441. ISBN 1-57498-027-0. 1998.
6. Vennesland, Oystein, Opsahl Ole A. U.S. & U.K. Patente 4832803 "Removal of Chlorides from Concrete" May 1989/Sept 2007
7. J.Bennet, T.J. Schue, K.C. Clear, D.L. Lankard, W.H. Hartt y W.J. Swiat. "Protection of Concrete Bridge Components: Laboratory Studies". Report n° SHRP-S-657, p. 201. Strategic Highway Research Program, Washington, D.C. 1993.
8. J.Bennet, K.F. Fong y T.J. Schue. "Electrochemical Chloride Removal and Protection of Concrete Bridge Components: Field Trials". Report n° SHRP-S-3, p. 149. Strategic Highway Research Program, Washington, D.C. 1993
9. J.Bennet, y T.J. Schue. "Chloride Removal Implementation Guide": Field Trials". Report n° SHRP-S-669, p. 45. Strategic Highway Research Program, Washington, D.C. 1993
10. T.M. Balasubramanian, S. Srinivasan et al. "Removal of chloride from concrete using an electrochemical technique". Bulletin of Electrochemistry 6 (1) 1990.
11. J.Bennet, y T.J. Schue. "Evaluation of NORCURE Process for Electrochemical Chloride Removal from Steel-Reinforced Concrete Bridge Components". Report n° SHRP-C-620, p. 31. Strategic Highway Research Program, Washington, D.C. 1993
12. I.L. H. Hansson y C.M. Hansson. "Electrochemical Extraction of Chlorides from Concrete. Part I – A Qualitative Model of the Process". Cement and Concrete Research. Vol. 23, pp. 1141-1152. 0008-8846/93. 1993
13. N.M. Ihekwaba, B.B. Hope y C.M. Hansson. "Structural shape effect on rehabilitation of vertical concrete structures by ECE technique" Cement and Concrete Research, Vol 26, No. 1, pp. 165-175, 0008-8846/96. 1996.
14. B.B. Hope, N.M. Ihekwaba y C.M. Hansson. "Influence of Multiple Rebar Mats on Electrochemical Removal of Chloride from concrete". Materials Science Forum Vols 192-194, pp. 993-890. 1995.

15. N.M. Ihekweba, B.B. Hope y C.M. Hansson. "Pull-out and bond degradation of steel rebars in ECE concrete". Cement and Concrete Research, Vol 26, No. 2, pp. 267-282, 0008-8846/96. 1996.
16. N.M. Ihekweba, B.B. Hope y C.M. Hansson. "Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete". Cement and Concrete Research. Vol 26 No 7 pp. 1095-1107. 0008-8846/96. 1996.
17. N.M. Ihekweba, B.B. Hope. "Mechanical properties of anodic and cathodic regions of ECE treated concrete". Cement and Concrete Research Vol 26 No 5 pp 771-780. 0008-8846/96. 1996.
18. N.M. Ihekweba, B.B. Hope. "Hydrogen Uptake and Steel Properties Due to Electrochemical Chloride Extraction from Reinforced Concrete". Electrochemical Methods in Corrosion Research VI, pp 29-44, 1998.
19. T.D. Marcotte, C.M. Hansson B.B. y Hope. "The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part I: Electrochemical measurements. Cement and Concrete Research. Vol. 29, pp. 1555-1560. 0008-8846/99. 1999.
20. T.D. Marcotte, C.M. Hansson B.B. y Hope. "The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel-reinforced mortar. Part II: Microstructural characterization". Cement and Concrete Research. Vol. 29, pp. 151561-1568. 0008-8846/99/S. 1999.
21. J. Tritthart, K. Pettersson y B. Sorensen. "Electrochemical removal of chloride from hardened cement paste". Cement and Concrete Research. Vol. 23, pp. 1095-1104. 0008-8846/93. 1993.
22. J. Tritthart. "Changes in the Composition of Pore Solution and Solids During Electrochemical Chloride Removal in Contaminated Concrete". Proceedings. Second CANMET/ACI International Symposium Las Vegas, Nevada. USA. 1995.
23. J. Tritthart, "Electrochemical chloride removal. A case study and laboratory tests". The Royal Society of Chemistry. ISBN 0-85404-731-X. SCI 1996.
24. J. Tritthart. "Ion transport in cement paste during electrochemical chloride removal" Advances in Cement Research. Vol. 11, No 4, pp. 149-160. 0951-7197. 1999.
25. J. Mietz. "Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures. A State of the Art Report". European Federation of Corrosion by the Institute of Materials. Book No 709. ISBN 1-86125-082-7. 1998.
26. B. Elsener, M. Molina y H. Böhm. "The Electrochemical Removal of Chlorides from Reinforced Concrete". Corrosion Science. Vol 35. No 5-8, pp. 1563-1570. 0010-938X/93. 1993
27. W.K. Green, S.B. Lyon y J.D. Scantlebury. "Electrochemical changes in chloride-contaminated reinforced concrete following cathodic polarization". Corrosion Science, Vol. 35, Nos 5-8, pp. 1627-1631. 0010-938X/93. 1993.

28. N.R. Buenfeld y J.P. Broomfield. "Effect of chloride removal on rebar bond strength & concrete properties". Vol 2. Ed. R.N. Swamy. Sheffield Ac. Press. 1994.
29. A.M. Hassanein, G.K. Glass y N.R. Buenfeld. "A mathematical model for electrochemical removal of chloride from concrete structures". NACE International. Corrosion Vol 54, No. 4. 0010-9312/98/000073.
30. R.B. Polder, R. Walker, C. L. Page. "Electrochemical chloride removal tests of concrete cores from a coastal structure". Paper for the International Conference on Corrosion and Corrosion Protection of Steel in Concrete. University of Sheffield. July 1994.
31. L. Bertolini, S.W. Yu y C.L. Page. "Effects of electrochemical chloride extraction on chemical and mechanical properties of hydrated cement paste". Advances in Cement Research. Vol. 8, No. 31. 1995.
32. C. Andrade, J.M. Díez, A. Alemán y C. Alonso. "Mathematical modeling of electrochemical chloride extraction from concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 25. No. 4, pp. 727-740. 0008-8846/95. 1995.
33. M. Castellote, C. Andrade y C. Alonso. "Electrochemical chloride extraction: influence of testing conditions and mathematical modeling" Advances in Cement Research. Vol. 11, No. 2, Apr., 63-80. 1999.
34. M. Castellote, C. Andrade y C. Alonso. "Electrochemical removal of chlorides. Modeling of the extraction, resulting profiles and determination of the efficient time of treatment". Cement and Concrete Research. Vol. 30, pp. 615-621. 2000.
35. Q. Sa'id-Shawqi, C. Arya y P.R. Vassie. "Numerical modeling of electrochemical chloride removal from concrete". Cement and Concrete Research. Vol. 28. No. 3, pp. 391-400. 1998.
36. L. Li y C.L. Page. "Finite element modeling of chloride removal from concrete by an electrochemical method". Corrosion Science. Vol. 42. 12. Pp. 2145-2165. DOI 10.1016/S0010-938X(00)00044-5. 2000.
37. Y. Wang, L. Li y C.L. Page. "A two dimensional model of electrochemical chloride removal from concrete". Computational Materials Science. Vol. 20, 2, pp. 196-212. DOI 10.1016/S0927-0256(00)00177-4. 2001.
38. M. Siegwart, J.F. Lyness, B.J. McFarland. "Application of inhibitors to reduce the hydrogen uptake of steel during electrochemical chloride extraction". Corrosion. Vol. 58, 3, pp. 257-266. 2002.
39. M. Siegwart, J.F. Lyness, B.J. McFarland. "Change of pore size in concrete due to electrochemical chloride extraction and possible implications for the migration of ions". Cement and Concrete Research 33 pp 1211-1221. DOI 10.1016/S0008-8846(03)00047-4. 2003.

40. M. Siegwart. "Influence of electrochemical chloride extraction on the performance of prestressed concrete under dynamic loading conditions". *Journal of Materials in Civil Engineering*. Vol. 18, 6, pp. 800-812. DOI. 10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:6(800). 2006.
41. M. Chauvin, C. Shield, C. French y W. Smyrl. "Evaluation of electrochemical chloride extraction (ECE) and fiber reinforced polymer (FRP) wrap technology". Minnesota Department of Transportation. Final Report MN/RIC-2000-24. June 2000.
42. M. Anderson, I. Ray y C. An. "A study on the Applicability of ECE Technique on Chloride Contaminated Concrete Retrofitted with FRP Strips". *Advances in FRP composites in Civil Engineering*, pp. 712-717. 2010.
43. J.C. Orellan, G. Escadeillas y G. Arligie. "Electrochemical chloride extraction: efficiency and side effects". *Cement and Concrete research*. Vol. 34, pp. 227-234. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.
44. G. Fajardo, G. Escadeillas y G. Arligie. "Electrochemical chloride extraction (ECE) from steel-reinforced concrete specimens contaminated by artificial sea water". *Corrosion Science*. 48, pp. 110-125. DOI 10.1016/j.corsci.2004.11.015. 2004.
45. J.C. Orellan, G. Escadeillas y G. Arligie. "Electrochemical chloride extraction: Influence of C3A of the cement on treatment efficiency". *Cement and Concrete Research* 36, pp. 1939-1946. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.03.030. 2006.
46. A. Toumi, R. François y O. Alvarado. "Experimental and numerical study of electrochemical chloride removal from brick and concrete specimens". *Cement and Concrete Research* 37, pp. 54-62. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.09.012. 2006.
47. W. Yeih, J.J. Chang y C.C. Hung. "Selecting an adequate procedure for the electrochemical chloride removal". *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 562-570. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.12.008. 2005.
48. W. Xinxiang, Y. Qijun, D. Chunlin et. al. "Change of electrochemical property of reinforced concrete after electrochemical chloride extraction". *Science Edition*. Vol. 22, 4, pp. 764-769. DOI: 10.1007/s11595-006-4764-9. 2007.
49. Z. Xin-gang, C. Zhao-yuan y L. Bin. "Life prediction of concrete structures after electrochemical chloride extraction". *Proceedings of the 3rd International Conference on the Concrete Future*, pp. 551-556. 2008.
50. G. Yu-xia y G. Jin-xin. "Degradation of bond between steel bar and freeze-thaw concrete after electrochemical chloride extraction". *Journal of Central South University of Technology*. Vol. 17, 2, pp 388-393. DOI: 10.1007/s11771-010-0057-8. 2010.
51. G. Xiaojian, Y. Yingzi y D. Hongwei. "Electrochemical changes of pre-corroded steel reinforced concrete due to electrochemical chloride extraction". *International Journal of Electrochemical Science*. Vol. 6, 6, pp. 1797-1809. 2011.

52. P. Garcés, M.J. Sánchez de Rojas y M.A. Climent. "Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to reinforced concrete structures". *Corrosion Science*. Vol. 48, pp. 531-545. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.02.010. 2005.
53. M.J. Sánchez, P. Garcés y M.A. Climent. "Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: variables affecting treatment efficiency". *Materiales de Construcción*. Vol. 56, 284, pp. 17-26. ISSN: 0465-2746. 2006.
54. M.A. Climent, M.J. Sánchez de Rojas, G. de Vera et al. "Effect of type of anodic arrangements on efficiency of electrochemical chloride removal from concrete". *ACI Materials Journal*. Vol. 103, 4, pp. 243-250. 2006.
55. A. Pérez, M.A. Climent y P. Garcés. "Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode". *Corrosion Science*. Vol. 52, pp. 1576-1581. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.01.016. 2010.
56. J.M. Miranda, J.A. González, A. Cobo et al. "Several questions about electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures". *Corrosion Science*. Vol. 48, 8, pp. 2172-2188. DOI: 10.106/j.corsci.2005.08.014. 2006.
57. J.M. Miranda, A. Cobo, E. Otero y J.A. González. "Limitations and advantages of electrochemical chloride removal in corroded reinforced concrete structures". *Cement and Concrete Research*. Vol. 37, pp 596-603. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.01.005. 2007.
58. B. Elsener y U. Angst. "Mechanism of electrochemical chloride removal". *Corrosion Science*. Vol. 49, pp. 4504-4522. DOI: 10.106/j.corsci.2007.05.019. 2007.
59. G.E. Abdelaziz, A.M.K. Abdelalim y Y.A. Fawzy. "Evaluation of the short and long-term efficiencies of electrochemical chloride extraction". *Cement and Concrete Research*. Vol.39, pp. 727-732. DOI: 10.106/j.cemconres.2009.05.015. 2009.
60. M. Sánchez y C. Alonso. "Accelerated transport of corrosion inhibitors as complementary methodology for electrochemical chlorides extraction method". *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II*, pp. 289-290. 2009.
61. M. Sánchez y C. Alonso. "Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite". *Construction and Building Materials*. Vol. 25, pp873-878. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.099. 2010.
62. I. Mohammad y M. Bala. "Electrochemical chloride extraction effects on blended cements". *Advances in Cement Research*. Vol. 23, 5, pp. 241-248. DOI: 10.1680/adcr.2011.23.5.241. 2011.
63. V. Bouteiller, A. Laplaud, A. Maloular et al. "Electrochemical chloride extraction of a beam polluted by chlorides after 40 years in the sea". *Journal de Physique IV*. Vol. 136, pp. 331-340. DOI: 10.1051/jp4.2006.136033. 2006.

64. V. Bouteiller y T. Yun Yun. "Electrochemical chloride extraction of a beam polluted by chlorides after 40 years in the sea". Advances in concrete structural durability, proceedings of icdcs2008, Vols 1 and 2, pp.1278-1284. ISBN: 978-7-308-06391-3. 2008.
65. K. Junyong, L.Hosin, E. Rosanne et al. "Electrochemical chloride extraction method to control and mitigate corrosion in rebar embedded in concrete". Transportation Research Record. Issue 1991, pp. 78-858. DOI: 10.3141/1991-10. 2007.
66. P. Tongyan, N.T. Anh y S. Xianming. "Assessment of electrical injection of inhibitor for corrosion protection of reinforced concrete". Transportation Research Record. Issue 2044, pp. 51-60. DOI: 10.3141/2044-06. 2008.
67. X. Jianzhi, D. Zhu y X. Feng. "Effects of electrochemical chloride extraction on the steel reinforced concrete". Advances in Concrete Structural Durability, Proceedings of ICDS2008, Vol. 1 y 2, pp. 1143-1147. 2008.
68. C. Andrade, I. Martínez, M. Castellote y P. García de Viedma. "Efficiency control of electrochemical repair techniques". Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II – Alexander et al (eds). ISBN 978-0-415-46850-3. 2009.
69. P.E. Streicher, G.E. Hope, V.A. da Siva y E.J. Kruger."The application of electrochemical chloride extraction to reinforced concrete bridge members". Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II _ Alexander el al (eds). ISBN 978-0-415-46850-3. 2009.
70. U. Schneck. "Non-destructive electrochemical chloride extraction on the Danube bridge Pfaffesntein: Long-term experiences about a structure and traffic-keeping technology". Beton – und Stahbetonbau. Vol. 104, 3, pp. 145-153. DOI: 10.1002/best.200900661. 2009.
71. Z. Xingang, Z. Changjun et al. "Principle and application of chloride extraction from concrete". Industrial Construction. 2002-02. 2002.
72. Z. Ya-xian, Z. Xi-chang et al. L. Sen-li, Z. Ya-xian et al. "Influences of Electrochemical desalination on the behavior of reinforced concrete". Port & Waterway Engineering. 2002-05. 2002.
73. L. Sen-li, Z. Ya-xian et al. "Effects of electrochemical desalination on microstructural characteristics of steel-mortar interface". The Ocean Engineering. 2004-02. 2004.
74. Z. Xin-gang, Z. Rui-feng et al."On chloride extraction from concrete structures and its applications". Engineering Mechanics. 2005-S1. 25005.
75. C. Li; Y. Qijun; D. Chunlin et al. "Investigation on electrochemical chloride extraction and the microstructure of desalinated pastes". Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete and CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development, Vols 1 and 2 Pages: 541-545. 2006.
76. C.L. Page, International Conference "Repair on Concrete Structures", Svolveaer, Noruega. Norwegian Public Roads Administration, Nordland. 1997.

77. European Draft Standard, CEN, prEN 12696-1, "Cathodic Protection of steel in concrete – Part 1: Atmosferically exposed concrete".1996.
78. L.Bertolini, F. Bolzoni, P.Pedefferri, L.Lazzari y T. Pastore. "Cathodic protection and cathodic prevention in concrete principles and applications". Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 28 -12. Pp. 1321-1331. DOI: 10.1023/A: 1003404428827. 1998.
79. F. Pruckner, J. Theiner, J. Eri et al. "IN-situ monitoring of the efficiency of the cathodic protection of reinforced concrete by electrochemical impedance spectroscopy". Electrochimica acta. Vol. 41 – 7-8, pp. 1233-1238. DOI: 10.1016/0013-4686(95)00475-0. 1996.
80. A.M. Hassanein, G.K. Glass y N.R. Buenfeld. "Effect of intermittent cathodic protection on chloride and hydroxyl concentration profiles in reinforced concrete". British Corrosion Journal. Vol. 34, 4, pp. 254-261. DOI: 10.1179/000705999101500932. 1999.
81. A.M. Hassanein, G.K. Glass y N.R. Buenfeld. "Protection current distribution in reinforced concrete cathodic protection systems". Cement &Concrete Composites. Vol. 24, 1, pp. 159-167. Article number: PII S0958-9465(01)00036-1 DOI: 10.1016/S0958-9465(01)00036-1. 2002.
82. H.A. Harrt. "Analytical evaluation of galvanic anode cathodic protection systems for steel in concrete". Corrosion. Vol. 58 – 6, pp. 513-518. 2002.
83. K. Darowicki, J. Orlikovski, S. Cebulski y S. Krakowiak. "Conducting coating as anodes in cathodic protection". Progress in organic coating. Vol 46, pp.191-196. DOI: 10.1016/S0300-9440(03)0003-1. 2003.
84. R. Brousseau, M. Arnott, B. Baldock. "Corrosion, prevention and control". 43. Pp 119. 1996.
85. L.Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, P. Pedefferri. "Effectiveness of a conductive cementitious mortar anode for cathodic protection of steel in concrete". Cement and Concrete Research. Vol. 34, pp. 681-694. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.018. 2003.
86. J. Orlikovski, S. Cebulski, K. Darowicki. "Electrochemical investigations of conductive coatings applied as anodes in cathodic protection of reinforced concrete". Cement & Concrete Composites. Vo. 26, pp. 721-728. DOI: 10.1016/S0958-9465(03)00105-7. 2004.
87. D.A. Koleva, J.H.W. deWit y K. van Breugel. "Investigation of corrosion and cathodic protection in reinforced concrete I. Application of electrochemical techniques". Journal of Electrochemical Society. Vol. 154 – 4, pp. P52-P61. DOI: 10.1149/1.2436609. 2007.
88. D.A. Koleva, J.H.W. deWit y K. van Breugel. "Investigation of corrosion and cathodic protection in reinforced concrete II. Properties of steel surface layers". Journal of Electrochemical Society. Vol. 154 – 5, pp. C261-C271. DOI: 10.1149/1.215313. 2007.
89. I. Martínez, C. Andrade y I. Lasa. "Control of cathodic protection in bridges without disconnecting protection current passivity verification technique (PVT).Corrosion Engineering Science and Technology. Vol. 42 – 3, pp. 215-223. DOI: 10.1179/174327807X214914. 2007.

90. L. Bertolini, F. Lollini, E. Radaeli et al. "FEM-Models of cathodic systems for concrete structures". *Life-Cycle Civil Engineering*. Pp 119-124. DOI: 10.1201/9780203885307.ch12. 2008.
91. Liu Yahun y Shi Xianming. "Cathodic protection technologies for reinforced concrete: introduction and recent developments". *Reviews in Chemical Engineering*. Vol. 25 – 5-6, pp. 339-388. DOI: 10.1515/REVCE.2009.25.5-6.339. 2009.
92. T. Elchler, B. Isecke y R. Bäßler. "Investigations on the re-passivation of carbon steel in chloride containing concrete in consequence of cathodic polarisation". *Materials and Corrosion*, Vol 60. No.2. DOI: 10.1002/maco.200805142. 2009.
93. D.A. Koleva, Z. Guo, K. van Breugel y J.H.W. deWit. "Conventional and pulse cathodic protection of reinforced concrete: Electrochemical behavior of the steel reinforcement after corrosion and protection". *Materials and Corrosion*. Vol 60 – 5, pp. 344-354. DOI: 10.1002/maco.200805150. 2009.
94. D.A. Koleva, Z. Guo, K. van Breugel y J.H.W. deWit. "The beneficial secondary effects of conventional and pulse cathodic protection for reinforced concrete, evidenced by X-ray and microscopic analysis of the steel surface and the steel/cement paste interface". *Materials and Corrosion*. Vol 60 – 9, pp. 704-715. DOI: 10.1002/maco.20085155. 2009.
95. D.A. Koleva, Z. Guo, K. van Breugel y J.H.W. deWit. "Microstructural properties of the bulk matrix and the steel/cement paste interface in reinforced concrete, maintained in conditions of corrosion and cathodic protection". *Materials and Corrosion*. Vol 61 – 7, pp. 561-567. DOI: 10.1002/maco.20095423. 2010.
96. Jing Xu y Wu Yao. "Conductive mortar as anode material for cathodic protection of steel in concrete". *Journal of Wuhan University of Technology-Materials science edition*. Vol 25 – 5, pp. 883-888. DOI: 10.1007/s11595-010-0113-0. 2010.
97. R.B. Polder, W.H.A. Peelen, B. Th. J. Stoop y E.A.C. Neeft. "Early stage beneficial effects of cathodic protection in concrete structures". *Materials and Corrosion*. Vol. 62 – 2, pp. 105-110. DOI: 10.1002/maco.201005803. 2011.
98. Jing Xu y Wu Yao. "Electrochemical studies on the performance of conductive overlay material in cathodic protection of reinforced concrete". *Construction and building materials*. Vol 25 – 5, pp. 2655-2662. DOI: 10.1006/j.conbuildmat.2010.12.015. 2011.
99. E. Radaelli y L.Bertolini. "Electrochemical repair techniques in carbonated concrete. Part II: cathodic protection". *Journal of applied electrochemistry*. Vol. 41 -7, pp.829-837. DOI: 10.1007/s10800-011-0302-3. 2011.
100. P. Pedferri y L. Bertolini. "La durabilità del calcestruzzo armato". Mc Graw Hill Libri Italia srl.Milano. ISBN 88 386 0845-8. 2000.
101. L.Bertolini, B. Elsener, P.Pedferri y R.B. Polder. "Corrosion of steel in concrete". WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. Great Britain. ISBN 978-3-527-30800-2. 2004.

102. Pietro Pedferri. "Cathodic protection and cathodic prevention". Construction and Building Materials. Vol 10-5, pp 391-402. ISBN 0950-0618(95)00017-8. 1996.
103. Liu Yahun y Shi Xianming. "Ionic transport in cementitious materials under externally applied electric field: finite element modeling" Construction and Building Materials. Vol 27. P.p 450-460. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.019. 2012.
104. Carvajal A. M., Vera R., Corvo F. et al. "Diagnosis and rehabilitation of real concrete structures in coastal areas". Corrosion Engineering Science and Technology. Vol 47 -1. P.p 70-77. DOI: 10.1179/1743278211Y.0000000018. 2012.
105. I. Solomon, M.F. Bird y B. Phang. "An economic solution for the cathodic protection of concrete columns using a conductive tape system". Corrosion Science. Vol. 35 5-8, pp. 1649-1660. DOI: 10.1016/0010-938X(93)90395-W. 1993.
106. D.H. Hong, W.G. Fan, D.K. Luo et al. "Study and application of impressed current cathodic protection technique for atmospherically exposed salt-contaminated reinforced concrete structures". ACI Materials Journal. Vol.90-1, pp. 3-7. 1993.
107. Xuli Fu y D.D.L. Chung. "Carbon fiber reinforced mortar as an electrical contact material for cathodic protection". Cement and Concrete Research. Vol. 25, nº 4, pp. 689-694. 0008-8846/95. 1995.
108. L. Yajun y S. Xianming. "Electrochemical chloride extraction and electrochemical injection of corrosion inhibitor in concrete: state of the knowledge" Corrosion Reviews. Vol 27-1.2, pp 53-81 DOI: 10.1515/CORRREV.2009.27.1-2.53. 2009.
109. CEN. Protección catódica del acero en el hormigón. UNE-EN ISO 12696:2012. ICS 77.140.15; 77.060
110. A. Volta. "Opere di Volta: lettera a Bibliothèque Britannique, 1802" Ed. Nazionale, tomo II, 151, Milano, Italia, 1923.
111. H. Davy. "Philosophy Transactions, 114, parte 1, 1824.
112. P.Pedferri. "Humphry Davy, Alessandro Volta and the Cathodic Protection". Quaderni di Storia della Fisica, 6, p. 57, 2000.
113. C. Alonso, C. Andrade, J.A.González. "Relation between concrete resistivity and corrosión rate of the reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". Cement and Concrete Research. Vol. 119-5, pp. 687-698. 1988.
114. C. Andrade, C. Alonso, J.A. González. "An initial effort to use the corrosión rate measurement for estimating rebar durability. Corrosion rates of steel in concrete". ASTM STP 1065. Pp.29-37 Philadelphia, 1990.
115. J.A. González, C. Andrade, C. Alonso, S. Felú. "Comparison of rates of general corrosión and máximum pitting penetration of concrete embedded Steel reinforcement". Cement and Concrete Research. Vol..25-2.Pp 257-264. 1995

116. C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta. "Test methods for on-site reinforcement corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the Polarization Resistance method. RILEM Recommendation of TC-154. Electrochemical Techniques for measuring metallic corrosion". Materials and Structures. Vol 37, pp. 623-643. 2004.
117. L. Lazzari y P. Pedferri: "Cathodic Protection". Politecnico di Milano. Polipress 2006. ISBN: 88-7398-020-1.
118. M. Castellote, C. Andrade, MC. Alonso: "Changes in concrete pore size distribution due to electrochemical chloride migration trials". ACI Materials Journal. Vol 96-3, pp. 314-319. ISSN 0889-325X. 1999.
119. Vennesland, O.; Climent, M.A.; Andrade, C. (RILEM Tech Comm 178-TMC). "Testing and modelling chloride penetration in concrete. Methods for obtaining dust samples by means of grinding concrete in order to determine the chloride concentration profile". Materials and Structures. Vol. 46-3, pp. 337-344. DOI: 10.1617/s11527-012-9968-1. 2013.
120. Climent, M.A.; de Vera, G.; López, J.F.; Viqueira, E.; Andrade, C. "A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete. Part I: The instantaneous plane source diffusion case". Cement and Concrete Research. Vol. 32-7, pp. 1113-1123. DOI: 10.1016/S0008-8846(2)00750-0. 2002.
121. de Vera, G.; Climent, M.A.; Viqueira, E.; Antón, C.; Andrade, C. "A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II: The instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration". Cement and Concrete Research. Vol. 37-5, pp. 714-724. DOI: 10.1016/j.cemconres. 2007.01.008. 2007.
122. Climent, M.A.; de Vera, G.; Viqueira, E.; López-Atalaya, M.M. "Generalisation of the possibility of eliminating the filtration step in the determination of acid-soluble chloride content in cement and concrete by potentiometric titration". Cement and Concrete Research. Vol. 34-12, pp. 2291-2295. DOI: 10.1016/j.cemconres. 2004.04.012. 2004.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

5. OBJETIVO DEL ESTUDIO

5. OBJETIVO DEL ESTUDIO

Las técnicas electroquímicas aplicadas a tratamientos de reparación y conservación de estructuras de hormigón armado frente a la acción corrosiva de los cloruros tienen, como se ha visto, una considerable historia de investigaciones y aplicaciones, desde los primeros años 70 del pasado siglo hasta nuestros días. No obstante, como se ha dicho en la introducción, estos métodos todavía adolecen de ciertas limitaciones en su aplicación, relacionadas sobre todo con la composición y configuración de los sistemas que funcionan como ánodo en los tratamientos.

El desarrollo de materiales “multifuncionales”, capaces de aportar simultáneamente diversas propiedades a los sistemas en los que se utilizan, como son las pastas y morteros conductores, han abierto un nuevo campo al diseño de sistemas anódicos para las técnicas electroquímicas. En la composición de estas mezclas se han empleado fibras y nanofibras de carbono y otros materiales conductores, que han dado lugar a recubrimientos de las estructuras a tratar con la particularidad de su conductividad eléctrica y por lo tanto, haciéndoles competentes para actuar como sistemas anódicos en los tratamientos electroquímicos a aplicar. Entre todos ellos, este trabajo se ha querido centrar en las pastas de grafito-cemento. Se trata de unos compuestos relativamente baratos en comparación tanto con los otros materiales carbonosos citados como con los de diferentes composiciones desarrollados para estos fines. Además, tanto su elaboración como su aplicación son sencillas y rápidas. Su fluidez permite la aplicación por proyección sobre cualquier superficie, y su capacidad para retener la humedad simplifica y abarata el mantenimiento del electrolito sobre su superficie.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis doctoral es demostrar la competencia de un sistema anódico compuesto por una pasta de grafito-cemento en las técnicas electroquímicas contra la corrosión de estructuras de hormigón armado: la extracción electroquímica de cloruros (EEC) y la protección catódica mediante corrientes impresas. En el caso de la protección catódica por corrientes impresas, se distinguirá entre la aplicación denominada “prevención catódica” (PrevC), que tiene por objeto proteger las estructuras recién construidas para evitar el inicio de la corrosión por cloruros, y la protección catódica propiamente dicha (PC), que pretende como es sabido detener la corrosión en estructuras en las que este proceso provocado por la acción de los cloruros ya se está produciendo. También se comprobará la viabilidad de un tratamiento combinado, en el que el sistema anódico de pasta de grafito-cemento se utilizará previamente para aplicar un tratamiento de EEC a una estructura afectada de una seria contaminación, y seguidamente a otro prolongado de PC para testear su capacidad de resistir una nueva contaminación por cloruros en ambientes agresivos típicos. Resumiendo, los objetivos de esta tesis se pueden clasificar en tres grupos:

Objetivo del estudio

- Comprobación de la eficiencia y conclusiones de operativa y diseño de un sistema anódico basado en el empleo de un recubrimiento de la estructura a base de una pasta de grafito-cemento para tratamientos de extracción electroquímica de cloruros (EEC) del hormigón armado.
- Comprobación de la eficiencia y viabilidad de un sistema anódico basado en el empleo de un recubrimiento de la estructura a base de una pasta de grafito-cemento para tratamientos de Protección Catódica (PC) y Prevención catódica (Prev.C) del hormigón armado.
- Comprobación de la eficiencia de este mismo sistema anódico para un tratamiento combinado en el que previamente se aplica la EEC a una estructura seriamente contaminada de cloruros, y a continuación se somete a PC para asegurar que el grado de pasivación logrado con la EEC se mantiene o mejora a pesar de que la estructura siga expuesta a condiciones ambientales contaminantes por estos iones.

Los resultados obtenidos confirman la competencia de estos sistemas anódicos a base de pasta de grafito-cemento, lo que puede aportar a los tratamientos electroquímicos para la conservación de estructuras de hormigón armado toda una serie de ventajas, a saber:

- Capacidad para su aplicación sobre cualquier superficie por su adhesividad e isotropía con la superficie de las estructuras
- Facilidad de aplicación, ya que puede realizarse por proyección en caso necesario, como en cuerpos verticales de obra tipo soportes
- Sencillez en el funcionamiento, por su capacidad para mantener la humedad reduciendo la aportación de agua al electrolito en la EEC.
- Alta conductividad eléctrica, y facilidad para la implementación de elementos de contacto y conexión, como electrodos de grafito.
- Versatilidad, puesto que puede servir como ánodo tanto para la EEC como para la PC, dando así lugar a tratamientos combinados de ambas técnicas simplemente variando la densidad de corriente aplicada.
- Economía. Además del abaratamiento que aporta su facilidad de puesta en obra, su fabricación es de bajo coste comparado con cualquiera de las alternativas de sistemas anódicos conocidos.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

6. MÉTODO EXPERIMENTAL

6. MÉTODO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental de esta tesis se desarrolla en laboratorio, y pretende obtener conclusiones sobre técnicas electroquímicas a aplicar a estructuras reales de hormigón armado. De aquí que la primera intención haya sido que los procesos a desarrollar en las experiencias sean extrapolables a los trabajos de campo que representan. Sabido es además, por la revisión bibliográfica, que el factor de escala es crucial a la hora de obtener conclusiones acertadas en este tipo de técnicas electroquímicas. Estas consideraciones han conducido a la decisión de utilizar para las experiencias especímenes de escala más real que los habituales en trabajos de laboratorio: para las aplicaciones de EEC se han utilizado elementos estructurales verticales de hormigón armado tipo soporte de sección circular de 20 cm. de diámetro, y una segunda serie de sección rectangular de 20 x 30 cm², todos ellos en el orden de 1 m. de altura. Las barras de acero corrugado que se han utilizado para el armado son asimismo de dimensiones habituales en estructuras, de 8 y 16 mm de diámetro.

Por otra parte, el hecho de comparar resultados sobre elementos de secciones circulares con otros de secciones rectangulares responde a la certeza de que los factores de forma son definitivos a la hora de diseñar procedimientos de aplicación de estos tratamientos sobre estructuras en servicio, como de hecho se verá en la discusión de resultados.

Por último, se ha estudiado la eficiencia de los métodos electroquímicos en función de distintas vías de contaminación por cloruros, así como el comportamiento ante métodos combinados aplicados de forma sucesiva.

El programa de trabajos se expondrá en el epígrafe correspondiente.

6.1. PREPARACIÓN DE ELEMENTOS EN LABORATORIO

6.1.1. Probetas tipo soporte de sección circular

Para este primer capítulo de experiencias se fabricaron especímenes a modo de soportes de sección cilíndrica de 0,20 m de diámetro y 1 m de altura. El hormigón se armó con 6 barras de diámetro 8 mm solidarizadas mediante 3 cercos o estribos de diámetro 6 mm separados una distancia inferior a 30 cm, como indica la instrucción EHE-08 para armados transversales. El recubrimiento responde al ambiente III-c de la norma (zona de carrera de mareas y salpicaduras), y es por lo tanto de 4 cm.

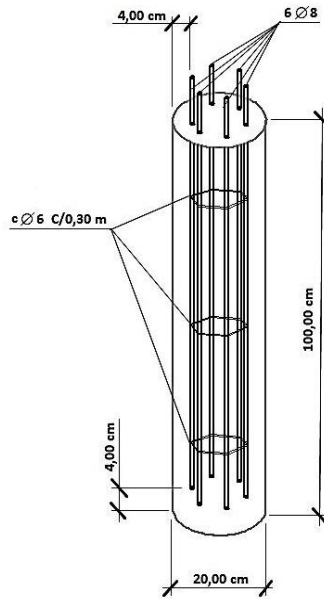
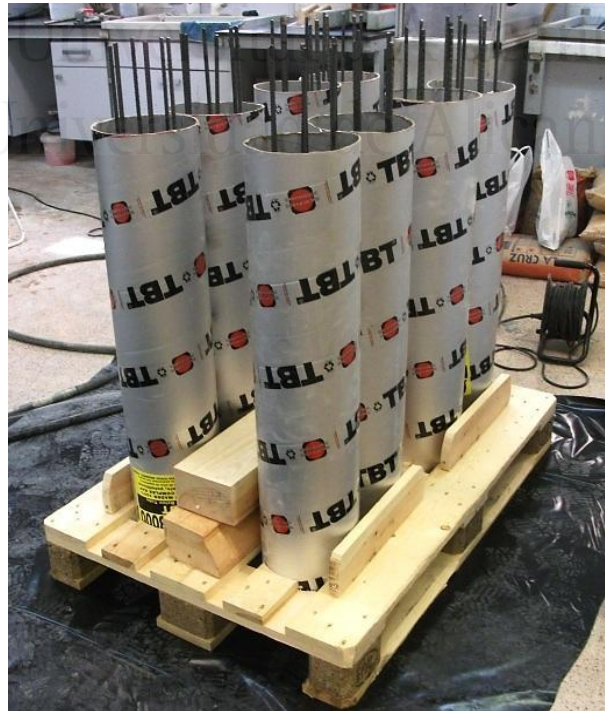


Figura 1.6. Dimensiones y características de los especímenes tipo soporte de sección circular.

- Materiales
- Moldes de encofrado

Las probetas se han moldeado mediante encofrado perdido cilíndrico de cartón con las dimensiones interiores indicadas, de la marca TBT (Technical Beton Tube)



Fotografía 1.6. Disposición de los encofrados para recibir el hormigón

- Áridos

La arena, de granulometría 0-4, y la gravilla, en tamaños 4-6 y 6-12 mm, fueron calizas, procedentes de canteras de la zona.

- Cemento

El cemento empleado en estas probetas fue

CEM II/B-L 32,5 R

- Agua: Se utilizó agua potable
- NaCl

Se empleó cloruro sódico de laboratorio con un 99 % de pureza (Panreac), que se disolvió en el agua de amasado hasta alcanzar el 2 % de Cl⁻ respecto a la masa de cemento (3,3 % de NaCl)

- Fabricación
 - Dosificación

Con el objeto de que el hormigón fuera de porosidad relativamente alta, representativo del de una estructura susceptible de presentar una alta intrusión de cloruros, se optó por una relación agua-cemento de 0,6. La dosificación fue la siguiente:

MATERIALES	DOSIFICACIÓN
Cemento	350 kg/m ³
Relación agua-cemento (a/c)	0,6
Agua	210 l/m ³
Gravilla 4/6	465,5 kg/m ³
Gravilla 6/12	679,0 kg/m ³
Arena	630,3 kg/m ³
NaCl (2% Cl ⁻ s/masa cemento)	3,3%

Tabla 1.6. Dosificación empleada en la fabricación de probetas tipo soporte de sección circular

Método experimental

○ Hormigonado

Se mezcla en hormigonera convencional de motor eléctrico, se rellenan los encofrados y se compacta mediante vibrador de aguja. Se preparan asimismo 3 probetas cilíndricas de $\text{Ø}15 \times 30 \text{ cm}^2$ por cada una de las amasadas para identificar la resistencia a compresión.



Fotografía 2.6. Hormigonera y encofrados después de vertido y vibrado

○ Curado

Se procede a desencofrar a las 24 horas del hormigonado, tanto las probetas tipo soporte como las probetas $\text{Ø}15 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}^2$, y se introducen todas ellas en cámara húmeda (95-99% HR), para someterse a un período de curado de 28 días.

• Determinación de la resistencia a compresión

Cumplidos los 28 días desde el hormigonado se procede al ensayo para determinar la resistencia a compresión según la norma UNE 103-400/93, que consiste en la aplicación de un esfuerzo axial de compresión a las probetas cilíndricas de $\text{Ø}15 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}^2$. Para asegurar la uniformidad de la presión aplicada por la máquina de ensayo se realiza previamente el refrentado de sus bases mediante azufre fundido.

ENSAYOS A COMPRESIÓN. Hormigón de especímenes tipo soporte de sección circular (amasada 1)			
Nº espécimen	Result.ensayo kp	Dispersión %	Media kp
1	30.700	-3,96%	31.967
2	32.400	1,36%	Resistencia
3	32.800	2,61%	18,09 N/mm ²
ENSAYOS A COMPRESIÓN. Hormigón de especímenes tipo soporte de sección circular (amasada 2)			
Nº espécimen	Nº espécimen	Dispersión %	Media kp
1	31.600	0,74%	31.367
2	29.900	-4,68%	Resistencia
3	32.600	3,93%	17,75 N/mm ²

Tabla 2.6. Resultados del ensayo a compresión de hormigón para probetas tipo soporte de sección circular.

Considerando la media aritmética de los valores obtenidos entre los ensayos realizados, se obtiene una resistencia a compresión de 17,92 N/mm².

- Determinación de densidades y porosidad del hormigón

Debido al exceso de agua y burbujas de aire que quedan ocluidos durante su fraguado, en la masa del hormigón se configura una red de poros y capilares. Éstas son las vías de acceso de los iones contaminantes como el Cl⁻ desde el medio ambiente hacia el interior. Para caracterizar la dimensión de esta red de poros, el hormigón con el que se fabrican los especímenes a utilizar en los ensayos de esta tesis se calculará el Índice de Porosidad, a la vez que las densidades Aparente y Relativa. El procedimiento a seguir comienza por la obtención de unos fragmentos del hormigón de cada amasada, después del ensayo de resistencia a compresión. Después se sigue el siguiente proceso:

Método experimental

- Se sumergen los distintos fragmentos de hormigón en un recipiente con agua durante 24 horas.
- Se introducen después en la cámara de extracción de aire durante 3 horas. El objetivo es la eliminación del aire de los poros de las muestras.
- Posteriormente la misma cámara se llena con agua desionizada mientras la bomba de extracción de aire sigue creando vacío. La muestra se considera totalmente saturada cuando dejen de existir burbujas en su superficie. Este proceso dura alrededor de dos horas.
- Una vez saturadas las muestras, se seca su superficie con un paño poco absorbente y se pesan en una balanza de laboratorio de precisión 0,01 gramos. Con esta pesada se obtiene la masa saturada de las muestras, m_{sat} .
- Seguidamente se pesan en una balanza hidrostática, también de precisión 0,01 gramos, obteniendo m_{bh} .
- Tras estas pesadas, las muestras se introducen en una estufa a 105°C durante 48 horas. Una vez transcurrido este tiempo, los fragmentos se dejan enfriar a temperatura ambiente y se pesan, obteniendo la masa seca, m_s .

Los parámetros de masa seca, masa en balanza hidrostática y masa saturada son los necesarios para poder determinar la porosidad y las densidades del hormigón objeto de estudio.

Los parámetros resultado del ensayo fueron:

- Porosidad: es la relación entre el volumen de poros, accesibles y no accesibles, y el volumen total de la muestra. Se expresa en tanto por ciento y su formulación es la siguiente:

$$Porosidad (\%) = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_{bh}} * 100$$

Éste es el parámetro más interesante en el estudio por ser el más representativo de la permeabilidad del hormigón frente al ataque por la intrusión de Cl^- , ya que caracteriza la accesibilidad de estos iones al interior del hormigón, donde se encuentran las armaduras que pueden sufrir corrosión.

- Densidad aparente: es la relación entre la masa seca del hormigón y su volumen aparente, es decir, el volumen total de la muestra incluyendo la red porosa, tanto accesible como inaccesible.

$$Densidad\ aparente = \frac{m_s}{m_{sat} - m_{bh}}$$

- **Densidad relativa:** es la relación entre la masa seca del hormigón y su volumen relativo, es decir, el volumen total de la muestra más el volumen de poros inaccesibles, sin contar el volumen de la red de poros accesibles.

$$Densidad\ relativa = \frac{m_s}{m_s - m_{bh}}$$

Los datos de masas y los resultados de parámetros obtenidos en este caso del hormigón para las probetas tipo soporte de sección circular han sido los siguientes:

Hormigón soportes secc.circular Fragmentos n°		Masa saturada m _{sat} (g)	Masa en balanza hidrostática a m _{bh} (g)	Masa seca m _s (g)	Porosidad	Densidad aparente T/m ³	Densidad relativa T/m ³
Amasada 1	1	92,73	52,68	85,91	17,03%	2,15	2,59
	2	401,47	229,22	372,71	16,70%	2,16	2,60
	3	266,78	151,61	247,10	17,09%	2,15	2,59
Amasada 2	4	299,25	169,82	276,30	17,73%	2,13	2,59
	5	203,73	116,66	188,90	17,03%	2,17	2,61
	6	285,07	163,40	264,77	16,68%	2,18	2,61
Promedios		258,17	147,23	239,28	17,04%	2,16	2,60

Tabla 3.6. Parámetros de Porosidad, Densidad Aparente y Densidad Relativa de hormigón para probetas tipo soporte de sección circular.

6.1.2. Probetas tipo soporte de sección rectangular

La segunda parte se basa en el estudio de experiencias desarrolladas sobre probetas tipo soporte de sección rectangular 20 x 30 cm², y de 0,93 m de longitud. El armado consistió en cuatro barras de acero corrugado de 16 mm de diámetro dispuestas en los vértices del rectángulo inscrito, con 4 cm de recubrimiento, solidarizadas mediante estribos de 8 mm de diámetro.

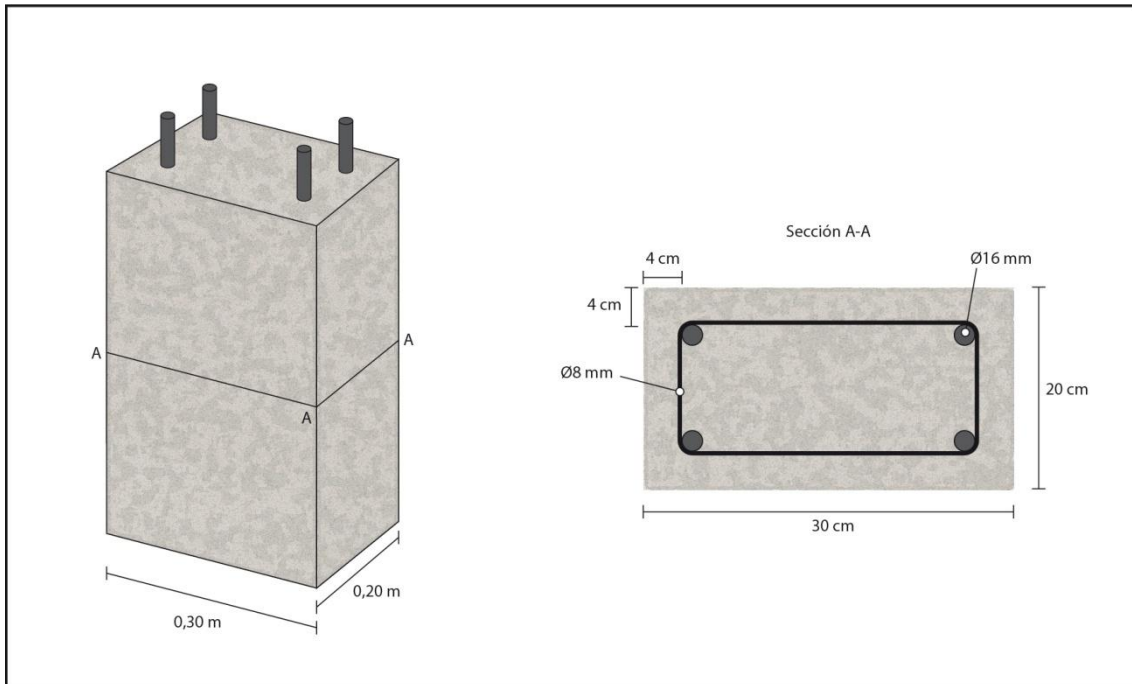


Figura 2.6. Dimensiones y características de las probetas tipo soporte de sección rectangular de hormigón armado.

- Materiales
- Moldes de encofrado

Las probetas se han moldeado mediante un encofrado metálico preparado en el laboratorio de Materiales de la Universidad de Alicante, dispuesto según esquema y fotografías siguientes, que ha permitido la fabricación simultánea de las cuatro probetas necesarias para el estudio.

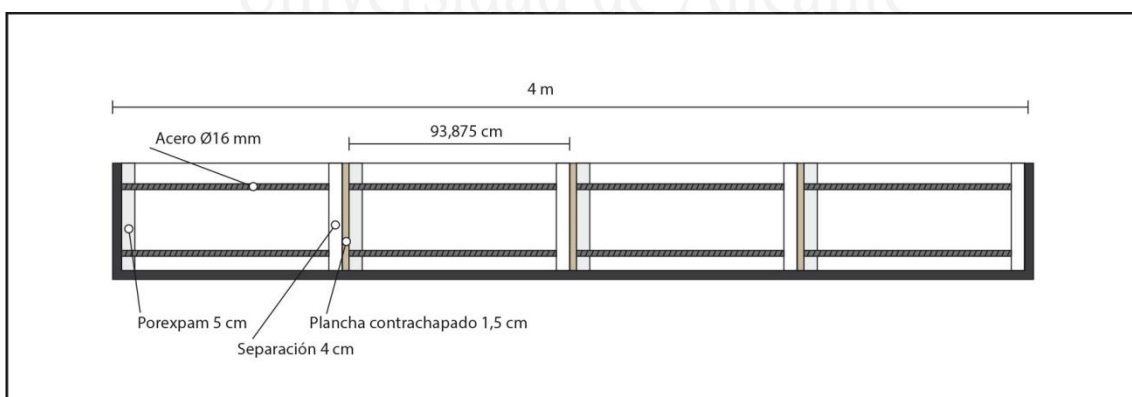


Figura 3.6. Esquema en alzado de la disposición del encofrado para la fabricación de 4 especímenes de sección rectangular 20x30 cm².



Fotografía 3.6. Disposición de los encofrados para recibir el hormigón

- Áridos

Se utilizaron arena y gravillas de las mismas granulometrías que en el caso anterior de los especímenes de sección circular, procedentes de canteras calizas de la zona

- Cemento

El cemento empleado fue también el mismo: CEM II/B-L 32,5 R

- Agua

Agua potable

- NaCl

Se utilizó cloruro sódico que se disolvió en el agua de amasado hasta alcanzar el 2 % de Cl^- respecto a la masa de cemento (3,3 % de NaCl)

- Fabricación

- Dosificación

Método experimental

Con el objeto de que el hormigón fuera de porosidad relativamente alta, representativo del de una estructura susceptible de posibilitar un alta penetración de cloruros, se optó por una relación agua-cemento de 0,6. El volumen de cada espécimen es:

$$b = 0,20 \text{ m}; h = 0,30 \text{ m}; L = 0,93 \text{ m}; V = 0,0558 \text{ m}^3$$

La dosificación fue la siguiente:

MATERIALES	DOSIFICACIÓN (m ³ de hormigón)	Por espécimen	Por amasada (ud.)
Cemento	350 kg	19,53 kg	
Relación agua-cemento (a/c)	0,6		
Agua	210 l	11,72 l	46,88 l
Gravilla 4/6	465,5 kg/m ³	25,98 kg	103,92 kg
Gravilla 6/12	679,0 kg/m ³	37,89 kg	151,56 kg
Arena	630,3 kg/m ³	35,17 kg	140,68 kg
NaCl (2% Cl ⁻ s/masa cemento)	3,3%		

Tabla 4.6. Dosificación empleada en la fabricación de probetas tipo soporte de sección rectangular

- Hormigonado

Se mezcla en hormigonera convencional de motor eléctrico, se rellenan los encofrados y se compacta mediante vibrador de aguja. Se preparan asimismo 3 probetas cilíndricas de 15 x 30 cm² por cada una de las amasadas para identificar la resistencia a compresión.



Fotografía 4.6. Hormigonado de probetas tipo soportes de sección rectangular 20 x 30 cm²

○ Curado

Se procede a desencofrar a las 24 horas del hormigonado, tanto las probetas tipo soporte como las probetas cilíndricas $\varnothing 15 \times 30$ cm² para la medición de la resistencia a compresión, y se introducen todas ellas en cámara húmeda (humedad 95 - 99% HR), para someterse a un período de curado de 28 días.

• Determinación de la resistencia a compresión

Cumplidos los 28 días desde el hormigonado se procede al mismo ensayo para determinar la resistencia a compresión según la norma UNE 103-400/93.

ENSAYOS A COMPRESIÓN. Especímenes sección 15Øx30 cm² (amasada 1)			
Nº espécimen	Result.ensayo kp	Dispersión %	Media kp
1	31.091	0,44%	30.956
2	30.753	-0,66%	Resistencia
3	31.023	0,22%	17,52 N/mm ²
ENSAYOS A COMPRESIÓN. Especímenes sección 15x30 cm (amasada 2)			
Nº espécimen	Nº espécimen	Dispersión %	Media kp
1	31.045	1,07%	30.716
2	30.852	0,44%	Resistencia
3	30.250	-1,52%	17,38 N/mm ²

Tabla 5.6. Resultados del ensayo a compresión de las probetas de Ø15x30 cm² tomadas de las amasadas para fabricar los especímenes tipo soporte de sección rectangular

Universidad de Alicante

Considerando la media aritmética de los valores obtenidos entre los ensayos realizados, se considera una resistencia a compresión de 17,45 N/mm².

- Determinación de densidades, porosidad y grado de saturación del hormigón

Se procede del mismo modo para la obtención de los parámetros de índice de porosidad, densidad aparente y densidad relativa.

Los datos de masas y los parámetros consiguientes por aplicación de las fórmulas para las probetas tipo soporte de sección rectangular han sido los siguientes:

Hormigón soportes secc.rectangular Fragmentos n°		Masa saturada m_{sat} (g)	Masa en balanza hidrostática m_{bh} (g)	Masa seca m_s (g)	Porosidad	Densidad aparente T/m ³	Densidad relativa T/m ³
Amasada 1	1	97,32	55,28	90,25	16,82%	2,15	2,58
	2	201,58	115,89	186,25	17,89%	2,17	2,65
	3	185,15	105,20	170,89	17,84%	2,14	2,60
Amasada 2	4	239,12	135,40	220,00	18,43%	2,12	2,60
	5	122,00	69,50	112,50	18,10%	2,14	2,62
	6	186,10	106,50	173,50	15,83%	2,18	2,59
Promedios		171,88	97,96	158,90	17,48%	2,15	2,61

Tabla 6.6. Parámetros de Porosidad, Densidad Aparente y Densidad Relativa del hormigón para probetas tipo soporte de sección rectangular

6.1.3. Probetas prismáticas tipo losa

Estas probetas se han diseñado para que les sean aplicados los tratamientos de prevención (PrevC) y protección catódicas (PC), con o sin un tratamiento previo de EEC y para una contaminación por cloruros provocada por diferentes procesos que simulan distintos ambientes. Tienen unas dimensiones de 18 x 18 x 8 cm³, aunque su fabricación se realiza como se verá preparando piezas de 18 x 18 x 12 cm³ a las que se les practica, después del período de curado, un corte que elimina 4 cm de espesor en una de sus caras mayores.

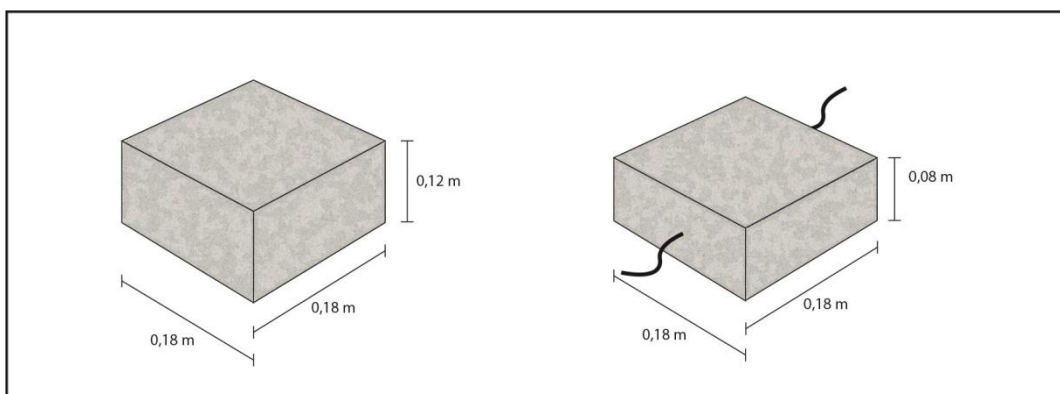


Figura 4.6. Esquema dimensional de los especímenes prismáticos tipo losa.



Fotografía 5.6. Probetas prismáticas tipo losa 18x18x12 cm³ de hormigón armado.

Se arman mediante un emparillado de 16 x 16 cm² compuesto por 6 varillas de acero al carbono liso de 5 mm de diámetro, soldadas de modo simétrico formando cuadrados de 5 cm de lado.

- Materiales
 - Moldes de encofrado

Se moldean mediante encofrados tipo caja cúbica compuestos por tablas de madera contrachapada atornilladas, con pasos preparados para cableado y electrodos, diseñadas y fabricadas en el Laboratorio de Materiales. Se preparan de este modo tres juegos de cinco probetas, en tres amasadas diferentes, con las particularidades que se describirán en el apartado de Procedimiento Experimental.

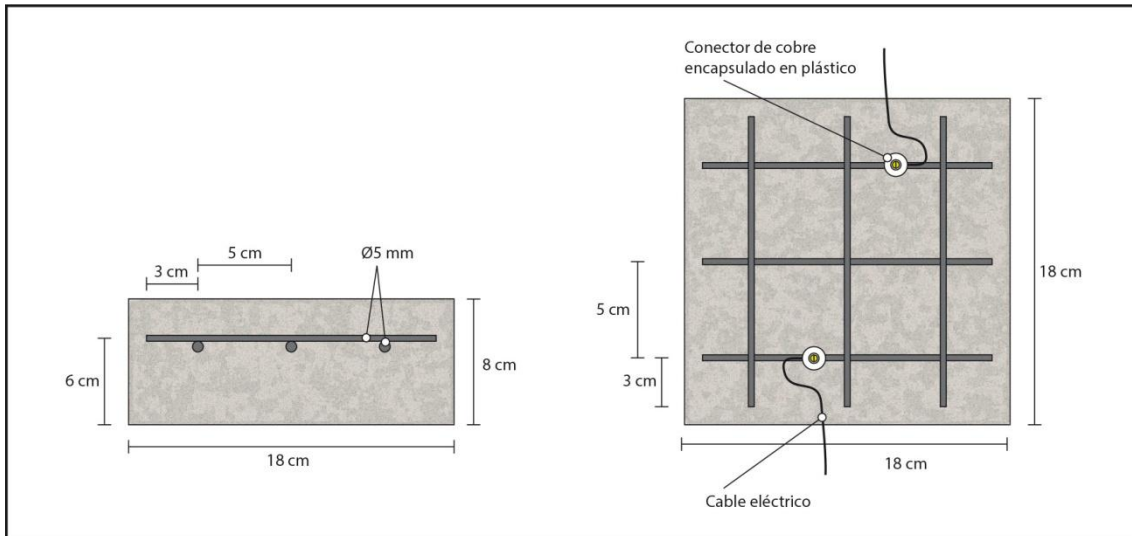


Figura 5.6. Esquema de armado y conexiones eléctricas catódicas.



Fotografía 6.6. Disposición de los encofrados para recibir el hormigón

- Áridos

La arena, de granulometría 0-4, y la gravilla, en tamaño 4 -12 mm, fueron calizas, procedentes de canteras de la zona

- Cemento

El cemento empleado en estas probetas fue CEM I 42,5 R

Método experimental

- Agua

Agua destilada

- NaCl

Para dos de las amasadas se utilizó cloruro sódico que se disolvió en el agua de amasado hasta alcanzar el 2 % de Cl⁻ respecto a la masa de cemento (3,3 % de sal)

- Fabricación
- Dosificación

Se optó en este caso por una relación agua-cemento de 0,65, para disponer de la consistencia plástica necesaria en función de las dimensiones y complejidad del encofrado. Ahora bien, como el objetivo en este caso es obtener un hormigón de calidad media habitual en estructuras reales, se empleó como reductor de agua de alta actividad el superplastificante SIKAMENT-FF.

La dosificación fue la siguiente:

Dosificación	Por m ³ de hormigón	Por amasada 50 l.
Cemento	250,00 kg	12,50 kg
Arena	890,00 kg	44,50 kg
Árido 4/12	1000,00 kg	50,00 kg
Plastificante	2,50 kg	0,125 kg
Agua	162,00 kg	8,12 kg
Relación a/c	0,65	
NaCl (3,3% s/masa cemento)	3,3%	0,4125 kg

Tabla 7.6. Dosificación empleada en la fabricación de probetas prismáticas tipo losa contaminadas con un 2% de Cl⁻ s/masa de cemento.

En el caso de la amasada sin contaminación, la dosificación fue la misma pero sin la adición de NaCl.

- Hormigonado

Se mezcla en hormigonera convencional de motor eléctrico, se rellenan los encofrados y se compacta mediante mesa vibradora. Se preparan asimismo 3 probetas cilíndricas de $\varnothing 15 \times 30$ cm² por cada una de las amasadas para identificar la resistencia a compresión.



Fotografía 7.6. Hormigonado de probetas prismáticas tipo losa $18 \times 18 \times 12$ cm³

- Curado

Se procede a desencofrar a las 24 horas del hormigonado, tanto las probetas tipo losa como las probetas cilíndricas $\varnothing 15 \times 30$ cm² para la determinación de la resistencia a compresión, y se introducen todas ellas en cámara húmeda (95-99% HR), para someterse a un período de curado de 28 días.

- Determinación de la resistencia a compresión

Cumplidos los 28 días desde el hormigonado se procede al mismo ensayo descrito anteriormente para determinar la resistencia a compresión, según la norma UNE 103-400/93.

ENSAYOS A COMPRESIÓN. Especímenes sección 15x30 cm (amasada con NaCl)			
Nº espécimen	Result.ensayo kp	Dispersión %	Media kp
1	65.800	-1,50%	66.800
2	67.000	0,30%	Resistencia a compresión
3	67.600	1,20%	37,80 N/mm ²
ENSAYOS A COMPRESIÓN. Especímenes sección 15x30 cm (amasada sin NaCl)			
Nº espécimen	Nº espécimen	Dispersión %	Media kp
1	65.200	2,84%	63.400
2	61.800	-2,52%	Resistencia a compresión
3	63.200	-0,32%	35,88 N/mm ²

Tabla 8.6. Resultados del ensayo a compresión de probetas $\varnothing 15 \times 30 \text{ cm}^2$ para caracterizar el hormigón con y sin NaCl en el agua de amasado para fabricar especímenes prismáticos tipo losa

Considerando la media aritmética de los valores obtenidos entre los ensayos realizados, se considera una resistencia a compresión del hormigón con NaCl en el agua de amasado de 37,80 N/mm², y de 35,88 N/mm² para el fabricado sin NaCl.

- Determinación de porosidad y densidades del hormigón

Se procede del mismo modo para la obtención de los parámetros de índice de porosidad, densidad aparente y densidad relativa.

Los datos de masas y parámetros consiguientes obtenidos en este caso del hormigón para las probetas tipo losa prismática han sido los siguientes:

Hormigón losas prismáticas Fragmentos n°	Masa saturada m_{sat} (g)	Masa en balanza hidrostática m_{bh} (g)	Masa seca m_s (g)	Porosidad	Densidad aparente T/m ³	Densidad relativa T/m ³
1	101,90	60,90	96,80	12,44%	2,361	2,696
2	106,00	63,60	101,60	10,38%	2,396	2,674
3	60,87	36,40	58,30	10,50%	2,383	2,662
Promedios	89,59	53,63	85,57	11,11%	2,380	2,677

Tabla 9.6. Relación de datos obtenidos para el hormigón de las probetas prismáticas tipo losa

6.1.4. Pasta conductora de grafito-cemento

Se trata de una pasta en la que el 50% de cemento se sustituye por polvo de grafito. Los materiales utilizados han sido los siguientes:

- Cemento: CEM I 42,5 R
- Agua destilada
- Polvo de grafito

Este material fue suministrado en sacos por la firma Groupe Carbone Lorraine. El polvo de grafito se comercializa sobre todo por sus eficientes propiedades como lubricante seco en máquinas dotadas de elementos metálicos que deslizan, como cerraduras, bisagras, pestillos, accesorios roscados, cadenas y ruedas dentadas transmisoras, superficies deslizantes, engranajes, etc. Sabido es que el grafito es el alótropo más estable del carbón en condiciones normales de presión y temperatura. Su estructura está formada por una enorme pila de láminas de grafeno superpuestas una a continuación de otra, dentro de las cuales los átomos forman células hexagonales a través de enlaces covalentes de 1.42 Å. A lo largo del eje C de la estructura, las fuerzas de Van-der-Waals mantienen las hojas de carbono a una distancia de 3.35 Å. Por todo ello, la fuerza de enlace es mucho más alta dentro de las capas que en dirección perpendicular. Este hecho explica las características anisótropas del grafito, su carácter blando y la morfología típica de sus partículas, constituidas principalmente por escamas o láminas gráficas. También explica la fácil inserción de átomos y moléculas entre las láminas de carbono. La propiedad lubricante del polvo de grafito se debe precisamente a la facilidad que tiene de captar entre sus láminas aire y agua. Su anisotropía le confiere otras propiedades interesantes, como la de ser un material eficazmente refractario y la de su carácter semiconductor, ya que su conductividad es variable en función de su estructura y de la

temperatura. En general es un buen conductor de la electricidad, por lo que se suele utilizar en electrodos. En el presente trabajo el polvo de grafito aporta al mortero de cemento una conductividad eléctrica que lo faculta como recubrimiento del hormigón a los efectos de constituir el sistema anódico en los tratamientos electroquímicos, cuya eficiencia se pretende constatar en esta tesis doctoral.

La pasta con la que se constituirá el sistema anódico se ha fabricado sustituyendo por polvo de grafito el 50 % del cemento en la dosificación de una pasta de cemento convencional. Esta pasta se mezcla en una amasadora de laboratorio, y a continuación está en condiciones de ser aplicada, bien sea por proyección o por aplicación directa en capas.



Fotografía 8.6. Amasadora de laboratorio y recipiente contenedor.

Para que la pasta de grafito-cemento pueda constituir el sistema anódico de los tratamientos electroquímicos sobre cualquier forma de elemento constructivo, ésta debe ser aplicable con facilidad. La dosificación utilizada permite la aplicación mediante proyección por aire comprimido. Para la aplicación sobre las superficies de elementos constructivos verticales, como las probetas tipo soporte utilizadas en los estudios, se empleó una pistola de aire comprimido de las comúnmente utilizadas en la proyección de pasta para pinturas.



Fotografía 9.6. Pistola de proyección.

Para establecer la dosificación se realizaron pruebas de proyección, hasta determinar una relación ideal agua/ligante de 0,8.

PASTA GRAFITO-CEMENTO 50-50 % y relación agua-ligante 0,8		
	Materiales	Masas (g)
Dosificación para 5 kg pasta	Agua	2.222,00
	Cemento	1.389,00
	Polvo de grafito	1.389,00

Tabla 10.6. Dosificación de la pasta de grafito-cemento

A las probetas prismáticas tipo losa se les aplicó la capa anódica por extensión manual con llana, utilizando un marco bastidor para aplicar los 2 mm de espesor de pasta grafito-cemento sobre la cara más próxima a las armaduras, cuyo recubrimiento es de 2 cm, y a continuación se introducen las probetas con la capa anódica constituida en cámara húmeda para su curado durante 10 días.



Fotografía 10.6. Extensión manual de capa anódica en las probetas prismáticas tipo losa.

6.1.5. Malla de Ti-RuO₂

Se ha empleado como base del sistema anódico convencional de referencia para testar la eficiencia del nuevo sistema anódico cuya viabilidad se postula en esta tesis. Este tipo de malla se emplea, por ejemplo, en la patente NORCURE para la aplicación de tratamientos de EEC.

El titanio es un metal de transición de color gris plata muy abundante en la naturaleza pero que no se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos y otros compuestos. Es mucho más ligero que el acero y tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica. El rutenio también es un material de transición. Se obtiene de la purificación del hierro y el níquel, y añadido en un 0,1 % al titanio, aumenta cientos de veces la resistencia de éste frente a la corrosión. Esta facultad hace que sea de general aplicación en las técnicas electroquímicas el uso de sistemas anódicos a base de titanio-óxido de rutenio. Se suele aplicar mediante una malla trenzada de 1 mm de espesor y de dimensiones en sus diagonales de 3,3 cm por 1,2 cm, respectivamente. Tiene una resistencia eléctrica por unidad de longitud (en un ancho de 1,20 m) de 0,041Ω/m., condición esencial para la aplicación de la EEC. Sin embargo es un material de alto coste, y presenta, como se explicará más adelante, problemas de fijación y adaptación a partes singulares de los elementos estructurales a tratar, como son las aristas y otras discontinuidades formales.

6.2. PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE Cl⁻ EN LAS MUESTRAS

Para valorar la eficiencia de las técnicas electroquímicas aplicadas a las muestras se ha procedido, por una parte, a comparar el contenido de Cl⁻ totales en el hormigón antes y después de la aplicación, y entre las distintas alternativas de metodología utilizada. El proceso que se ha seguido ha sido el siguiente:

1. Extracción de testigos de los especímenes de laboratorio sometidos o no a tratamiento.
2. Obtención de muestras de polvo de hormigón a distintas profundidades de recubrimiento (espacio entre la superficie exterior y las armaduras)
3. Análisis de las muestras
4. Cálculo de parámetros para el contenido de Cl⁻.
5. Comparativa y conclusiones

Toda esta operativa sigue la metodología establecida en investigaciones previas en la materia, en las que el grupo investigador en corrosión de la Universidad de Alicante, en colaboración con el Instituto Eduardo Torroja, han tenido un marcado protagonismo [119-122].

6.2.1. Extracción de testigos

Para este trabajo se ha utilizado una máquina rotativa sacatestigos HILTI modelo DD-160E, con barrenas de cabezas perforadoras de dos calibres: en el caso de los especímenes tipo soporte, tanto de sección circular como de sección rectangular, el calibre utilizado fue 9,5 cm. En estos casos, la longitud del testigo fueron los 20 cm de diámetro en el caso de las piezas cilíndricas, y de la misma anchura para las de sección cuadrangular, que se cortaron después en dos partes iguales para su tratamiento posterior. Mediante un pachómetro se detecta la posición de los cercos o estribos para ser evitados durante la perforación.

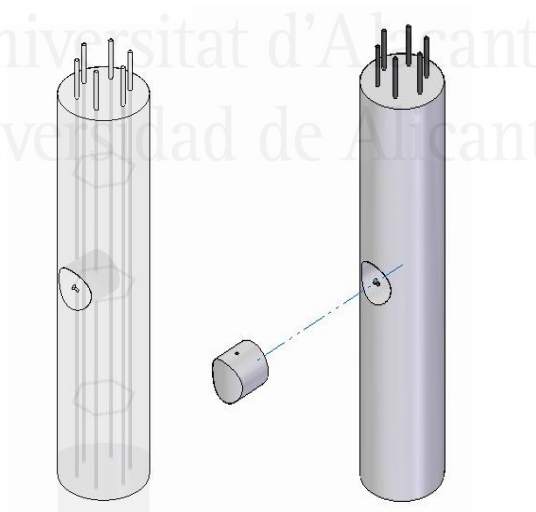


Figura 6.6. Extracción de testigo en un espécimen tipo soporte de sección circular.

En el caso de las probetas prismáticas tipo losa, el calibre de la herramienta de perforación fue de 7 cm.

6.2.2. Obtención de muestras de polvo de hormigón a distintas profundidades de recubrimiento

Se trata de obtener un perfil de contenido de Cl⁻ en función de las distintas profundidades de recubrimiento, para lo que se precisa una máquina de abrasión que trabaje a profundidades precisas y predeterminadas, en concreto y para el caso de estos estudios cada 2 mm. Se representa en la fotografía 11.6.



Fotografía 11.6. Perfil Grinder. Equipo de extracción de muestras sólidas

El soporte consiste en un bastidor de toros concéntricos que confinan en su interior la muestra extraída de los especímenes a valorar. Por una parte se fija a la mesa de trabajo mediante gatos al uso, y por otra enmarca el espacio de trabajo en el que se producirá la abrasión para la obtención del polvo a analizar. Éste será de 7,5 cm de diámetro para los especímenes tipo soporte, y de 5 cm. para los de tipo losa prismática.

La perforadora de abrasión es un taladro de broca hueca con muescas de ventilación que se fija mediante tornillos de presión a un cilindro, cuyo sistema de rosca está calibrado para que un giro completo profundice 2 mm.

Después de la abrasión completa de una fracción de 2 mm, se detiene el taladro; se recoge la muestra de polvo mediante una cucharilla en bolsas de precinto que se etiquetan convenientemente para su identificación; se realiza una limpieza cuidadosa y enérgica de la herramienta y del entorno mediante una pistola de aire comprimido para evitar contaminaciones entre muestras, se procede a un giro completo de la cabeza perforadora y se continúa con la

siguiente fracción. Así hasta completar, en el caso de los especímenes tipo soporte la totalidad del recubrimiento de 4 cm, y en el caso de los de tipo losa prismática el de su recubrimiento de 2 cm.

En la recogida de polvo se realiza un tamizado para evitar la presencia de tamaños superiores que pudieran alterar los análisis.

Por lo tanto, de cada testigo extraído de los especímenes tipo soporte se obtienen 20 muestras de polvo, y un máximo de 10 de los testigos procedentes de las losas prismáticas.

6.2.3. Análisis de las muestras

De este análisis se pretende obtener un perfil de contenido de Cl^- en función de las profundidades del recubrimiento de las armaduras, antes y después de los tratamientos a los que los especímenes fueron sometidos. De las comparativas entre los diferentes perfiles se obtuvieron las conclusiones que se expondrán seguidamente. El método de determinación del porcentaje de Cl^- en el hormigón empleado determina únicamente el porcentaje de Cl^- totales. Este método analítico tiene dos fases:

a. Extracción de Cl^- de la muestra

Mediante la adición a la muestra de una serie de reactivos se obtiene una suspensión que contiene los cloruros disueltos. En función del tipo de cloruros que se pretende caracterizar se utilizará determinada sustancia. En el caso de esta tesis se ha determinado el contenido de Cl^- totales. Para este caso, los medios necesarios han sido los siguientes:

1. Balanzas analíticas de precisión 0,1 y 0,0001 g
2. Vasos de precipitados de 50 y 250 ml
3. Estufa 105-110 grados centígrados
4. Vidrios de reloj
5. Cronómetro
6. Microbureta de precisión 0,01 ml
7. Hornillo calentador con agitador magnético
8. Pipetas
9. pH-metro–milivoltímetro de precisión 0,1 mV
10. Equipo de valoración automático (titration) Metrohm con programación informática

Y los reactivos empleados en el proceso, fueron:

1. HNO_3 diluido, dos volúmenes de agua destilada desionizada con un volumen de HNO_3 al 65% en peso.
2. NaOH 2M
3. AgNO_3 0,009 M aproximadamente

Método experimental

Para extraer de las muestras de polvo de hormigón su contenido de Cl^- se someten éstas al ataque con ácido nítrico, dado que tanto los compuestos básicos procedentes de la hidratación del cemento (silicatos y aluminatos cálcicos e hidróxido cálcico), como los áridos calizos, son solubles en medio ácido. A su vez el nítrico es soluble en agua, con lo que la disolución del producto anterior da lugar a una suspensión de partículas en la que los Cl^- existentes en las mismas se encuentran en disolución. El proceso que se sigue es el siguiente:

1. De cada una de las bolsas etiquetadas de polvo obtenido se pesa una cantidad del orden de 1 g, en un vaso de precipitados que se secará en estufa a 105 grados centígrados durante 24 horas a los efectos de eliminar la humedad.
2. Se pesan, en vaso de precipitados de 250 ml, adaptados a la máquina Metrohm y convenientemente identificadas, las muestras secas en balanza de precisión 0,0001 g.
3. Una vez pesada cada muestra, (en el entorno de 1 g), se introduce en el vaso una “mosca” para la agitación magnética, se le añaden 20 ml de HNO_3 , se tapa con un vidrio de reloj para evitar la evaporación rápida de los gases que se producen en la reacción y se lleva a ebullición durante 1 minuto con agitación simultánea, bajo una campana de extracción de gases. Así se evita la posible presencia de sulfuros y materia orgánica que la muestra pueda contener. Un poco de agua sobre el vidrio de reloj servirá para facilitar la condensación de los gases que se producen durante el calentamiento. Para acelerar el enfriamiento posterior se introdujeron parcialmente los vasos en agua a temperatura ambiente.

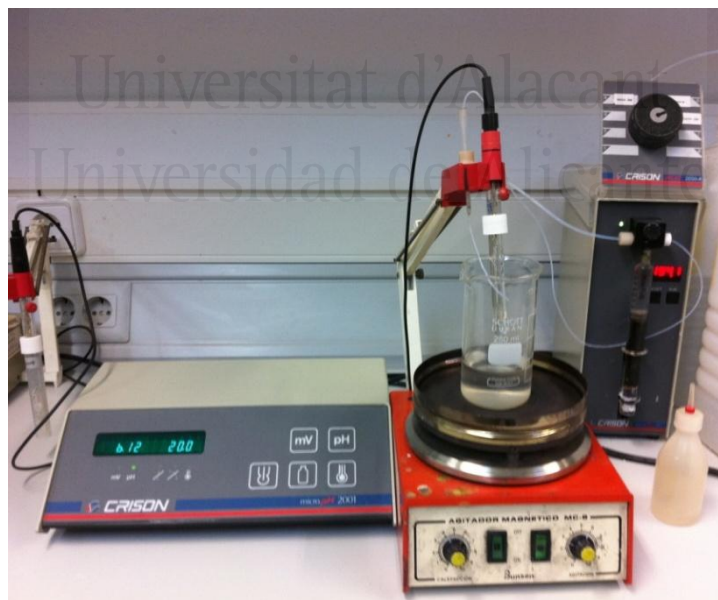


Fotografía 12.6. Balanza de precisión 0,0001 g y equipo



Fotografía 13.6. Calentamiento hasta ebullición con agitación de las muestras en los hornillos.

4. A continuación se procede a llevar la suspensión contenida en los vasos a pH 2. Para ello, en primer lugar se calibra el pH-metro mediante tampones de pH 7,02 y 4. Se incorpora a cada vaso 25 ml de NaOH 2M, y se continúa el incremento de pH con la adición de esta disolución alcalina mediante la bureta electrónica CRISON Micro BU 2031. El pH-metro nos indica en la pantalla, por la lectura del electrodo introducido en el vaso, el pH según se va incorporando el NaOH hasta alcanzar el valor deseado.



Fotografía 14.6. Testeador pH-metro automático y bureta electrónica CRISON Micro BU 2031.

5. Tras alcanzar pH 2, se añade agua desionizada (equipo Millipore) hasta nivel aproximado de 80 ml, limpiando a la vez las paredes del vaso para evitar pérdidas, se le añade 1

ml de NaCl 0,01 M, y se colocan en el orden correcto en los espacios al efecto de la máquina de valorado automático. El hecho de la adición de NaCl asegura la concentración mínima de cloruros necesaria para que este equipo automático de valorado no tenga problemas en la detección de los iones Cl⁻. En el cálculo posterior, obviamente se detrae la cantidad añadida.

6.2.4. Método de análisis de Cl⁻

Los perfiles de concentración se determinan por valoración potenciométrica. Se describe a continuación los fundamentos del método de potenciometría directa.

La determinación de un ion o de una molécula mediante medida potenciométrica directa es rápida y sencilla, requiriendo sólo la comparación del potencial desarrollado por el electrodo indicador en la disolución problema con el potencial obtenido cuando se sumerge en una o más disoluciones patrón del analito. Debido a que la mayoría de los electrodos indicadores son selectivos, normalmente no se requieren etapas de separación de iones previas. Además, las medidas potenciométricas directas son rápidas y se adaptan fácilmente al control automático y continuo de las actividades de los iones.

El convenio de signos en potenciometría está de acuerdo con el convenio para el potencial estándar de electrodo. En este convenio, el electrodo indicador se considera que es el cátodo y el electrodo de referencia el ánodo. Para las medidas potenciométricas directas, el potencial de la celda puede expresarse como una suma del potencial del electrodo indicador, del potencial del electrodo de referencia, y del potencial de unión:

$$E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (0.1)$$

Para el catión Xⁿ⁺ a 25 °C, la respuesta del electrodo indicador toma la forma nernstiana general.

$$E_{ind} = L - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[a_x]} \quad (0.2)$$

$$E_{ind} = L - \frac{0.0592}{n} pX \quad (0.3)$$

Donde L es una constante y a_x es la actividad del catión. Para los electrodos indicadores metálicos L es normalmente el potencial del electrodo estándar; para los electrodos de membrana L es la suma de varias constantes, incluyendo el potencial de asimetría dependiente del tiempo, de magnitud indeterminada.

La sustitución de la ecuación (0.3) en la ecuación (0.1) da, después de reordenar

$$pX = -\log a_x = -\frac{E_{celda} - (E_j - E_{ref} + L)}{0.0592/n} \quad (0.4)$$

Los términos constantes entre paréntesis pueden combinarse para dar una nueva constante K:

$$pX = -\log a_x = -\frac{E_{celda} - K}{0.0592/n} \quad (0.5)$$

$$K = E_j - E_{ref} + L \quad (0.6)$$

Para un anión A^n se invierte el signo de la Ecuación (0.5):

$$pA = \frac{E_{celda} - K}{0.0592/n} \quad (0.7)$$

Todos los métodos potenciométricos directos se basan en las ecuaciones (0.5), (0.6) o en la (0.7). La diferencia de signo en las dos ecuaciones tiene una sutil pero importante consecuencia en la forma en que los electrodos selectivos de iones se conectan a pH-metros y a los medidores de p-Ion. Cuando se resuelven las dos ecuaciones para E_{celda} , se encuentra que para los cationes:

$$E_{celda} = K - \frac{0.0592}{n} pX \quad (0.8)$$

Y para los aniones:

$$E_{celda} = K + \frac{0.0592}{n} pA \quad (0.9)$$

La ecuación (0.8) muestra que un aumento en pX da lugar a una disminución en E_{celda} con un electrodo selectivo de cationes. Así, cuando se conecta un voltímetro de elevada resistencia a la celda de la manera usual, con el electrodo indicador unido a la terminal positiva, la lectura del medidor disminuye a medida que el pX aumenta.

Para eliminar este problema, los fabricantes de instrumentación generalmente invierten las conexiones de forma que los electrodos sensibles a cationes se conecten a la terminal negativa del dispositivo medidor del potencial. Entonces las lecturas en el medidor aumentan con el

incremento de pX. Los electrodos selectivos de aniones, por otro lado, se conectan a la terminal positiva del medidor de forma que los aumentos en pA también den lecturas mayores.

El uso del pH-metro para determinar la concentración de iones H^+ en una disolución es un claro ejemplo de potenciometría directa.

Detección del punto final.

En las *valoraciones potenciométricas* se valora una muestra con una disolución de concentración conocida de agente valorante y se realiza un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia. El punto final de la valoración se observa cuando se produce un cambio brusco en el valor de ese potencial. Los principales métodos de localización del punto final en valoraciones potenciométricas son la determinación gráfica del punto de inflexión de la curva de valoración, los métodos analíticos basados en el cálculo de la primera o segunda derivada de la curva o la valoración a potencial fijo y conocido correspondiente al punto de equivalencia, además del método de Gran.

Los métodos gráficos son, a menudo, tediosos y son considerados menos precisos por lo que suelen evitarse y la detección potenciométrica del punto final se realiza habitualmente por el método de la primera o segunda derivada del potencial respecto al volumen de reactivo añadido.

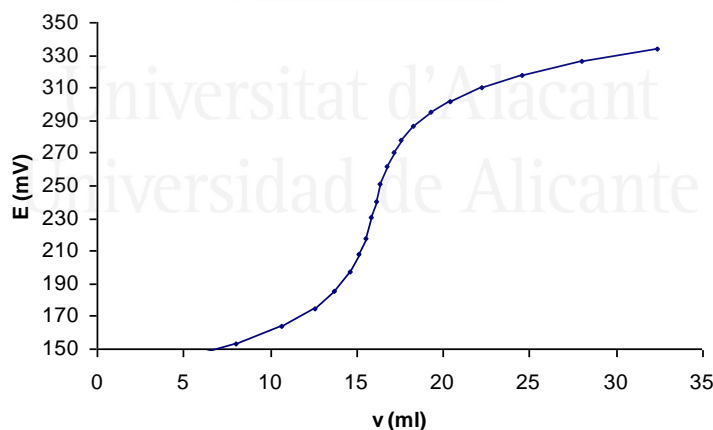


Gráfico 1.6. Valoración potenciométrica con $AgNO_3$ de la disolución resultante del ataque ácido a una muestra de cemento mediante un electrodo selectivo a iones Ag^+ y electrodo de referencia $Ag/AgCl$.

En el gráfico 1.6 se representa la función del potencial en milivoltios según se va incrementando el contenido de la solución utilizada de $AgNO_3$, apreciándose el punto de inflexión que determina el punto final de valoración.

Este método es bastante exacto pero exige la lectura precisa de los potenciales a lo largo de toda la curva de valoración, lo que hace que el procedimiento sea lento y susceptible de errores por la inestabilidad del potencial en las cercanías del punto final debido a las bajas concentraciones existentes del ión indicado. No obstante, estos problemas pueden superarse mediante la utilización de sistemas de valoración automáticos.

El punto final potenciométrico es ampliamente aplicable y proporciona datos más exactos que el método correspondiente que utiliza indicadores visuales. Es particularmente útil para la valoración de disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas en una disolución.

Valoraciones a un potencial fijo.

Cuando se conoce el potencial del electrodo indicador en el punto de equivalencia, bien por medidas experimentales previas o por cálculos teóricos, el punto final se puede determinar simplemente por adición directa de reactivo valorante hasta que se alcanza dicho potencial fijo del punto de equivalencia.

Esta técnica es análoga a una valoración clásica con indicadores y es cómoda y muy rápida.

Métodos de primera o segunda derivada

La detección del punto final a través de métodos analíticos basados en el cálculo de la primera (gráfico 2.6) o segunda derivada (gráfico 3.6) consiste en detectar el máximo, correspondiente a la primera derivada, de la curva de valoración, o el corte con el eje de la curva de segunda derivada, dado que estas condiciones corresponden al punto de inflexión (máxima pendiente) de la curva sigmoideal (gráfico 1.6). Estos son los métodos más utilizados en valoradores automáticos y son prescritos incluso en la normativa ASTM para la determinación de cloruros en cemento y hormigón.

El método consiste en calcular el cambio de potencial por unidad de volumen de reactivo (es decir, $\frac{\Delta E}{\Delta V}$). La curva representativa de este factor en función del volumen añadido presenta un máximo agudo en el punto correspondiente a la valoración final.

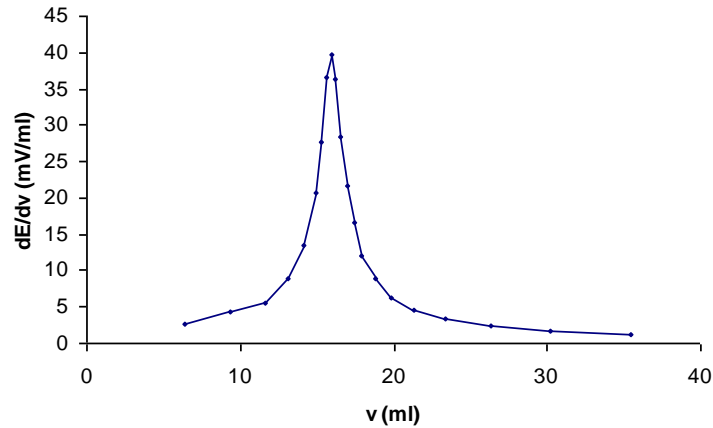


Gráfico 2.6. Cálculo del punto de inflexión de la curva de valoración por el método gráfico de la primera derivada.

Se ha demostrado que el volumen fijado estimando el punto en que la segunda derivada del voltaje respecto al volumen (es decir $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$) se hace igual a cero proporciona mayor exactitud.

La función se hace igual a cero en algún punto entre dos volúmenes cuando ocurre un cambio de signo. El volumen correspondiente a este punto se obtiene por interpolación.

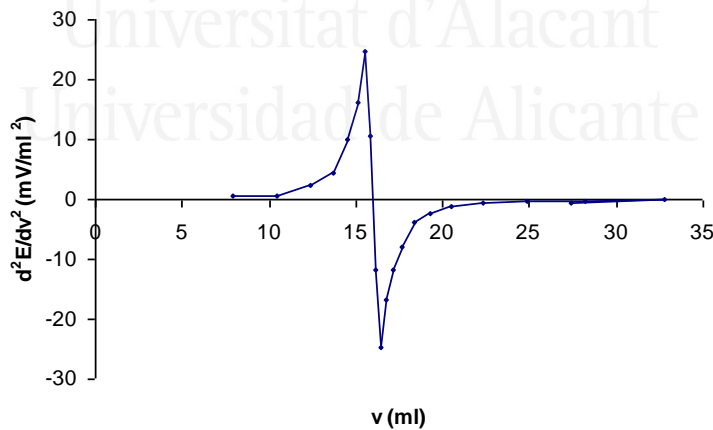


Gráfico 3.6. Cálculo del punto de inflexión de la curva de valoración por el método gráfico de la segunda derivada.

En el gráfico se aprecia cómo la curva representativa de la segunda derivada de la función E - V corta al eje X en el punto de la valoración final.

Estos métodos se basan en el supuesto de que la curva de valoración es simétrica alrededor del punto de equivalencia y, por tanto, la inflexión de la curva corresponde a este punto, tal y como ocurre en el caso de la valoración que nos ocupa en que las especies que participan en el proceso químico reaccionan en relación equimolecular.

Equipo empleado

Las muestras se analizaron con un equipo de análisis automático *METROHM 794 Basic Titrino* unido a un procesador multimuestras *METROHM 778 Sample Processor* que permitió automatizar el análisis hasta un total de 14 muestras. Una vez completa la rueda de muestras de la bandeja circular giratoria (14 espacios), se identifica en el programa correspondiente de ordenador, *METROHM METRODATA VESUV 3.0*, la serie a ensayar y se pone en marcha la operación.



Fotografía 15.6. Equipo de valoración automático

Dado que algunas muestras podrían presentar bajos contenidos de Cl^- se resolvió añadir a las suspensiones 1ml de disolución estándar 0.01M de NaCl previo a las valoraciones a fin de que alcanzaran las concentraciones mínimas que permiten permanecer en el umbral requerido por el equipo de análisis automático. Cada una de las muestras tarda en ser analizada entre 12 y 15 minutos, en función de su contenido de cloruros.

Con los perfiles de concentración obtenidos se procedió al cálculo matemático de los coeficientes de difusión.

Por último, se calcula el contenido de cloruros de la muestra de hormigón, como tanto por ciento respecto a la masa de hormigón, mediante la siguiente expresión:

$$\%Cl^- = \frac{V_E * C_S * 35,453 * 100}{m}$$

Donde:

- $\%Cl^-$ = porcentaje de cloruros de la muestra
- 35,453 = peso atómico del Cl^-
- m = masa de muestra analizada, en gramos
- V_E = volumen de $AgNO_3$ equivalente al cloruro presente (litros)
- C_S = concentración del $AgNO_3$ (mol/litro)

Y para exponer y comparar datos se termina por referir los contenidos de Cl^- a la masa de cemento en cada hormigón:

$$\% Cl^- \text{ s. masa cemento} = \%Cl^- * \frac{\rho \text{ hormigón}}{kg \text{ cemento}}$$

- ρ hormigón = densidad aparente del hormigón en kg/m^3
- kg cemento = contenido de cemento en el hormigón en kg/m^3

Así es como trabaja el equipo de valorado automático METROHM 729 Basic Titrimo, empleado en el análisis de las muestras de esta tesis, proporcionando como resultados los porcentajes de cloruros en cada muestra analizada. En función de estos datos y de la masa de cada sección de 2 mm de la muestra extraída del espécimen en cuestión se obtiene la cantidad de cloruro existente. Seguidamente, para manejar datos con referencias conocidas, las cantidades de Cl^- se refieren a porcentaje sobre masa de cemento en ese hormigón al que pertenece la muestra.

6.2.5. Cálculo de la eficiencia de la EEC.

A partir de los perfiles de distribución de concentraciones de cloruros proporcionados por el equipo de valoración potenciométrica se calcula la eficiencia global de la técnica de EEC, como el porcentaje de Cl^- extraídos comparando el contenido inicial con el obtenido después del tratamiento. De los perfiles se obtienen eficiencias a diferentes profundidades y la tendencia en los resultados, y de las masas totales de Cl^- la eficiencia global, que dado que todos los perfiles tienen la misma masa, se corresponde con el promedio del perfil de las eficiencias.

La extracción de cloruros depende de la disposición relativa entre el ánodo y el cátodo, es decir, de cómo se ha distribuido el flujo eléctrico durante el tratamiento de EEC. En el caso de los

especímenes tipo soporte de sección circular, con el ánodo cubriendo toda la superficie y las armaduras que constituyen el cátodo uniformemente repartidas en la sección, se da una situación de equidistancia entre ambos sistemas tal que cualquier posición de la perforadora en sentido diametral y perpendicular al eje del cilindro dará muestras con eficiencias de extracción muy similares. Así pues, el punto de toma de muestras puede ser cualquiera desde el perímetro exterior, de dirección diametral y perpendicular al eje. Como se verá, en los especímenes de sección rectangular esa condición de isotropía no se da, por la posición relativa del cátodo (barras de armado) con respecto a la superficie exterior. De este modo, previendo diferentes eficiencias según la posición del testigo, se extraerá uno de ellos perpendicular al eje central de la cara mayor y otro de la zona de recubrimiento de la armadura.

De la masa de Cl^- extraída, obtenida por diferencia entre el contenido inicial y final, se obtiene la eficiencia de la EEC en cada caso.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

7. SECUENCIA DE TRABAJOS EXPERIMENTALES

7. SECUENCIA DE TRABAJOS EXPERIMENTALES

7.1. ETAPA 1.- APLICACIÓN DE LA E.E.C. A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN CIRCULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-ÓXIDO DE RUTENIO

En este primer estudio se trabaja con los especímenes tipo soporte de sección circular. Estos especímenes se someten a EEC mediante dos sistemas anódicos a comparar: el primero compuesto por malla Ti-RuO₂ y el segundo formado por un revestimiento de pasta de grafito-cemento de 2 mm de espesor, aplicado mediante proyección por aire comprimido.

Los sistemas de humectación, idénticos para especímenes de distinto sistema anódico, consisten en una red de goteo trabajando de modo continuo en un caso, y de forma periódica regando durante 5 minutos cada cuatro horas en otro caso, siempre con recubrimiento de bayeta de polipropileno para la retención de la humedad. Otro sistema alternativo fue el riego periódico manual directo sobre el ánodo de pasta de grafito sin mediar recubrimiento alguno.

El cátodo en todo caso está formado por las armaduras, unidas entre sí por conectores de acero que constituyen los estribos del armado.

La conexión del sistema anódico de malla Ti-RuO₂, se resuelve uniendo el polo positivo de la fuente eléctrica de corriente continua mediante cable de Cu con terminal en boca de cocodrilo, mordiendo en una protusión de la malla preparada al efecto, todo ello protegido de la atmósfera mediante vaselina. Para el sistema anódico de pasta grafito-cemento, se dispone un sistema de conexión compuesto por bandas de malla Ti-RuO₂ de unos 4 cm de anchura que abrazan el espécimen inmediatamente sobre la pasta de grafito-cemento, con una protusión para conectar a la fuente del mismo modo anterior. Para la conexión catódica, el cable de cobre se conecta por presión al saliente de una de las barras de acero de la armadura mediante un perrillo también de acero, hasta el polo negativo de la fuente eléctrica.

Explicado en esquema, sería como sigue:

1. Mediante sistema anódico compuesto por malla de Ti-RuO₂ con sistema de humectación constante
2. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y sistema de humectación constante

Secuencia de trabajos experimentales

3. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación diaria manual sin capas de polipropileno para retención de la humedad
4. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación automática cada 2 horas sin capas de polipropileno para retención de la humedad

7.1.1. Estudio 1.a. Mediante sistema anódico compuesto por malla de Ti-RuO₂ con sistema de humectación constante

Para la realización de este estudio el espécimen, tras el curado de 28 días en cámara húmeda, fue impermeabilizado en su base mediante una pasta selladora al efecto (Thoroseal de Thoro). El sistema anódico se estableció mediante un recubrimiento del perímetro con una primera capa de bayeta de polipropileno, a continuación se colocó también, cubriendo todo el perímetro, la malla de Ti-RuO₂, tensada y entrelazada, a la que se practicó una protuberancia para conectar con el polo positivo de la fuente eléctrica. Por último, se colocó una última capa de polipropileno recubriendo la malla metálica. Con ello se asegura la retención de la humedad para que funcione el electrolito. Se humedece mediante un sistema de riego por goteo adaptado al perímetro del espécimen, que actúa de modo continuo mediante una bomba hidráulica. Ésta eleva el agua depositada en el fondo del recipiente en el que se contiene todo el conjunto, hasta los goteros situados en la parte superior, trabajando en circuito cerrado. Las características de los distintos procesos de EEC que se aplicaron a los diferentes especímenes se detallan en las tablas correspondientes, a continuación.

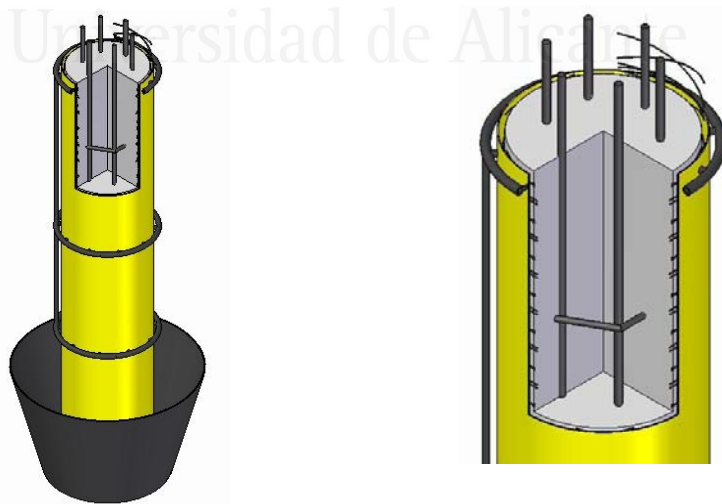


Figura 1.7. Detalle gráfico: montaje del sistema anódico con malla de Ti-RuO₂ y su red de goteo para humectación continua.



Fotografía 1.7. Detalle de montaje del sistema anódico con malla de Ti-RuO₂

ESTUDIO 1.a. SOPORTES SECC.CIRCULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE MALLA DE Ti-RuO₂ Y HUMECTACIÓN CONSTANTE			
Sist. anódico	Malla metálica trenzada en diamante de titanio – óxido de rutenio de 1 mm de espesor y de abertura en sus diagonales de 3,3 cm por 1,2 cm, respectivamente. Resistencia eléctrica de 0,041Ω/m		
% Cl⁻ inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 200 V			
Inicio	30/05/2011 a las 10:00 h	Fin	20/06/2011 a las 8:00 h
Intensidad de corriente	5 A/m ²		
Voltaje inicial	8 V	Voltaje final	20 V
Densidad de carga teórica	5.000.000 C/m ² = 1.571.000 C	Densidad de carga real	1.640.561,40 C
Tiempo teórico	277,95 h	Tiempo real	350,35 h
Observaciones	Humectación mediante riego continuo por bombeo y goteo, incluidos fines de semana, y capas absorbentes poliméricas de polipropileno.		

Tabla 1.7. Resumen de características del Estudio 1.a de la Etapa 1

7.1.2. Estudio 1.b. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y sistema de humectación constante

Después del mismo tratamiento de curado e impermeabilización de su base que el realizado en el estudio anterior, al espécimen se le implanta un sistema anódico compuesto por un recubrimiento de pasta de grafito-cemento proyectado de 2 mm de espesor, que se conecta al polo positivo de la fuente eléctrica mediante una banda de 2 cm de anchura de malla de Ti-RuO_2 embebida en la pasta de grafito y con una protusión para conectar con la fuente. Se protege con una capa de bayeta de polipropileno y se humedece mediante el mismo sistema continuo del estudio anterior.

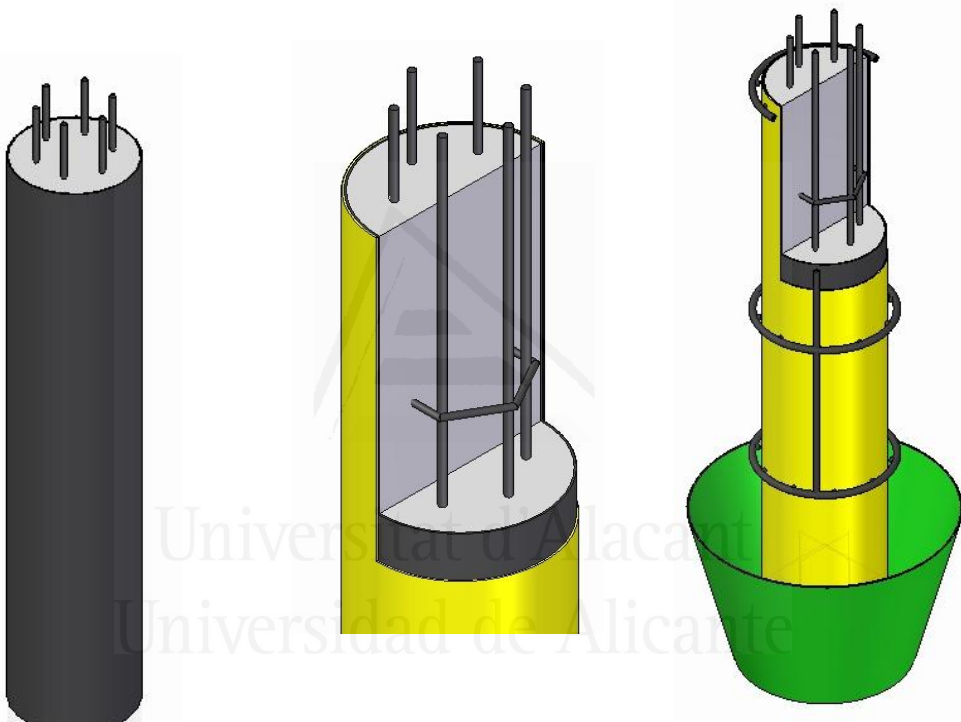


Figura 2.7. Detalle del espécimen con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento.



Fotografía 2.7. Detalle de montaje del espécimen con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento.

ESTUDIO 1.b. SOPORTES SECC.CIRCULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO Y HUMECTACIÓN CONSTANTE			
Tipo de ánodo	Pasta de grafito-cemento con una relación a/c = 0,8 con sustitución de polvo de grafito en un 50 % y espesor de 2 mm		
%Cl⁻ inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 200 V			
Inicio	11/05/2011 a las 12:45 h	Fin	24/05/2011 a las 8:00 h
Intensidad de corriente	5 A/m ²		
Voltaje inicial	12 V	Voltaje final	90 V
Densidad de carga teórica	5.000.000 C/m ² = 1.571.000 C	Densidad de carga real	1.615.950,00 C
Tiempo teórico	277,95 h	Tiempo real	323,25 h
Observaciones	Humectación mediante riego continuo por bombeo y goteo, incluidos fines de semana, y capas absorbentes poliméricas de polipropileno.		

Tabla 2.7. Resumen de características del Estudio 1.b de la Etapa 1

7.1.3. Estudio 1.c. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación diaria manual sin capas de polipropileno para retención de la humedad

La disposición del espécimen para la experimentación es la misma que en el estudio 1.b, salvo que la pasta de grafito-cemento proyectada no se recubre con la bayeta de polipropileno, con lo que recibe directamente el agua que se le aplica manualmente con periodicidad variable. Se trata de evaluar la capacidad de la pasta de mantener la humedad por sí misma, y de valorar también la eficiencia comparativa de la EEC al reducir la carga eléctrica por unidad de superficie.

ESTUDIO 1.c. SOPORTES SECC.CIRCULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO HUMEDECIDO MANUALMENTE CADA DÍA			
Tipo de ánodo	Pasta de grafito-cemento con una relación a/c = 0,8 con sustitución de polvo de grafito en un 50 % y espesor de 2 mm		
%Cl inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 300 V			
Inicio	20/05/2011 a las 9:00 h	Fin	11/07/2011 a las 14:00 h
Intensidad de corriente	5 A/m ²		
Voltaje inicial	15 V	Voltaje final	75 V
Densidad de carga teórica	3.000.000 C/m ² = 942.477,8 C	Densidad de carga real	1.106.030,16 C
Tiempo teórico	166,75 h	Tiempo real	194,34 h
Observaciones	Humectación mediante riego manual una vez por jornada de trabajo de 5 a 8 h/día sin capas poliméricas absorbentes		

Tabla 3.7. Resumen de características del Estudio 1.c de la Etapa1

7.1.4. Estudio 1.d. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación automática cada 2 horas sin capas de polipropileno para retención de la humedad

Es el mismo sistema anódico de los dos últimos estudios, pero en este caso la humectación se produce mediante el sistema de riego por goteo de los estudios a y b, sólo que sin protección de bayeta de polipropileno, con una duración de 5 minutos y una periodicidad de 2 horas. Para ello

se utiliza un programador-temporizador al que se conecta la bomba hidráulica del sistema de riego por goteo. La carga eléctrica total es de $5 \cdot 10^6$ C/m², y se trata de evaluar la capacidad de la pasta de grafito-cemento de mantener sus condiciones ante la erosión por lavado producida por el sistema de riego al carecer de la protección de las capas absorbentes de bayeta de polipropileno.



Fotografía 3.7. Montaje de espécimen tipo soporte de sección circular con riego periódico sin capas absorbentes estudio 1.d, junto a otro con protección (estudio 1.b).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ESTUDIO 1.d. SOPORTES SECC.CIRCULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO HUMEDECIDO POR RIEGO AUTOMÁTICO CADA DOS HORAS			
Tipo de ánodo	Pasta de grafito-cemento con una relación a/c = 0,8 con sustitución de polvo de grafito en un 50 % y espesor de 2 mm		
% CI inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 200 V			
Inicio	20/10/2011 a las 10:00 h	Fin	10/12/2011 a las 12:00 h
Intensidad de corriente	1-2 A/m ²		
Voltaje inicial	15 V	Voltaje final	140 V (>200 paradas)
Densidad de carga teórica	5.000.000 C/m ² = 1.571.000 C	Densidad de carga real	1.530.629 C
Tiempo teórico	111,17 h	Tiempo real	144,50 h
Observaciones	Humectación mediante riego continuo por bombeo y goteo, incluidos fines de semana, sin capas poliméricas absorbentes		

Tabla 4.7. Resumen de características del Estudio 1.d de la Etapa1

7.2. ETAPA 2.- APLICACIÓN DE LA E.E.C. A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN RECTANGULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-ÓXIDO DE RUTENIO

Para la segunda etapa de estudios se emplean especímenes tipo soporte de sección rectangular. Los diferentes estudios se describen a continuación:

7.2.1. Estudio 2.a. Mediante sistema anódico compuesto por malla de Ti-RuO₂ con sistema de humectación constante, y capas de polipropileno para retención de la humedad

La disposición es la misma que en el caso del estudio 6.1.a. La única diferencia reseñable es que, al ser el perímetro cuadrangular en lugar de circular, el ajuste de la malla de Ti-RuO₂ a la superficie del elemento es más difícil, y requiere de unos elementos de acoplamiento y apriete. Esto se resolvió mediante unas bandas de madera que se sujetan mediante bridas de plástico a

cada cara del perímetro, dispuestas a unos 40 cm de distancia entre sí, o sea, en número de dos por cada espécimen, que acoplan la malla metálica a las caras del mismo.

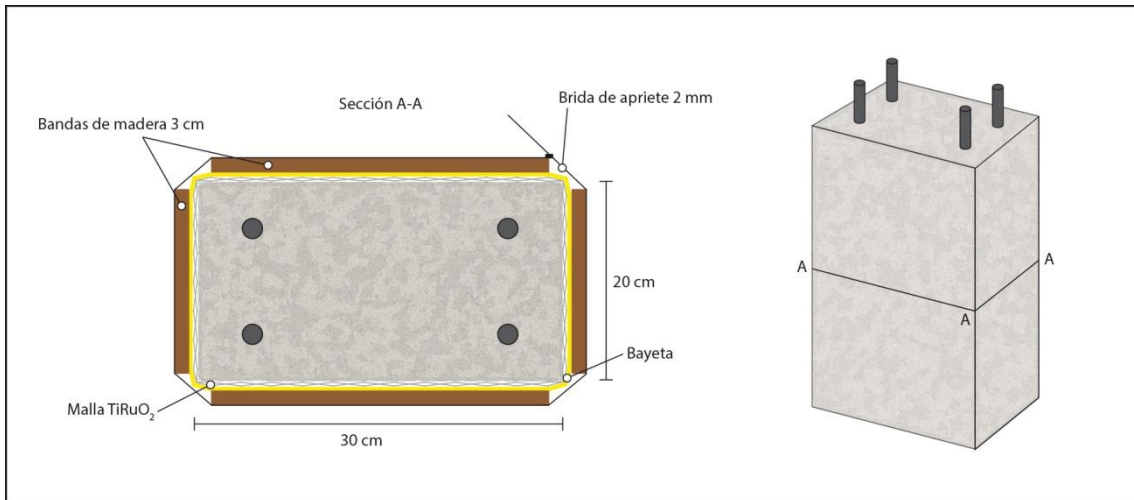


Figura 3.7. Esquema de disposición de sistema anódico a base de malla $Ti-RuO_2$ en especímenes tipo soporte de sección rectangular. Vista de sección en planta.

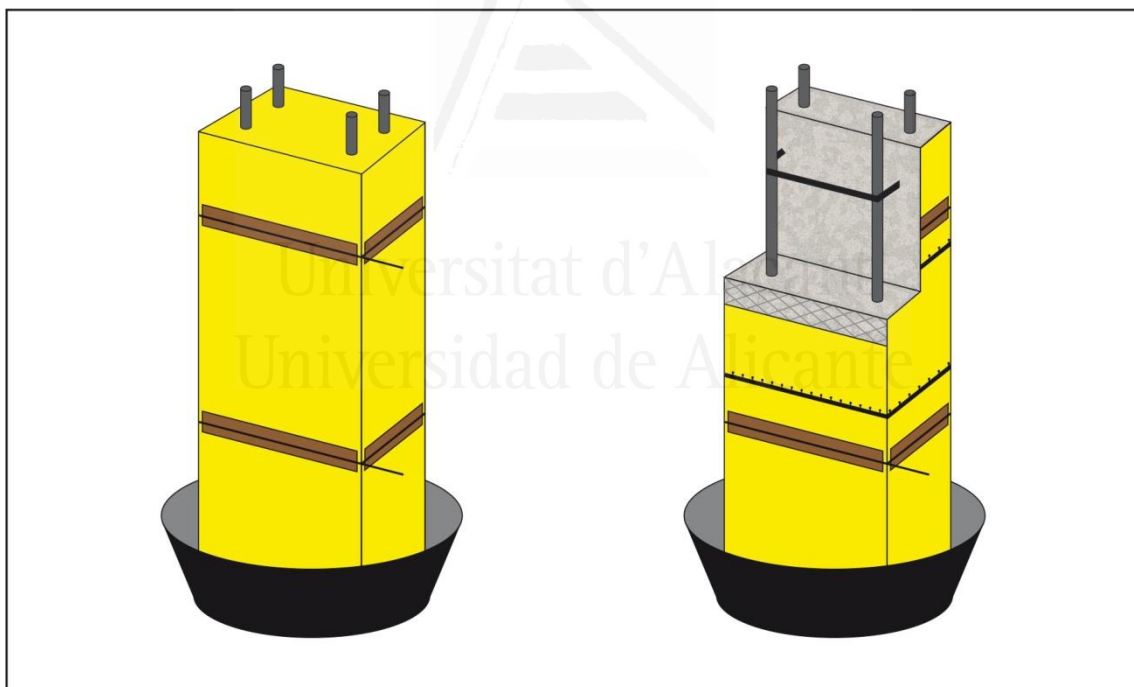


Figura 4.7. Esquema de disposición de sistema anódico a base de malla $Ti-RuO_2$ en especímenes tipo soporte de sección rectangular. Vista en perspectiva.



Fotografía 4.7. Montaje de espécimen tipo soporte de sección rectangular y sistema anódico con malla Ti-RuO₂. Detalle de ajuste con bandas de madera (estudio 2.a.)

Como en el caso anterior, se exponen los datos característicos en los siguientes cuadros resumen.

ESTUDIO 2.a. SOPORTES SECC.RECTANGULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE MALLA DE Ti-RuO₂ Y HUMECTACIÓN CONSTANTE			
Sist. anódico	Malla metálica trenzado en diamante de titanio – óxido de rutenio de 1 mm de espesor y de abertura en sus diagonales de 3,3 cm por 1,2 cm, respectivamente. Resistencia eléctrica de 0,041Ω/m		
% CI inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 200 V			
Inicio	09/05/2012 a las 12:00 h	Fin	23/05/2012 a las 8:30 h
Intensidad de corriente	3-5 A/m ²		
Voltaje inicial	17 V	Voltaje final	35-57 V (3-5 A/m ²)
Densidad de carga teórica	5.10 ⁶ C/m ² = 4.850.000 C	Densidad de carga real	4.898.250,40 C
Tiempo teórico	277:47 h	Tiempo real	280:25 h
Observaciones	Humectación mediante riego continuo por bombeo y goteo, incluidos fines de semana, y capas absorbentes poliméricas de polipropileno.		

Tabla 5.7. Resumen de características del Estudio 2a de la Etapa2

7.2.2. Estudio 2.b. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y sistema de humectación constante, con capas de polipropileno para retención de la humedad.

Se dispone el mismo sistema anódico del Estudio 1.b., con su mismo sistema de humectación. La diferencia consiste en que la conexión del ánodo de pasta grafito-cemento proyectada se realiza mediante bandas de fieltro de grafito de unos 6 cm de anchura en cuyo interior se aloja una tira de 3 cm de anchura por unos 20 cm de longitud de malla Ti-RuO₂, con una protusión en el centro que asoma del fieltro de grafito para conectar a la fuente del mismo modo que en los casos anteriores. Estas bandas se colocan abrazando al espécimen en sentido horizontal, separadas entre sí 50 cm aproximadamente. Para la conexión catódica, el cable de cobre se conecta por presión al saliente de una de las barras de acero de la armadura mediante un perrillo también de acero, hasta el polo negativo de la fuente eléctrica.



Fotografía 5.7. Especímenes con sistema anódico pasta grafito-cemento. Proyectado y montado. Detalle de conexiones (estudios 2b y 2c).

ESTUDIO 2.b. SOPORTES SECC.RECTANGULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO Y HUMECTACIÓN CONSTANTE			
Tipo de ánodo	Pasta de grafito-cemento con una relación a/c = 0,8 con sustitución de polvo de grafito en un 50 % y espesor de 2 mm		
%Cl⁻ inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 200 V			
Inicio	07/02/2012 a las 12:00 h	Fin	07/03/2012 a las 9:00 h
Intensidad de corriente	2-5 A/m ²		
Voltaje inicial	27 V	Voltaje final	Variable (>200 V averías)
Densidad de carga teórica	5.10 ⁶ C/m ² = 4.850.000 C	Densidad de carga real	4.828.788C
Tiempo teórico	384:55 h	Tiempo real	446:30 h
Observaciones	Humectación mediante riego continuo por bombeo y goteo, incluidos fines de semana, y capas absorbentes poliméricas de polipropileno.		

Tabla 6.7. Resumen de características del Estudio 2b de la Etapa2

7.2.3. Estudio 2.c. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación 5 min. cada 4 horas, con capas de polipropileno para retención de la humedad

Como en los dos casos anteriores, se protege el espécimen mediante capas de bayeta de polipropileno, no tanto para el mantenimiento de la humedad como para la protección mecánica de la pasta ante la acción de lavado del agua de riego. En el apartado de resultados se verá cómo la experiencia de los estudios de la Etapa 1 confirma que este efecto se produce si se somete el recubrimiento de pasta grafito-cemento a la acción directa del sistema de humectación por la inexistencia de capas protectoras absorbentes de bayeta de polipropileno. De tal modo que, para preservar el sistema anódico a base de pasta grafito-cemento, es recomendable utilizar este tipo de recubrimiento.

ESTUDIO 2.c. SOPORTES SECC.RECTANGULAR CON SISTEMA ANÓDICO A BASE DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO Y HUMECTACIÓN 5 min. c/ 4 h.			
Tipo de ánodo	Pasta de grafito-cemento con una relación a/c = 0,8 con sustitución de polvo de grafito en un 50 % y espesor de 2 mm		
%Cl⁻ inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 200 V			
Inicio	13/03/2012 a las 12:00 h	Fin	12/04/2012 a las 19:10 h
Intensidad de corriente	2-5 A/m ²		
Voltaje inicial	10 V	Voltaje final	Variable (>200 V averías)
Densidad de carga teórica	5.10 ⁶ C/m ² = 4.850.000 C	Densidad de carga real	4.880.009C
Tiempo teórico	384:55 h	Tiempo real	446:30 h
Observaciones	Humectación mediante riego continuo por bombeo y goteo, incluidos fines de semana, y capas absorbentes poliméricas de polipropileno.		

Tabla 7.7. Resumen de características del Estudio 2c de la Etapa2

7.3. ETAPA 3.- VALORACIÓN DEL EFECTO FORMA: COMPARATIVO ENTRE ENSAYOS HOMOGÉNEOS SOBRE PROBETAS DE SECCIÓN CIRCULAR FRENTE A LOS REALIZADOS SOBRE PROBETAS DE SECCIÓN CUADRANGULAR SEGÚN LOS ESTUDIOS 1 Y 2

En esta etapa se pasó a valorar comparativamente las experiencias obtenidas entre los estudios de las etapas 1 y 2. En el caso de la primera etapa, al tratarse de especímenes de sección circular, el sistema anódico es siempre equidistante del cátodo compuesto por todas las armaduras interconectadas por los estribos, de modo que el campo eléctrico establecido durante la EEC se podría considerar como uniforme, o uniformemente repartido. Esta singularidad, función de la geometría del elemento a tratar, en primer lugar implica que el punto de toma de muestra es indiferente en cualquier lugar del perímetro, debido a la isotropía del sistema. De otra parte, es esperable que la eficiencia del tratamiento sea mejor o al menos más uniforme que en elementos estructurales en los que, debido a geometrías y disposiciones de armaduras más heterogéneas, los campos eléctricos creados entre los sistemas anódicos y catódicos (armaduras)

no tengan esa uniformidad. Este efecto ya se puso de manifiesto en los trabajos de Ihekwaba, Hannson, Garcés, Climent y otros desde 1992 [12-14], [52-53].

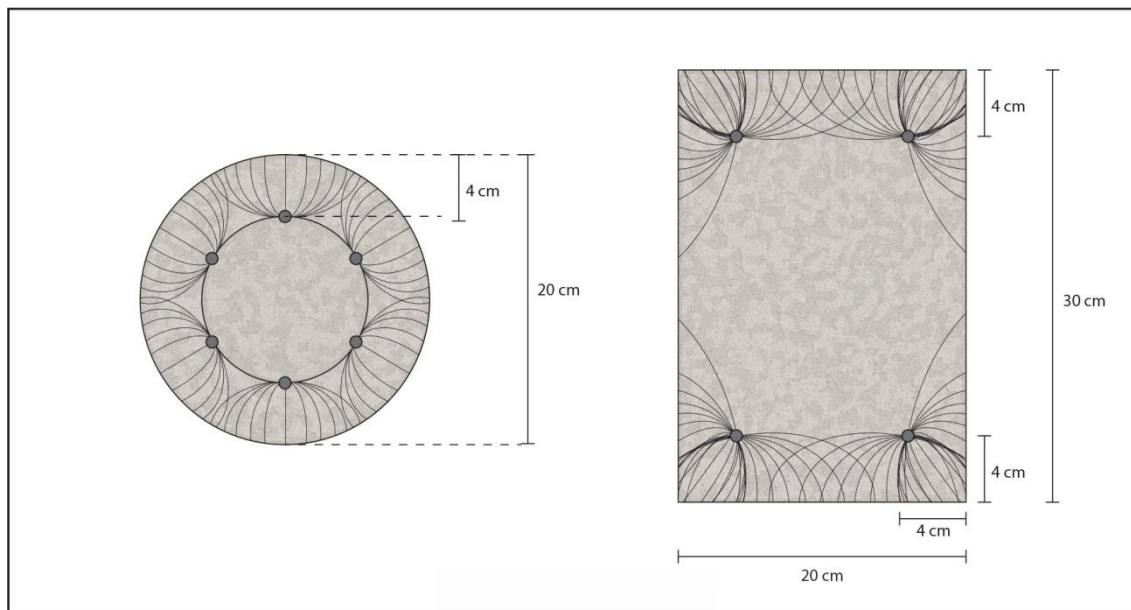


Figura 5.7. Esquema comparativo de líneas de flujo eléctrico entre elementos estructurales de sección circular y de sección cuadrangular, entre cátodo y ánodo durante la EEC.

El análisis comparativo entre tratamientos realizados con los mismos sistemas, primero a especímenes de sección circular y después a otros de sección rectangular, es muy significativo a este respecto, como se verá en los capítulos de Discusión y Resultados.

Consecuentemente, es también previsible que la anisotropía de los especímenes de sección rectangular conduzca a diferencias de eficiencia del tratamiento de EEC según la posición relativa respecto de la vertical de las armaduras. A fin de constatar esta hipótesis, de los citados especímenes, a los tratados en los estudios denominados 2a y 2c les fueron extraídos dos testigos, a saber: el primero (1 en la figura 6.7) en la posición habitual, parte central de la cara mayor, paralelo al eje menor, equidistante por lo tanto de las armaduras. El segundo testigo se extrae en la misma cara, pero de la zona concreta de recubrimiento de las armaduras (2 en la figura 6.7), hasta alcanzar las mismas como máxima profundidad. Las conclusiones en base a los perfiles de cloruros resultantes de este otro estudio comparativo también se refieren con detalle en el apartado de Resultados.

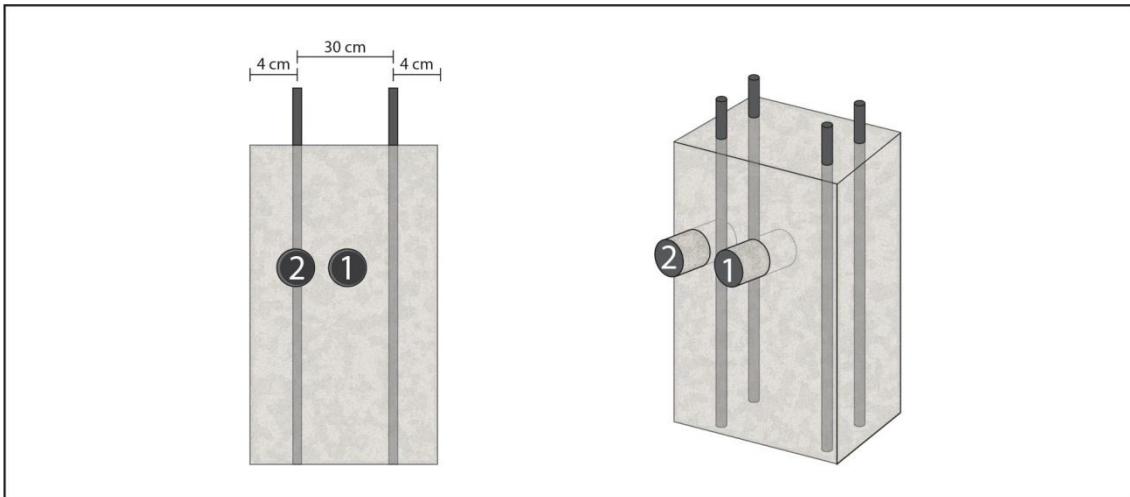


Figura 6.7. Esquema de la disposición de la extracción de testigos en los especímenes tipo soporte de sección rectangular.

7.4. ETAPA 4.- APLICACIÓN DE PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN CATÓDICA A PROBETAS PRISMÁTICAS DE HORMIGÓN ARMADO CON PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO Y DISTINTAS VÍAS DE CONTAMINACIÓN POR CLORUROS. EFICIENCIA DE LOS MÉTODOS

7.4.1. Especímenes sometidos a Protección Catódica (PC)

Se trata con estos ensayos de averiguar en qué grado un proceso de protección catódica reduce o incluso impide la corrosión en especímenes con un alto grado de contaminación inicial por cloruros, y cómo evoluciona este grado de protección durante el tiempo de aplicación del tratamiento, mientras están siendo sometidos a un proceso continuado de contaminación externa también por cloruros. Todo ello se experimenta mediante especímenes dotados de un sistema anódico compuesto por una pasta grafito-cemento de 2 mm de espesor en la que están embebidos los electrodos de barras de grafito que servirán de contactos eléctricos, a fin de someter también a prueba este diseño concreto de sistema anódico.

Las probetas prismáticas, una vez transcurrido el proceso de curado de la capa anódica, se completan con las conexiones del ánodo al polo positivo de la fuente y demás aditamentos. Se comienza por practicar unas hendiduras en la pasta para albergar las barras de grafito, que una vez colocadas se recubren a su vez de pasta de grafito-cemento para solidarizarlas por completo con el ánodo. La conexión se realiza mediante boca de cocodrilo que muerde en los salientes de las barras de grafito. Se practica también una perforación hasta la proximidad de las armaduras en la que se coloca un tubo de plástico que servirá de receptáculo al electrodo de referencia para

Secuencia de trabajos experimentales

las mediciones electroquímicas. Se concluye el montaje con el acoplamiento sobre la superficie anódica de un vaso de PVC que servirá de embalse para el electrolito, en este caso compuesto por agua destilada.

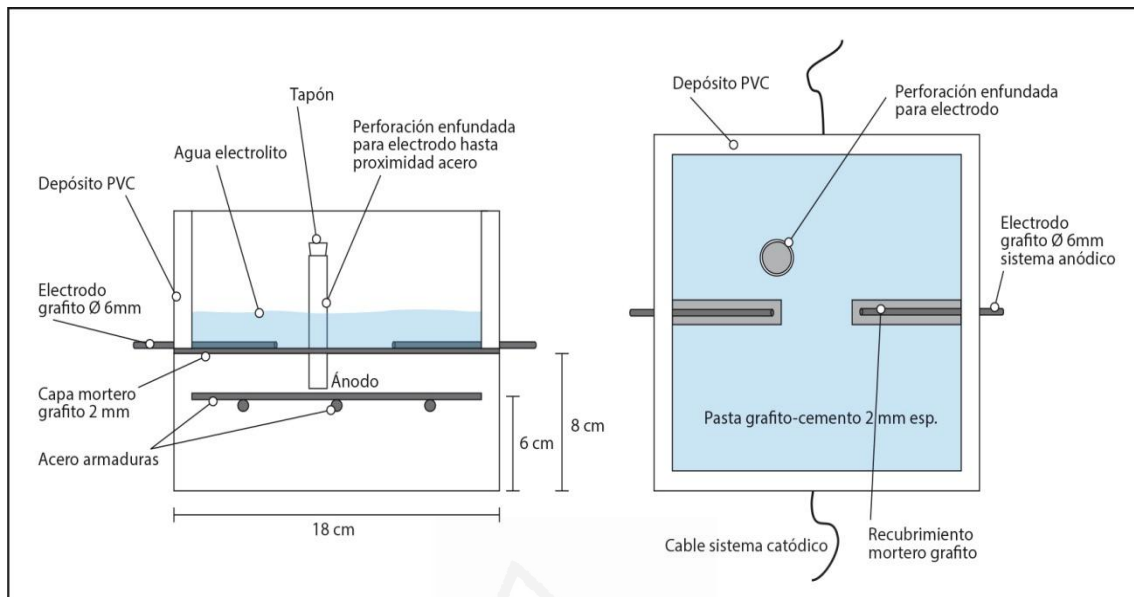


Figura 7.7. Esquema de montaje de sistema anódico y monitorización en especímenes tipo losa prismática.



Fotografía 6.7. Detalle de elementos de conexión anódica, vaso y receptáculo para electrodo de referencia.

Para ello se utilizan las probetas prismáticas tipo losa definidas en el apartado 5.1.3, que han sido fabricadas con un contenido de NaCl del 2% respecto de la masa de cemento. La experiencia se desarrolla sobre un juego de cuatro de estos especímenes, más dos que han sido previamente sometidos a EEC. Por una parte se dispone una serie de tres de ellos (dos de los fabricados sin cloruros más uno de los que fue previamente sometido a EEC), que servirán

como referencia, esto es, serán sometidos al proceso continuado de contaminación y no se les aplicará ningún proceso electroquímico. Se designan mediante el sufijo acrónimo REF, y representan el proceso de contaminación que sufre una estructura en servicio con un alto grado de contaminación inicial y además, es sometida a procesos de penetración de cloruros debido a las condiciones ambientales del entorno en el que está emplazada. La segunda serie de especímenes, idénticos a las anteriores tanto en dimensiones como en composición, ya que han sido fabricados en la misma amasada, sí que son sometidos a un tratamiento de PC mediante la aplicación de una corriente de densidad 15 mA/m^2 de superficie anódica de hormigón expuesta durante un amplio período de tiempo (25 semanas). Todas ellas, las seis, están situadas en el mismo espacio, separadas apenas un metro, para que las condiciones ambientales sean idénticas. Los especímenes que denominaremos APC son contaminados mediante el mantenimiento en su superficie superior de una lámina líquida de disolución 1M de NaCl, lo que se conviene en llamar Condición de Contaminación A (Cond.A), y pretende representar la que se produce en una estructura de hormigón armado en ambientes marinos altamente contaminantes como son las zonas de salpicaduras y las carreras de mareas. Los denominados BPC son tratados, durante el mismo tiempo, por rociado una vez por semana con 65 ml de NaCl 0,5M, queriendo asemejar la contaminación que se produce por la fusión de sales de deshielo sobre estructuras de hormigón armado como por ejemplo, el tablero de un puente en épocas y zonas de clima frío. Es la Condición de Contaminación B (Cond.B). Los dos últimos especímenes son los que, antes de sufrir la experiencia que se está describiendo, pero sólo en la condición de contaminación B, han sido sometidos a un proceso previo de extracción electroquímica de cloruros (EEC), y serán por lo tanto tratados en el apartado siguiente. Las denominaciones de los cuatro especímenes a estudiar en este apartado son:

CONDICIÓN DE CONTAMINACIÓN	REFERENCIA, SIN TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO	SOMETIDAS A P.C.
Cond. A (Embalse continuo de NaCl 1M)	APCREF	APC
Cond. B (rociado semanal de NaCl 0,5M)	BPCREF	BPC

Tabla 8.7. Denominación de las probetas sometidas a PC.



Fotografía 7.7. Conexión de juego de 3 probetas en serie con fuente eléctrica de corriente continua.

El día del inicio de las experiencias se midieron los potenciales de corrosión E_{corr} , comprobándose su similitud al inicio del tratamiento.

ESPECÍMENES	E_{corr} (mV)
APCREF	-275
APC	-182
BPCREF	-247
BPC	-300

Tabla 9.7. Datos iniciales de E_{corr} en mV

Al cabo de 14 días de iniciado el tratamiento, comenzó la práctica de mediciones electroquímicas completas, esto es: potencial eléctrico de alimentación E_{feed} ; potencial anódico E_{an} ; potencial catódico al corte de corriente E_{cat1} , y potencial de corrosión E_{corr} , todo ello en milivoltios, así como el índice de corrosión i_{corr} en $\mu A/cm^2$. Los resultados se fueron tomando en principio diariamente durante las dos primeras semanas, obteniéndose hasta entonces los datos que se representan en los gráficos siguientes.

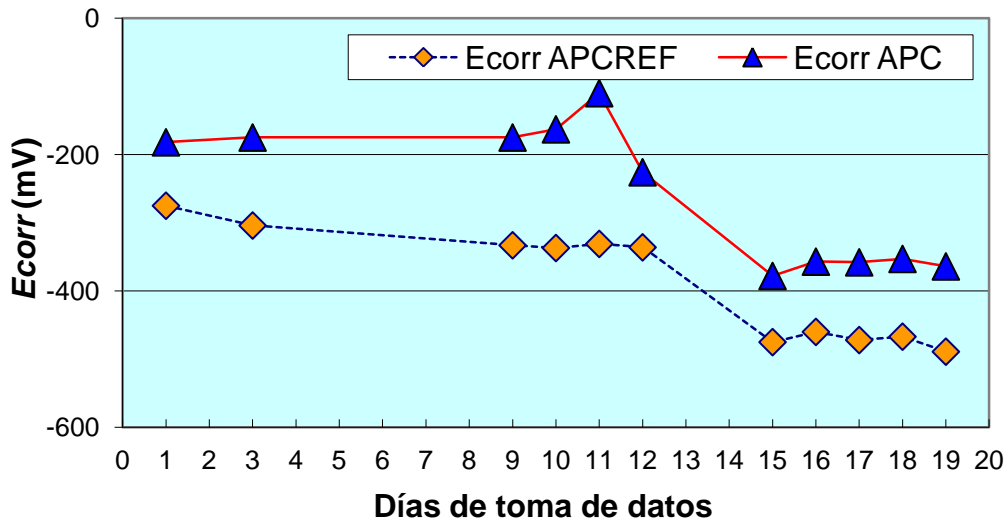


Gráfico 1.7. Valores diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas APC y APCREF 20 primeros días.

El gráfico 1.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas APC y APCREF durante los primeros 20 días de tratamiento. Se aprecia que durante estos primeros, el espécimen APC presenta datos de E_{corr} entre 100 y 150 mV menos negativos que el de referencia. La probeta APCREF después de este corto espacio de tiempo ya arroja potenciales E_{corr} más negativos que -400 mV, lo que por sí solo ya es indicativo del inicio de la corrosión.

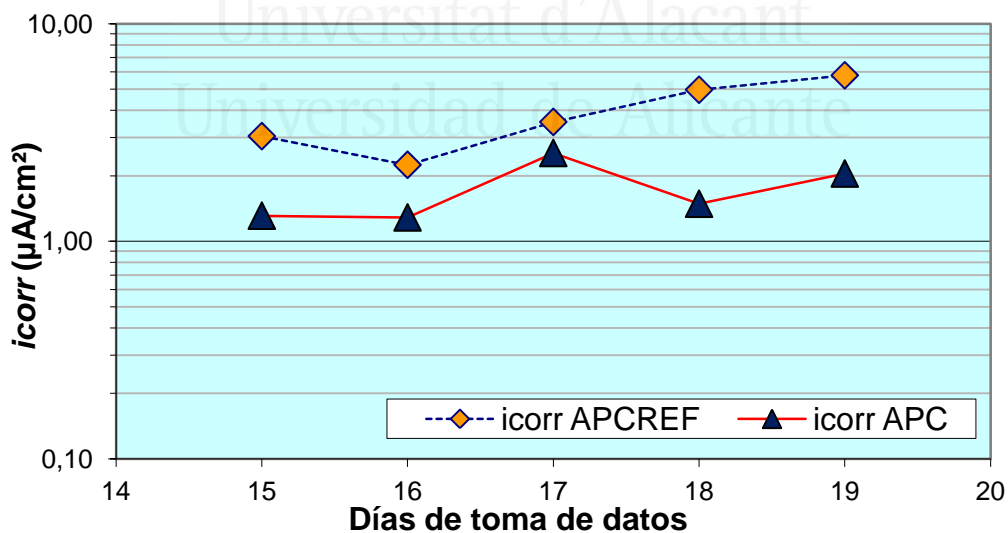


Gráfico 2.7. Valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas APC y APCREF, primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

El gráfico 2.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ obtenidos de las probetas APC y APCREF cada uno de los días de esta tercera semana de tratamientos. De su observación se

Secuencia de trabajos experimentales

constata el proceso de corrosión de APCREF, con datos de i_{corr} entre 2,2 y 6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que APC mantiene este parámetro casi constante en el mismo período (i_{corr} entre 1 y 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Se evidencia por lo tanto el inicio del proceso de corrosión en APCREF, mientras que la PC está preservando de la oxidación a APC, a pesar de la contaminación que está experimentando, tanto externa como interna.

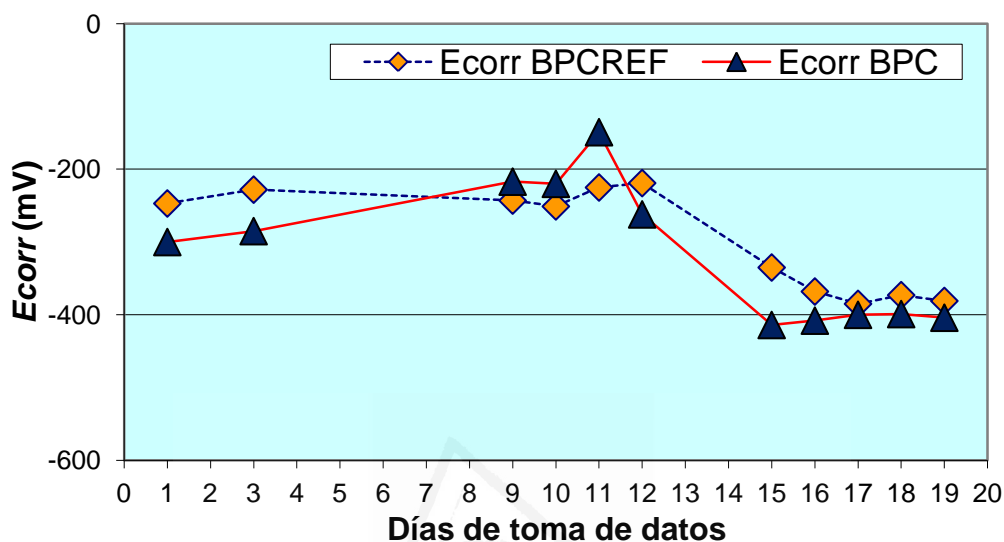
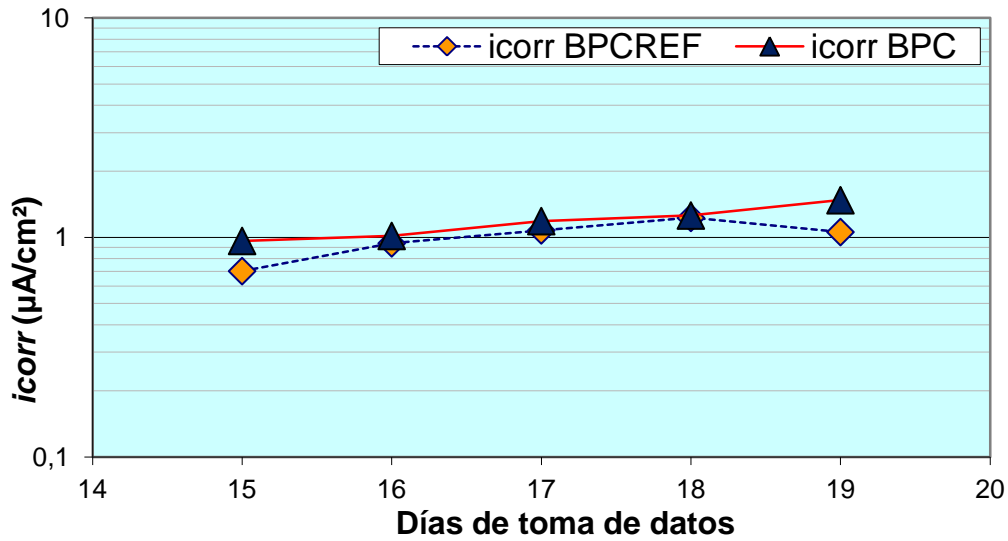


Gráfico 3.7. Valores diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas BPC y BPCREF 20 primeros días.

El gráfico 3.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas BPC y BPCREF durante los primeros 20 días de tratamiento. Con la contaminación en Cond.B, durante el mismo período de tiempo, como puede observarse en el gráfico 3.7, los resultados relativos de E_{corr} no muestran una tendencia clara: las diferencias son pequeñas e incluso menos negativas en el espécimen de referencia. En todo caso, ninguna de las dos probetas baja claramente del nivel de los -400 mV, por lo que parece que el proceso de corrosión todavía no se ha desencadenado.



Gráfico

4.7. Valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPC y BPCREF primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

El gráfico 4.7 representa los datos de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ obtenidos de las probetas BPC y BPCREF cada uno de los días de esta tercera semana de tratamientos.

La apreciación anterior se refuerza con los datos de i_{corr} representados en el gráfico 4.7. No se aprecian diferencias significativas entre BPC y BPCREF, y en todos los casos siempre por debajo de $1,5 \mu A/cm^2$ (corrosión moderada).

Con carácter general se puede afirmar que en todos los especímenes, tratados y no tratados con PC, se evidencia una caída a datos de E_{corr} más negativos a partir de la segunda semana del proceso.

El conjunto de resultados de E_{corr} e i_{corr} de las tres primeras semanas evidencian que el método de PC se muestra eficaz en Cond. A, y de efectos menos acusados en Cond.B. En todos los casos se aprecia cómo a pesar de la PC el proceso de oxidación se va desarrollando, aunque todavía se encuentra en grado moderado.

Siguió el proceso de PC y la consiguiente toma de datos durante cinco meses, de la siguiente manera:

- Semana 1 a la 14: tratamiento continuo durante días 1 al 6. El día 6 se registran los datos de Efeed (diferencia de potencial de la corriente circulante a través de cada probeta), Ean (potencial anódico) y Ecat* (potencial catódico con paso de corriente). A continuación se corta la corriente para medir los parámetros Ecat1 (potencial catódico de cada uno de los especímenes tratados a 1 seg. exacto del corte de la corriente); Ecat2 (el mismo potencial catódico, pero a las 4 horas del corte de la corriente), para medir la despolarización y así

Secuencia de trabajos experimentales

averiguar si se da o no la condición de pasivación de las armaduras de los especímenes, y las mediciones de E_{corr} e i_{corr} a las 24 horas del corte de la corriente. Como la práctica de estas últimas mediciones precisa del orden de las 3 horas, el tratamiento de PC se está aplicando realmente durante 141 horas de las 168 horas de la semana, es es, el 84% del tiempo, mientras que la contaminación externa actúa de forma continua.

- Semanas 14 a 18: se suspenden los tratamientos electroquímicos manteniendo cortada la corriente para observar la evolución de los especímenes en caso de producirse esta circunstancia, mientras sigue practicándose la contaminación externa.
- Semanas 18 a 25: se restablecen los tratamientos electroquímicos y sigue la práctica de la contaminación.

A continuación se exponen los datos recogidos mediante los gráficos que los representan, primero los resultados de E_{corr} e i_{corr} .

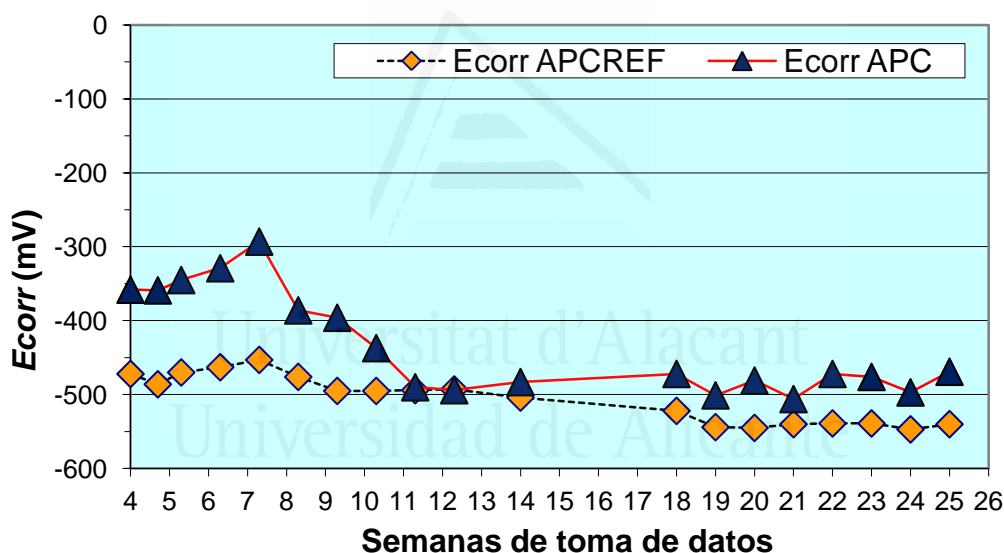


Gráfico 5.7. Valores semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas APC y APCREF.

El gráfico 5.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas APC y APCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos.

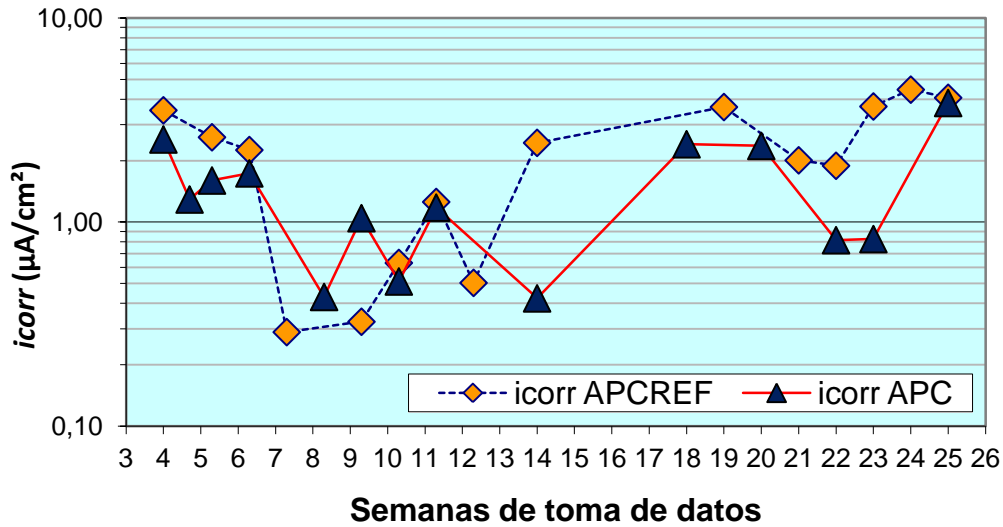


Gráfico 6.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas APC y APCREF

El gráfico 6.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ obtenidos de las probetas APC y APCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos.

Estudiando el proceso a la luz de los datos obtenidos de los parámetros de corrosión E_{corr} e i_{corr} durante las 25 semanas de la primera fase de tratamiento (gráficos 5.7 y 6.7) se aprecia que en Cond.A, la PC mantiene a APC en potenciales de corrosión de armaduras menos negativos, en el orden de 150mV de E_{corr} de diferencia con APCREF durante las primeras 7 semanas, y de entre 50-80 mV hasta la semana 10, y en valores de i_{corr} en el entorno de 1 $\mu A/cm^2$ durante las 14 primeras semanas. Los datos de E_{corr} , que se mantienen e incluso mejoran entre las semanas 3 a 6, caen a más negativos entre las semanas 7 y 12, hasta el nivel de los -450 a -500 mV, que se mantienen hasta el final. Los resultados de i_{corr} están en el entorno de 1 $\mu A/cm^2$ hasta la semana 14. A partir de este momento, con el corte de corriente, i_{corr} se dispara a valores superiores a 2 para la probeta tratada APC, mientras que un salto similar y luego creciente se produce en la probeta de referencia APCREF, a partir de la semana 12, consecuencia únicamente de la acumulación de Cl^- en su interior debida a la contaminación en grado A que está sufriendo. Esto confirma que la PC estaba conteniendo el proceso de corrosión. Posteriormente estos valores no se recuperan a pesar de la reanudación de la PC, lo que denota que deja de ser efectiva en la densidad de corriente aplicada y para la cantidad de Cl^- ingresados.

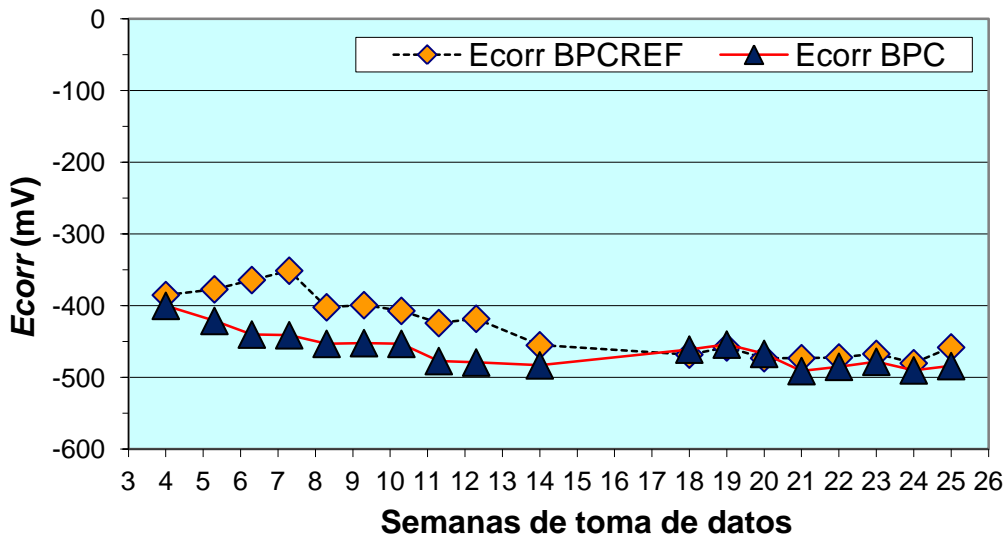


Gráfico 7.7. Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas BPC y BPCREF

El gráfico 7.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas BPC y BPCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Se observa cómo, para este segundo grado de contaminación, éstos tienden gradualmente a más negativos durante las primeras 14 semanas, llegando a valores entre -400 y -500 mV, incluso unos 50 mV más negativos en BPC, lo que denota que con un grado de contaminación en principio menos agresivo, el efecto protector de la PC no se aprecia. A partir de aquí apenas se aprecian diferencias, con ambas probetas en valores cercanos a -500 mV.

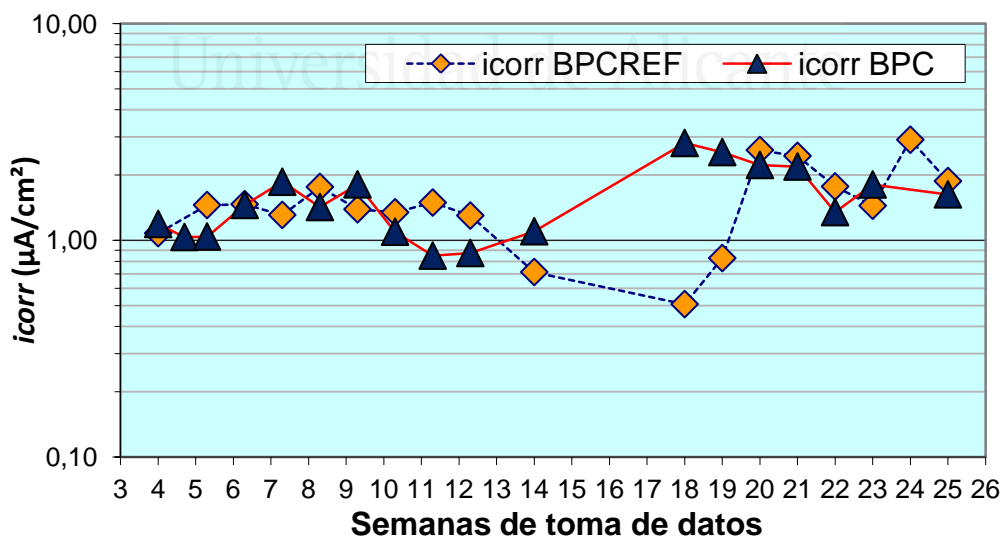


Gráfico 8.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPC y BPCREF.

El gráfico 8.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ obtenidos de las probetas BPC y BPCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Se observa cómo se

mantienen desde el principio en valores similares para ambas probetas, en el entorno de 0,5 a 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, hasta que el corte de corriente provoca un repunte de BPC hasta el entorno de 3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Es otra constatación de la influencia de la PC en la contención del proceso corrosivo. En la BPCREF el salto se produce en la semana 20, y lógicamente sólo tiene que ver con la acumulación del ingreso de Cl^- debido a la contaminación sufrida

A continuación se referirán las mediciones realizadas de los potenciales eléctricos y electroquímicos de las probetas sometidas a PC. Se recuerda que se trata de un grupo de tres probetas conectadas en serie con la fuente de alimentación, las ya concidas APC y BPC, más la tercera que es una de las que experimentó previamente EEC. Ésta tiene la denominación EECBPC, según el convenio que se establece para las probetas sometidas previamente a EEC, y que se recoge en la tabla 10.7.

CONDICIÓN DE CONTAMINACIÓN	REFERENCIA, SIN TRATAMIENTO	SOMETIDAS A PC	SOMETIDAS A Prev.C.
Cond. B (rociado semanal de 65 ml de NaCl 0,5M)	EECBREF	EECBPC	EECBPrevC

Tabla 10.7. Denominación de las probetas que experimentaron previamente EEC y que luego son sometidas a PC.

-Corriente circulante Efeed (medida entre ánodo y cátodo de cada una de las probetas). En primer lugar, se observa la evolución del sistema compuesto por las tres probetas conectadas en serie a la misma fuente de corriente continua: APC, BPC y EECBPC. Los datos se presentan a continuación.

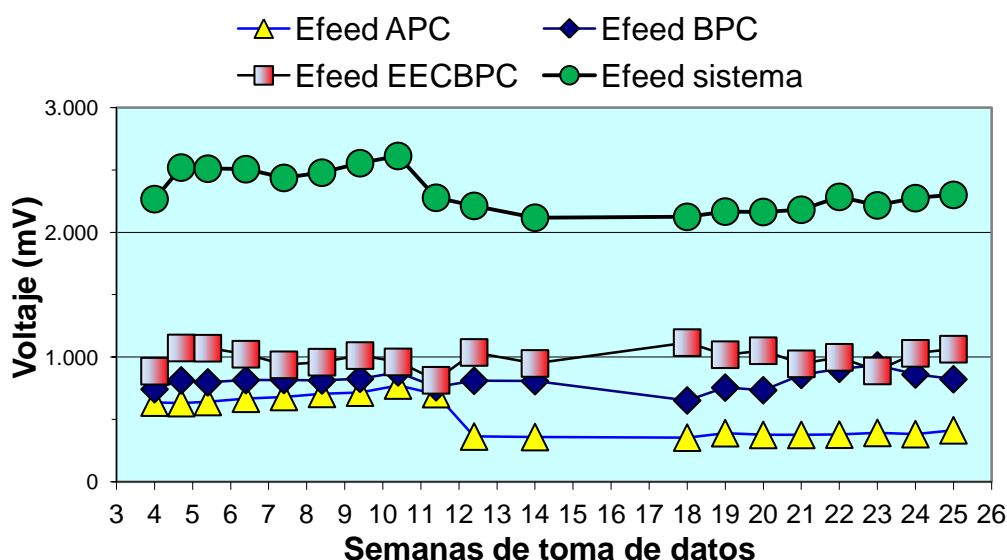


Gráfico 9.7. Valores semanales comparados de la corriente circulante en mV para el grupo de probetas sometido a PC, compuesto por APC, BPC y EECBPC, durante las 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 9.7. representa las mediciones semanales de la diferencia de potencial alcanzada por la corriente circulante en mV para el grupo de probetas sometido a PC con una densidad de 15 mA/m², compuesto por APC, BPC y EECBPC, durante las 25 semanas de tratamiento.

Estos datos son útiles para comprobar el buen funcionamiento del sistema sometido a PC: las tres probetas conectadas en serie. Como la intensidad de corriente aplicada (0,384 mA, a razón de 15 mA/m²) se mantiene constante, la diferencia de potencial debe oscilar en orden inverso a la resistencia eléctrica. Se observa cómo la probeta APC, sometida a una contaminación más intensa, y por lo tanto con un probable contenido mayor de Cl⁻, presenta un potencial inferior, y que se reduce más que las otras dos según avanza el proceso. La BPC tiene un potencial ligeramente superior, y con el transcurso del proceso desciende menos, mientras que EECBPC se muestra como en la que menos desciende el potencial. Esto sería coherente con la relación directa entre el incremento de iones y la reducción de resistencia eléctrica de las probetas.

Si se considera la Efeed global de todo el sistema, se aprecia una reducción de potencial y posteriormente se mantiene prácticamente constante.

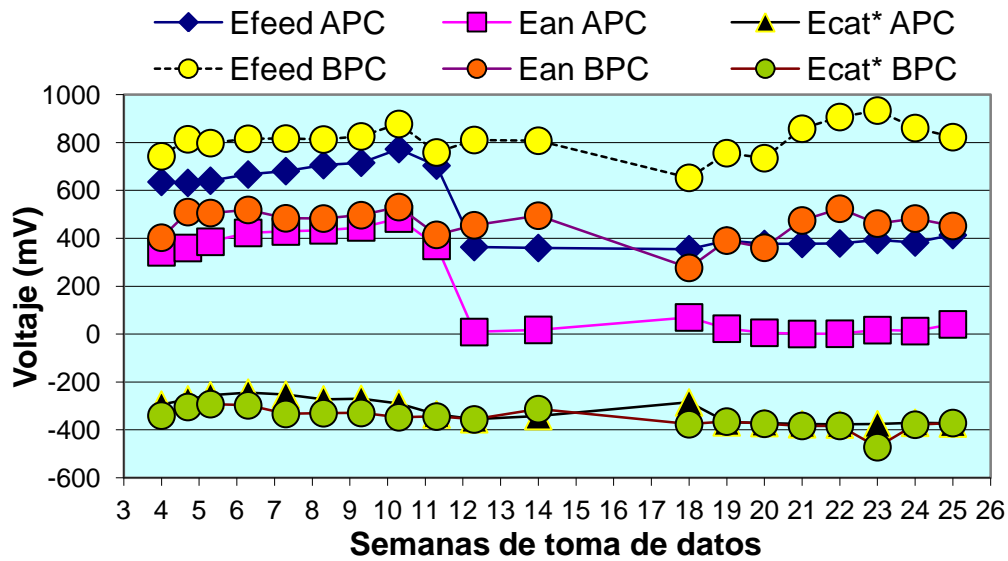


Gráfico 10.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para cada espécimen sometido a PC en condiciones de contaminación A y B.

El gráfico 10.7 representa los valores de diferencia de potencial en milivoltios obtenidos para cada una de las probetas APC y BPC al paso de la corriente: la corriente circulante Efeed, el potencial anódico Ean, y el potencial catódico Ecat*, durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. En cuanto a la evolución durante el proceso, se observa:

- Efeed: caída brusca en APC entre las semanas 11 y 12, mientras que en BPC el descenso se manifiesta sólo después de la suspensión del tratamiento. Los valores de Efeed medidos en la probeta BPC son siempre de 100 a 200 mV superiores a los de APC.
- Corriente anódica Ean (medida durante el paso de corriente entre el ánodo y el electrodo de referencia en la proximidad de las armaduras, electrodo de Ag-AgCl en disolución de KOH 0,2M): en su representación gráfica estos valores suponen prácticamente líneas paralelas a los de Efeed a 300-400 mV menos, para ambos especímenes.
- Corriente catódica Ecat* (medida asimismo durante el paso de corriente entre el cátodo y el electrodo de referencia en la proximidad de las armaduras): es el potencial negativo medido entre el cátodo y el electrodo de referencia, y lógicamente representa la diferencia entre Efeed y Ean. Los potenciales Ecat* al paso de la corriente son muy similares para ambas probetas durante todo el proceso, entre -300 y -400 mV.

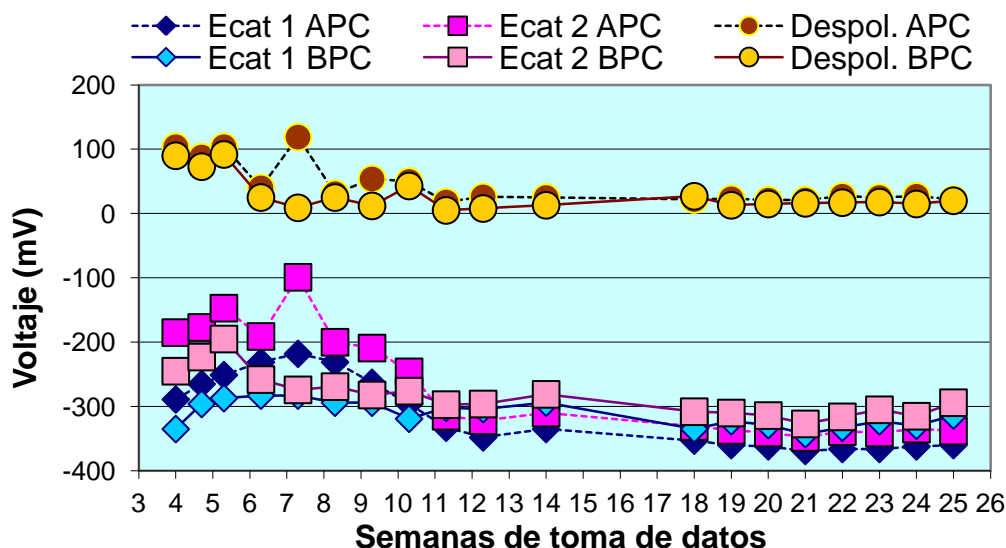


Gráfico 11.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para cada espécimen sometido a PC en condiciones de contaminación A y B.

El gráfico 11.7 representa los valores de diferencia de potencial en milivoltios obtenidos para cada una de las probetas APC y BPC con el corte de la corriente: Desde el citado corte, Ecat1 es el obtenido a 1 segundo, Ecat2 a las 4 horas, y su diferencia, la despolarización. Todo ello durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Con estas mediciones se trata de evaluar si las armaduras se encuentran o no en condiciones de pasivación, y por lo tanto protegidas ante la corrosión. Para ello se mide la despolarización de las armaduras a las 4 horas de haberse producido el corte de la corriente utilizada en la PC. Si ésta es superior a 100 mV, se conviene que la armadura está pasivada [85], [109]. La operativa a seguir es la siguiente: en primer lugar se procede a medir los potenciales de desconexión instantánea. Para ello se utiliza un sistema de adquisición de datos soportado en el programa Pícolog. Este software registra automáticamente 500 mediciones de potencial durante 6 segundos y dispone de cuatro fases. Se opera mediante la conexión a cada una de las tres primeras fases, de la armadura de cada espécimen a un polo y el electrodo de referencia Ag-AgCl en disolución de KOH 0,2M al otro, mientras que la cuarta fase recibe las conexiones de los polos de la fuente eléctrica utilizada para cada conjunto. Una vez designado el archivo, se pone en marcha el programa y se corta la corriente a continuación. El corte de corriente se identifica claramente en las mediciones tomadas por el programa por una caída significativa del potencial de la fuente eléctrica, la cuarta fase del programa, con lo que a partir de aquí se toman los datos del potencial catódico medido, el llamado Ecat1, a 1 segundo exacto del corte de corriente. Una vez realizadas de este modo las

mediciones en el conjunto sometido a PC, se cambian las conexiones y los electrodos, y se procede de igual modo para el conjunto con el tratamiento de PrevC.

Transcurridas 4 horas desde el corte de la corriente, se procede a medir de nuevo el potencial catódico de cada probeta, el que llamamos Ecat2. La diferencia entre Ecat2 y Ecat1, el potencial de despolarización, es el dato que se utiliza para valorar el estado de pasivación de las armaduras (requisito b) del apartado 8.6 de la Norma UNE-EN ISO 12696 – “Criterios de protección” [109]. Como se cita en la Norma, se requiere 100 mV de despolarización en un máximo de 24 h. para considerar pasivada la armadura, y por lo tanto eficaz el proceso de PC. Se adopta para las mediciones de esta tesis el criterio de Pedferri [85] de 4 horas, después de comprobar por mediciones sucesivas que los parámetros relativos a 4 y a 24 horas resultan similares, a veces superiores y otras veces inferiores, pero siempre con mínimas diferencias.

Para el proceso de PC, tanto APC como BPC sólo se mantienen claramente por encima de ese nivel durante las 4 primeras semanas. Por lo tanto, la densidad de corriente utilizada (15 mA/m²) para la PC no ha sido suficiente para mantener la pasivación de las armaduras en estas probetas, con las condiciones de contaminación establecidas.

7.4.2. Especímenes sometidos a Prevención Catódica (PrevC)

En este otro caso el objetivo es poner a prueba el procedimiento de prevención catódica (PrevC) aplicado a estas probetas prismáticas, dotadas del mismo sistema anódico que las anteriores y que de este modo sigue siendo sometido a prueba. Este método ha sido utilizado para evitar que se inicie, o bien al menos se difiera largamente en el tiempo, el inicio de los procesos de corrosión en estructuras de hormigón armado recién puestas en servicio, y por lo tanto sin estar contaminadas previamente por Cl⁻.

Los especímenes son idénticos a los anteriores tanto en materiales como en dimensiones y proceso de fabricación, con la sola diferencia de que no contienen en su masa cantidades apreciables de NaCl, puesto que agua de amasado, áridos y cemento estaban naturalmente exentos de este contaminante (con la salvedad de que el agua potable de esta zona presenta un cierto contenido de cloruros, pero que en todo caso produce hormigones con un contenido de Cl⁻ en peso de cemento menor de 0,3%). En este caso, la experiencia juega sobre cuatro probetas de las así fabricadas, más una de las que se fabricaron con el 2% de Cl⁻ sobre masa de cemento, que fue sometida previamente a EEC: dos de las exentas de cloruros sirven de referencia, y son sometidas a los procesos de contaminación (A y B) sin ningún tipo de tratamiento eléctrico (denominación REF), mientras que las otras tres se conectan en serie dentro de un circuito de corriente continua de densidad 2 mA/m² por un tiempo prolongado, tal como recomienda Pedferri [78] y ha sido también recogido en la Norma UNE-EN ISO 12696 para las

Secuencia de trabajos experimentales

aplicaciones de PrevC [109]. Se sitúan todas ellas en el mismo lugar que las anteriores (las sometidas a PC) de modo que las condiciones medioambientales son las mismas. Se denominan APrevC los especímenes que serán contaminados mediante la condición A definida en el subapartado anterior (estancamiento de disolución de NaCl 1M sobre la superficie anódica), y BPrevC los que se contaminan en condición B (rociado una vez por semana con 65 ml de NaCl 0,5M). De estas tres sometidas a la corriente, la que contenía Cl⁻ en su masa por razón de su fabricación había sido sometida previamente a un proceso de extracción electroquímica de cloruros (EEC), y sus resultados se tratarán más adelante en el apartado correspondiente. Aquí se van a referir los relativos a las probetas fabricadas sin cloruros y sometidas a PrevC. Las denominaciones de los cuatro especímenes así tratados se recogen en el cuadro siguiente:

CONDICIÓN DE CONTAMINACIÓN	REFERENCIA, SIN TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO	SOMETIDAS A Prev.C.
Cond. A (Embalse continuo de NaCl 1M)	APrevCREF	APrevC
Cond. B (rociado semanal de NaCl 0,5M)	BPrevCREF	BPrevC

Tabla 10.7. Denominación de las probetas sometidas a PrevC.

La experiencia comenzó a la vez que la de PC esto es, el día 20 de mayo de 2013. Ese día se midieron los potenciales de corrosión E_{corr} , comprobándose que, como en el caso de PC, eran similares en el inicio para las probetas APrevC y APrevCREF, y 200 mV más negativo en BPrevC que en el de referencia, BPrevCREF.

ESPECÍMENES	E_{corr}
APrevCREF	-0,178
APrevC	-0,163
BPrevCREF	-0,108
BPrevC	-0,308

Tabla 11.7. Datos iniciales de E_{corr}

El proceso de PrevC se lleva a cabo mediante una segunda fuente de alimentación eléctrica, pero situada en el mismo espacio y desarrollándose simultáneamente, con lo que la toma de datos se hace al mismo tiempo. El proceso se desarrolla temporalmente del mismo modo, de tal manera que es válido para esta experiencia lo expuesto al respecto para la PC: el tratamiento actúa durante el 84% del tiempo, salvo durante las semanas 14 a 18, durante las que la PrevC es suspendida.

Se exponen a continuación los gráficos que representan los datos obtenidos de los especímenes sometidos a Prevención Catódica (PrevC), en la misma secuencia que los anteriores.

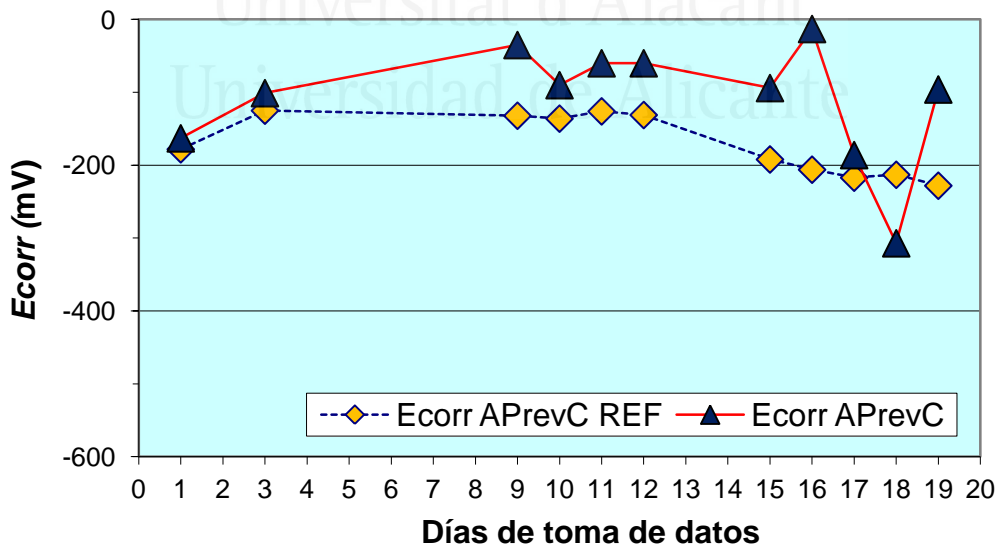


Gráfico 12.7. Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas APrevC y APrevCREF primeros 20 días de tratamiento.

Secuencia de trabajos experimentales

El gráfico 12.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas APrevC y APrevCREF durante los primeros 20 días de tratamiento. En ese período la PrevC mantiene el E_{corr} de APrevC unos 100 mV menos negativo que APrevCREF, y en ambos casos por encima de los -250 mV.

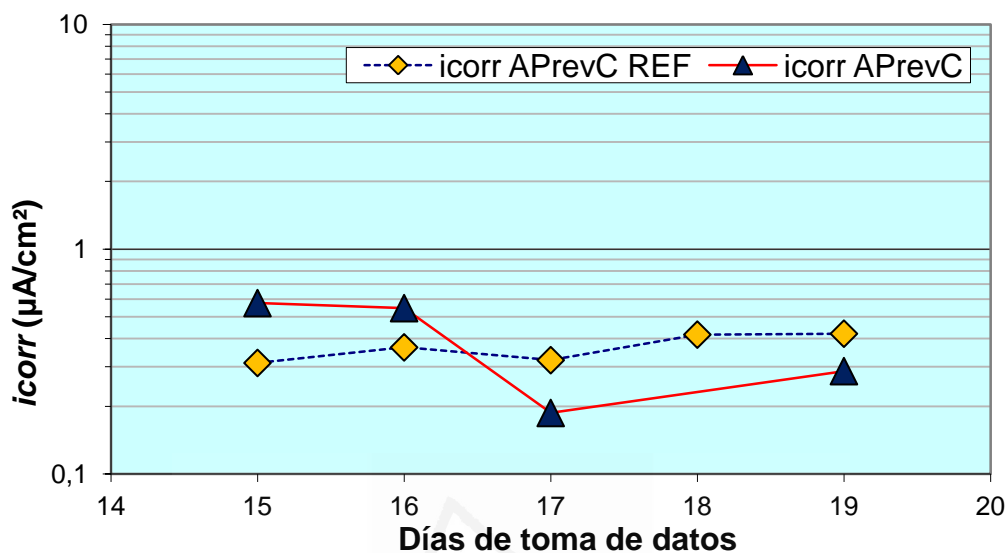


Gráfico 13.7. Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas APrevC y APrevCREF primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

El gráfico 13.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ obtenidos de las probetas APrevC y APrevCREF cada uno de los días de esta tercera semana de tratamientos. Estas mediciones de i_{corr} , en el entorno de 0,1 a 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, corroboran la ausencia todavía de una corrosión importante.

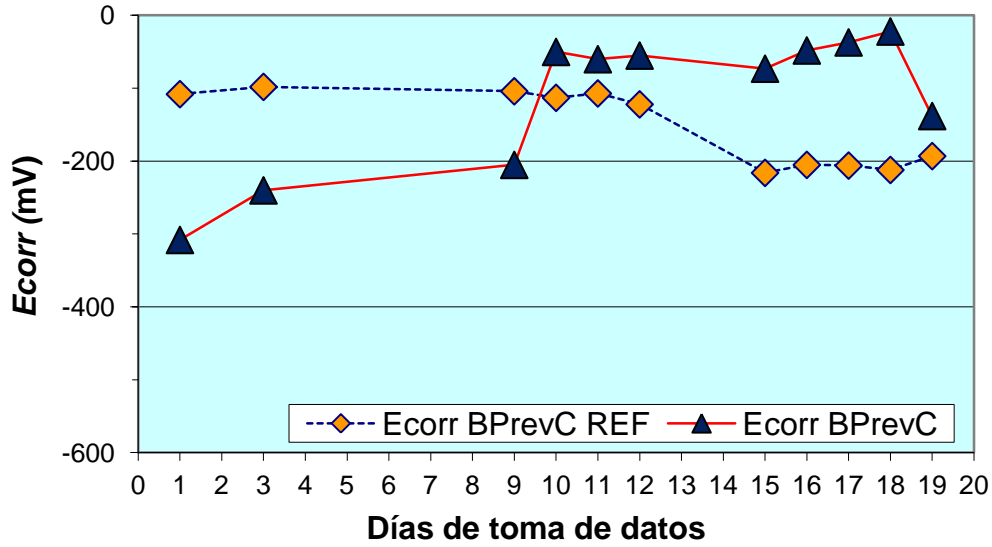


Gráfico 14.7. Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas BPrevC y BPrevCREF primeros 20 días de tratamiento.

El gráfico 14.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas APrevC y APrevCREF durante los primeros 20 días de tratamiento. Lo dicho para la condición de contaminación A se mantiene para la B. En el caso de BPrevC, en la primera semana la PrevC hace que su E_{corr} sea menos negativo que el BPrevCREF, y se mantiene así durante la segunda semana, entre 100 y 150 mV menos negativo, pero siempre en datos de no corrosión.

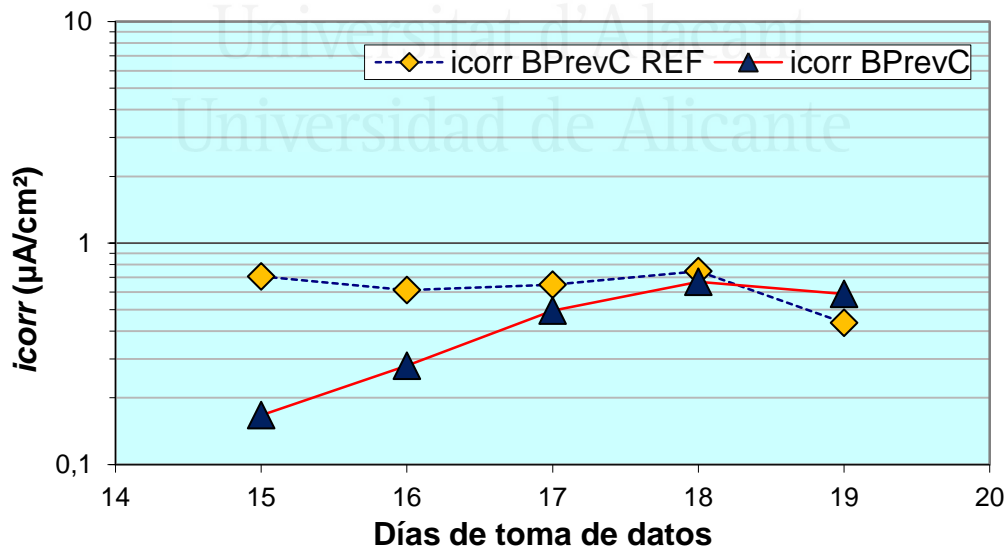


Gráfico 15.7. Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPrevC y BPrevCREF primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

El gráfico 15.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ obtenidos de las probetas BPrevC y BPrevCREF cada uno de los días de esta tercera semana de tratamientos. Estas mediciones de i_{corr} , en el entorno de 0,1 a 0,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, tampoco representan corrosión seria.

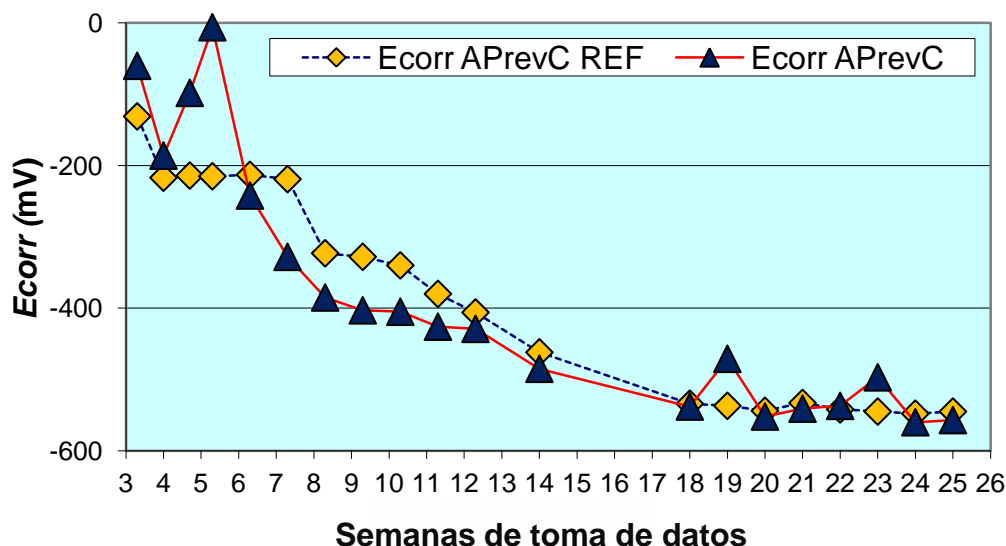


Gráfico 16.7. Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas APrevC y APrevCREF durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 16.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas APrevC y APrevCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Observando estos valores se puede apreciar que, en Cond.A, la PrevC mantiene APrevC en valores menos negativos que -200 mV durante las 4-5 primeras semanas. A partir de aquí los E_{corr} van siendo más negativos en ambas probetas; se incrementa la pendiente negativa durante la fase de corte de la corriente, y de nuevo con el paso de la corriente impresa se estabilizan a partir de la semana 18-19, en el orden de -500 mV. Aquí no se aprecia el efecto diferenciador de la PrevC, puesto que ambas probetas siguen la misma tendencia, incluso APrevC va teniendo E_{corr} más negativos que APrevCREF.

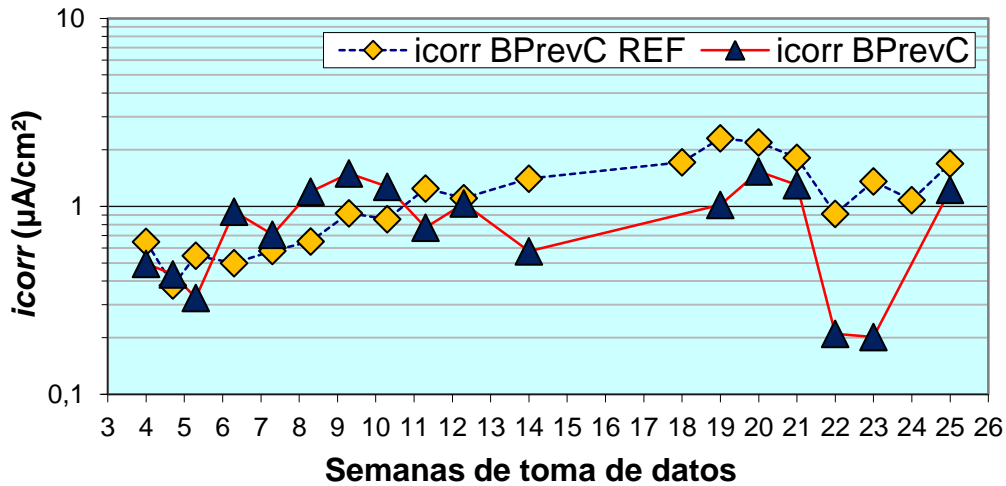


Gráfico 17.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas APrevC y APrevCREF durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 17.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ obtenidos de las probetas APrevC y APrevCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. En cuanto a los datos de i_{corr} , en Cond.A ambas probetas están por debajo de $1 \mu A/cm^2$ durante 6 semanas, y a partir de aquí en ambas crece ligeramente, siempre por debajo de $1,5 \mu A/cm^2$, aunque se igualan en el entorno de $1 \mu A/cm^2$ en la semana 11. A continuación, coincidiendo con el corte de la corriente, los valores de APrevCREF se disparan a más de $4 \mu A/cm^2$, mientras que APrevC crece, pero siempre por debajo de la anterior, y vuelve a datos del entorno de $1 \mu A/cm^2$ a partir de la semana 21.

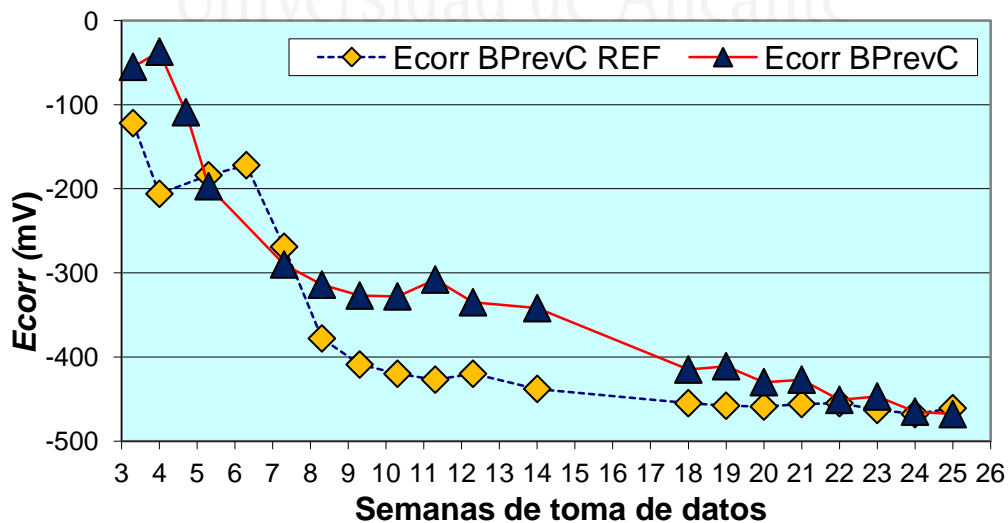


Gráfico 18.7. Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas BPrevC y BPrevCREF durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 16.7 representa los valores de E_{corr} en mV obtenidos de las probetas BPC y BPCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Para las probetas en grado de contaminación B, los datos de E_{corr} sí reflejan la eficiencia del método de la PrevC, puesto que la probeta tratada, BPrevC, se mantiene en valores superiores a -400 mV hasta el momento de la suspensión del tratamiento (semana 14), y sólo desciende a valores más negativos que los citados -400 mV después de transcurridas las cuatro semanas de suspensión. Después ya sigue el descenso. La probeta BPrevCREF se va a valores más negativos que -400 mV a la 8ª semana del proceso.

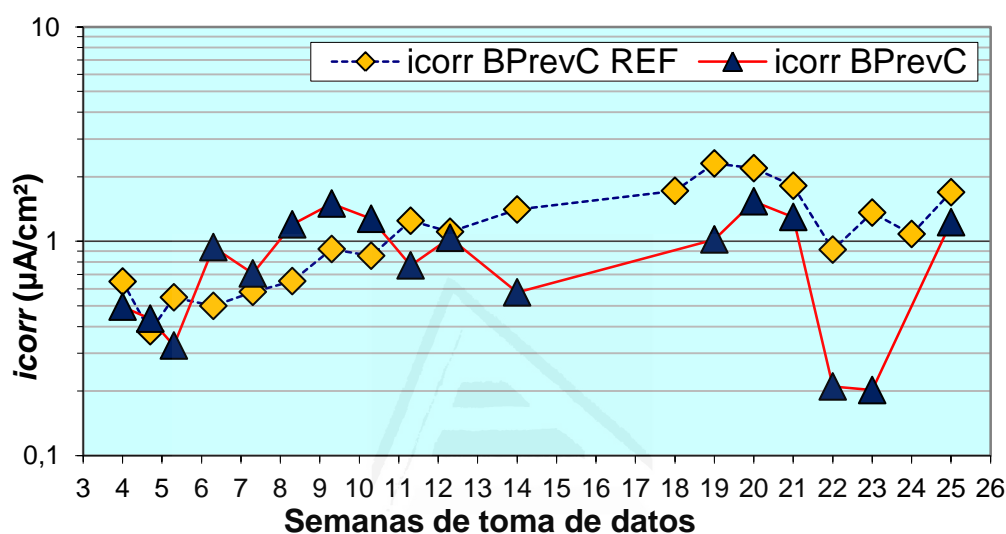


Gráfico 19.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPrevC y BPrevCREF durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 19.7 representa los valores de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ obtenidos de las probetas BPrevC y BPrevCREF durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. En el caso de Cond.B, se evidencia un ligero repunte de i_{corr} a a partir de la semana 5-6, pero siempre en valores inferiores a $1,5 \mu A/cm^2$ hasta la semana 14, en la que el corte de la corriente provoca un salto de i_{corr} en ambas probetas hasta situarse entre $2-2,5 \mu A/cm^2$ en la semana 18-19. Después ambas vuelven a valores inferiores a $2 \mu A/cm^2$ con tendencia a una disminución a valores inferiores a $1 \mu A/cm^2$, con los de BPrevC siempre por debajo que los de la BPrevCREF a partir de la semana 18.

La consideración conjunta de ambos parámetros sí parece reconocer el efecto de la PrevC, puesto que las condiciones de corrosión aparecen claramente después del período de 4 semanas sin tratamiento.

En las mediciones de parámetros eléctricos, comenzamos con los datos de la corriente circulante, Efeed en las tres probetas conectadas en serie con la fuente que transmite la intensidad constante de 0,0512mA (2 mA/m²) en el proceso de PrevC.

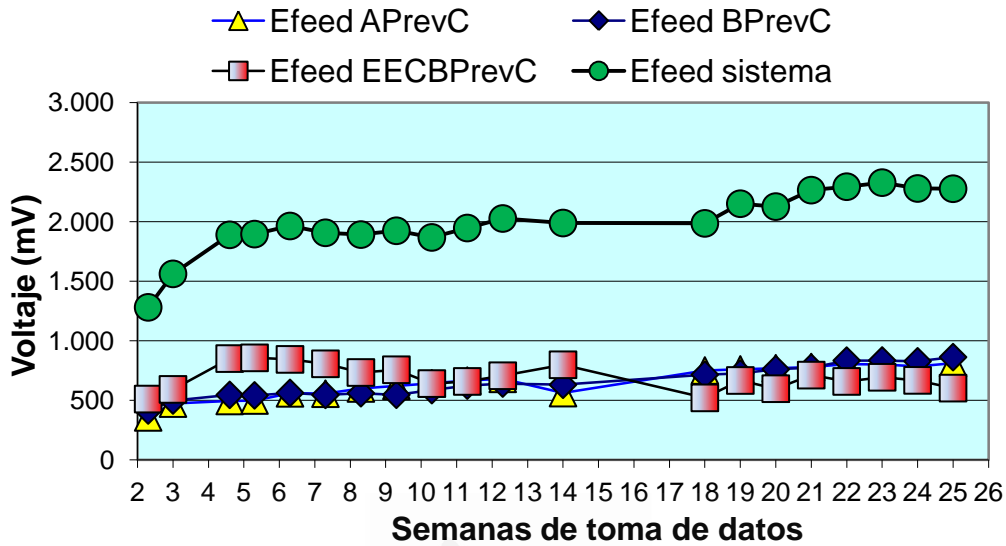


Gráfico 20.7. Valores semanales comparados de la corriente circulante en mV para el grupo de probetas sometido a PC, compuesto por APrevC, BPrevC y EECBPC, durante las 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 20.7 representa las mediciones semanales de la diferencia de potencial alcanzada por la corriente circulante en mV para el grupo de probetas sometido a PrevC con una densidad de 2 mA/m², compuesto por APrevC, BPrevC y EECBPC, durante las 25 semanas de tratamiento. Se comprueba un funcionamiento correcto del circuito eléctrico, con las probetas APrevC y BPrevC presentando un comportamiento muy similar, con un ligerísimo incremento del potencial a lo largo de todo el tratamiento, mientras que EECBPC es la que denota una bajada a raíz de la suspensión del tratamiento. La Efeed del conjunto del sistema se mantiene casi constante, mostrando un ligero incremento en la fase final del proceso.

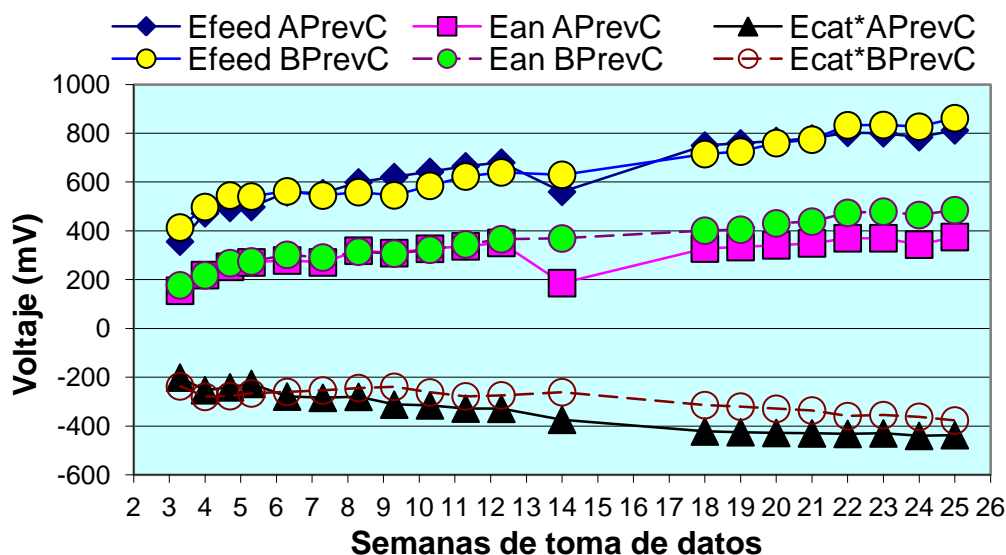


Gráfico 21.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para cada espécimen sometido a PrevC en condiciones de contaminación A y B.

El gráfico 21.7 representa los valores de diferencia de potencial en milivoltios obtenidos para cada una de las probetas APrevC y BPrevC al paso de la corriente: la corriente circulante Efeed, el potencial anódico Ean, y el potencial catódico Ecat*, durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. De aquí se observa que la corriente circulante Efeed va creciendo con el tiempo en ambas probetas, y en ambas condiciones de contaminación. No obstante, el corte de corriente también se aprecia en estas mediciones, con la mayor caída a negativo de la Ecat* y el mayor incremento de Efeed desde la reanudación de los tratamientos hasta el final. De los datos de Ean se puede decir exactamente lo mismo que de Efeed.

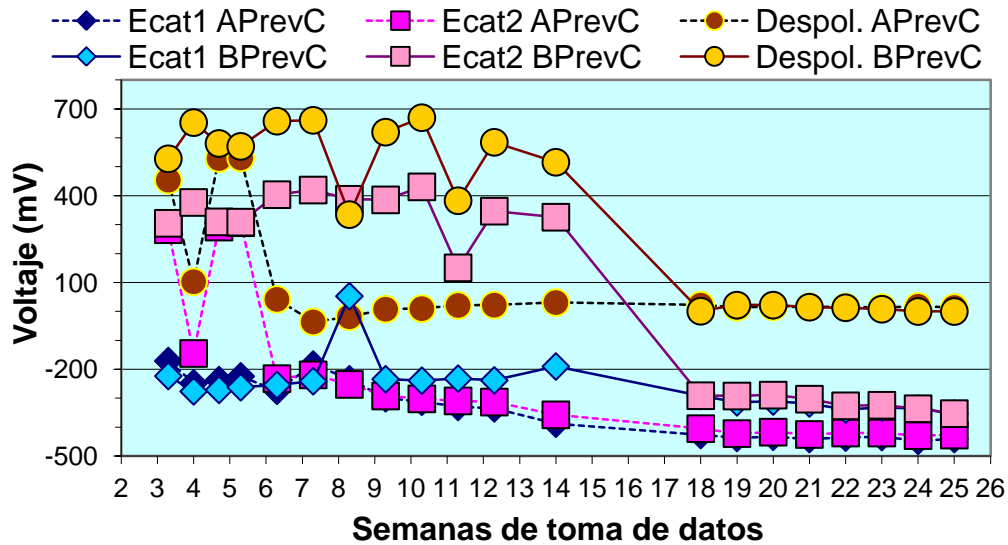


Gráfico 22.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para cada espécimen sometido a PrevC, en condiciones de contaminación A y B.

El gráfico 22.7 representa los valores de diferencia de potencial en milivoltios obtenidos para cada una de las probetas APrevC y BPrevC con el corte de la corriente: Desde el citado corte, Ecat1 es el obtenido a 1 segundo, Ecat2 a las 4 horas, y su diferencia, la despolarización. Todo ello durante las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Con las mediciones de despolarización se aprecia claramente que la condición de contaminación A, a pesar de la PrevC sólo mantiene pasivadas las armaduras de 4 a 5 semanas, mientras que en Cond.B la pasivación sólo se pierde con el corte de la corriente, esto es, la suspensión del tratamiento. A partir de su nueva conexión no se consigue repasar las armaduras en ningún momento con esta densidad de corriente de 2 mA/cm².

7.5. ETAPA 5.- APLICACIÓN DE MÉTODO COMBINADO DE E.E.C.- PROTECCIÓN CATÓDICA CON PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO. EFICIENCIA DEL MÉTODO

7.5.1. Proceso de EEC.

Se parte de cuatro de las probetas iniciales fabricadas con 2% de Cl⁻ s/masa de cemento. De una parte, para servir de patrón de inicio, se extrae un testigo de Ø 7,5 cm a una de las probetas después de la fase de curado, sin haber experimentado tratamiento ni contaminación alguna.

Este será el que denominaremos “patrón con sal”, obteniendo del mismo por los procedimientos ya conocidos su perfil de contenido de Cl⁻.

Por considerar que las condiciones del electrolito son idóneas al poder embalsar una lámina de agua sobre la superficie del ánodo, la EEC se diseña con una densidad de carga eléctrica total relativamente baja, de $1,5 \cdot 10^6$ C/m², con la que no obstante se espera reducir el contenido de Cl⁻ en el entorno del 50%. La densidad de corriente es de 2 A/m². Los detalles del tratamiento se recogen en la tabla 12.7.

EEC. Probetas prismáticas con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento. Electrolito: 20 mm agua destilada embalsada			
Tipo de ánodo	Pasta de grafito-cemento con una relación a/c = 0,8 con sustitución de polvo de grafito en un 50 % y espesor de 2 mm		
%Cl⁻ inicial	2 % respecto de la masa total de cemento		
Tratamiento aplicado con fuente de alimentación máx. 300 V			
Inicio	21/02/2013 a las 10:20 h	Fin	12/03/2013 a las 10:25 h
Intensidad de corriente	2 A/m ²		
Voltaje inicial	27-16-24 V	Voltaje final	45-23-22 V
Densidad de carga teórica	$1.500.000 \text{ C/m}^2 = 38.400 \text{ C}$	Densidad de carga real	38.400 C
Tiempo teórico	208,33 h	Tiempo real	paradas
Observaciones	Se inicia con las 4 probetas en serie hasta 18.690 C. A continuación, el resto hasta el total de carga a cada 2 probetas en serie.		

Tabla 12.7. Resumen de datos de la EEC a conjuntos de probetas prismáticas que luego serán sometidas a PC y PrevC.

Comenzó el tratamiento conectando a la fuente eléctrica las 4 probetas en serie. Así, el potencial de la corriente arrancó con 27 V, y se fue incrementando paulatinamente hasta situarse cercano a 50 V con los primeros 18.690 culombios.

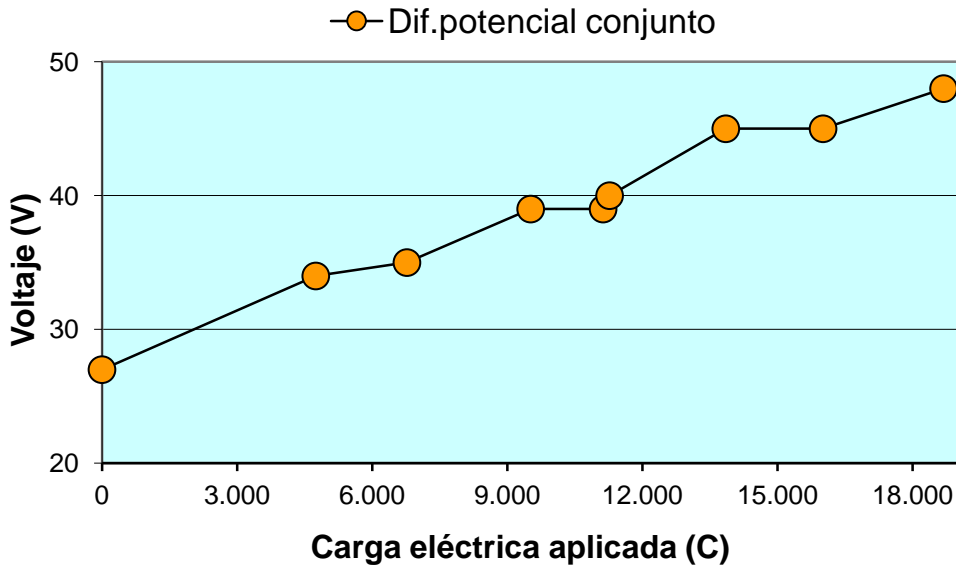


Gráfico 23.7. Efeed en V de conjunto de probetas 2, 3, 4 y 5 durante la EEC. Paso de los primeros 18.690 C.

El gráfico 23.7 representa los valores de la diferencia de potencial que va desarrollando la corriente circulante en voltios durante la EEC, durante la primera etapa en el que se conectan las probetas 2, 3, 4 y 5 en serie, hasta alcanzar los 18.690 culombios de carga eléctrica.

A los efectos de reducir los valores de Efeed para que se vuelvan a situar por debajo del umbral de seguridad recomendado de 40 V, se detiene el proceso y se desconectan dos de las probetas, de modo que se prosigue con sólo dos probetas en serie.

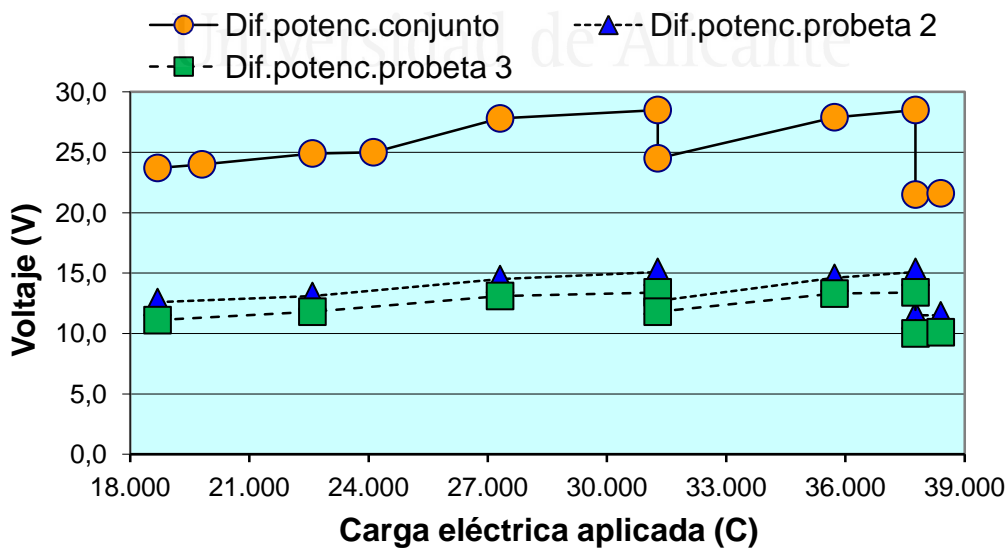


Gráfico 24.7. Efeed en V del conjunto y de cada una de las probetas 2 y 3 durante la EEC. Obsérvese la disminución del potencial en cada una de las paradas durante el tratamiento.

Secuencia de trabajos experimentales

El gráfico 24.7 representa los valores de la diferencia de potencial que va desarrollando la corriente circulante en voltios durante la EEC, para la segunda etapa en el que sólo siguen conectadas en serie las probetas 2 y 3, hasta el final del tratamiento al paso de los 38.400 C que suponen la total densidad de carga proyectada de $1,5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ (416,67 Ah/m²). De este modo, el conjunto de probetas 2 y 3 arranca con un total en circuito de 24 V, y alcanzan el final de los 38.400 C con 22 V. Esto es debido a que se programaron dos paradas durante el transcurso del tratamiento, que como se aprecia en el gráfico consiguen reducciones significativas del potencial.

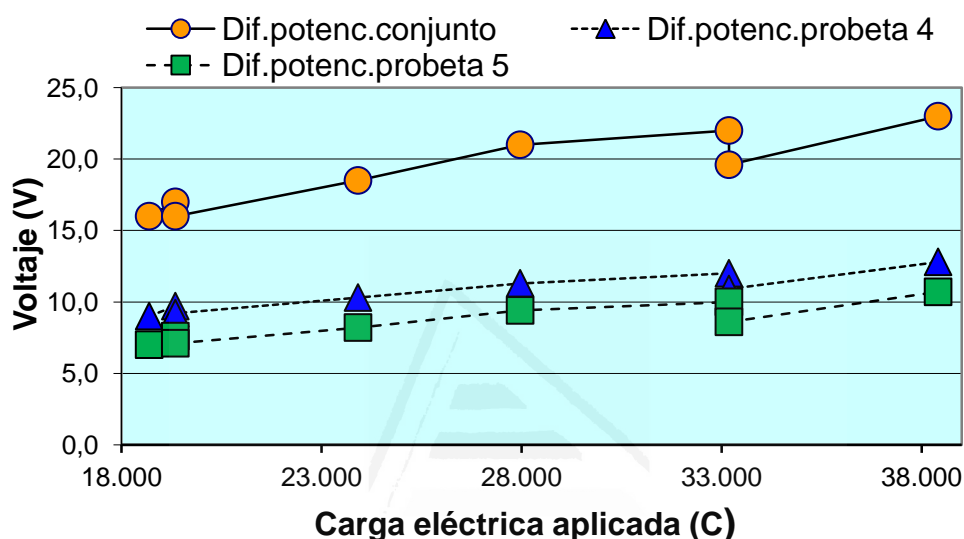


Gráfico 25.7. Efecto en V del conjunto y de cada una de las probetas 2 y 3 durante la EEC. Obsérvese la disminución del potencial en cada una de las paradas durante el tratamiento.

El gráfico 25.7 representa los valores de la diferencia de potencial que va desarrollando la corriente circulante en voltios durante la EEC, para la segunda etapa cuando se conectan en serie las probetas 4 y 5, hasta el final del tratamiento al paso de los 38.400 C que suponen la total densidad de carga proyectada de $1,5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ (416,67 Ah/m²). Las dos paradas programadas también consiguen que el voltaje conjunto no supere los 23 V al final del proceso.

Una vez concluido el proceso de EEC, a una de las probetas se le extrae un testigo de $\varnothing 7,5 \text{ cm}$ a los efectos de calcular su perfil de CI. De su comparación con el perfil de CI obtenido del testigo extraído a la probeta de referencia antes de la EEC se obtiene la eficiencia.



Fotografía 8.7. Extracción y testigo obtenido después de la EEC realizada a las probetas prismáticas tipo losa.

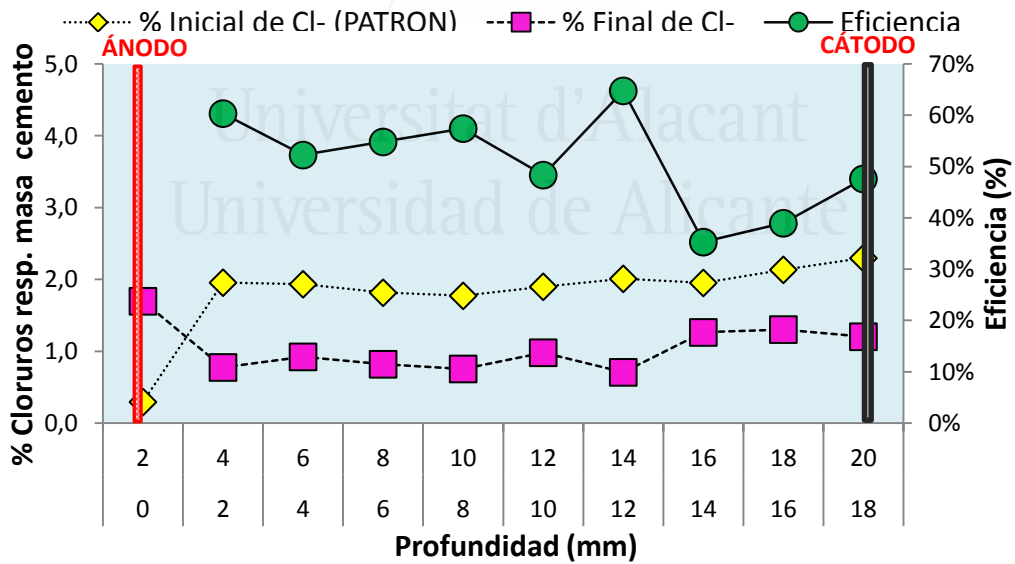


Gráfico 26.7. Perfil de contenido de Cl en las probetas prismáticas tipo losa antes y después de serles aplicado el tratamiento de EEC, y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC con densidad de corriente de 2 A/m² y densidad de carga eléctrica total de 1,5.10⁶ C/m².

Secuencia de trabajos experimentales

El gráfico 26.7 representa los perfiles de contenido de Cl^- obtenidos en los análisis practicados a las muestras de polvo de hormigón de los testigos extraídos a las probetas prismáticas tipo losa antes y después de ser sometidas a EEC con una densidad de corriente de 2 A/m^2 y una densidad de carga eléctrica de $1,5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ ($466,67 \text{ Ah/m}^2$), así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.

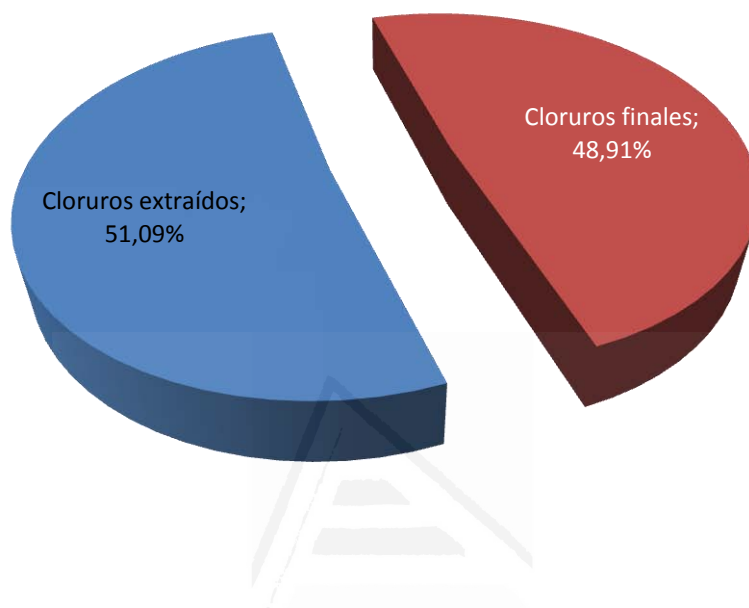


Gráfico 27.7. Eficiencia media de la EEC aplicada a las probetas prismáticas tipo losa, con densidad de corriente de 2 A/m^2 y densidad de carga eléctrica total de $1,5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

El gráfico 27.7 representa la eficiencia media obtenida para la EEC aplicada a las probetas prismáticas tipo losa, con densidad de corriente de 2 A/m^2 y densidad de carga eléctrica total de $1,5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. En principio se puede decir que el procedimiento resulta competente, puesto que se alcanzan eficiencias superiores al 50% con una relativamente baja densidad de carga.

De las otras tres probetas que han experimentado el tratamiento de EEC, una de ellas se somete únicamente a la condición de contaminación B, sin tratamiento electroquímico, para servir de referencia; otra experimentará la misma PC aplicada anteriormente, con 15 mA/m^2 de corriente, y la tercera es tratada con PrevC (2 mA/m^2), mientras ambas son asimismo contaminadas en condición B.

La denominación de los especímenes se conviene por lo tanto de la siguiente manera:

CONDICIÓN DE CONTAMINACIÓN	REFERENCIA, SIN TRATAMIENTO	SOMETIDAS A PC	SOMETIDAS A Prev.C.
Cond. B (rociado semanal de 65 ml de NaCl 0,5M)	EECBREF	EECBPC	EECBPrevC

Tabla 12.7. Denominación de las probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC y PrevC.

La programación en tiempos es idéntica a la de las dos etapas anteriores. Los datos se exponen en la misma secuencia de los estudios anteriores.

7.5.2. Protección catódica

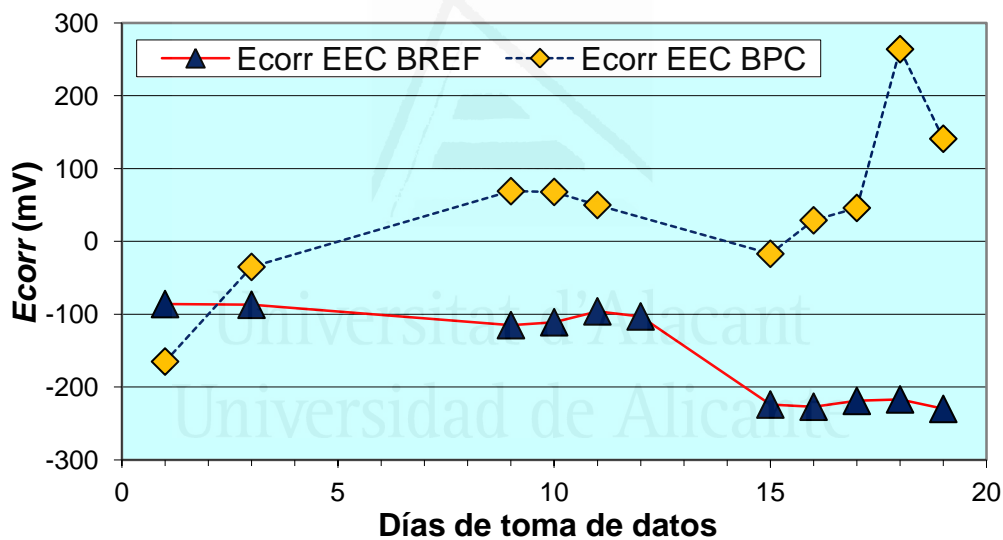


Gráfico 28.7. Valores diarios comparados de Ecorr medidos con Gcorr en mV para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, primeros 20 días de tratamiento.

El gráfico 28.7 representa los valores de *Ecorr* medidos con Gecorr-6 en mV, en las probetas que previamente han experimentado EEC, las llamadas EECBPC y EECBPCREF, ambas en condición de contaminación B, durante los primeros 20 días de tratamiento de la EECBPC con PC. Los datos de *Ecorr* durante estos 20 días están en el entorno de -50 a +100 mV en la probeta EEC BPC, siempre por encima de la EECBREF, situada en el entorno de los -100 a -200 mV, entornos de escasa o nula corrosión.

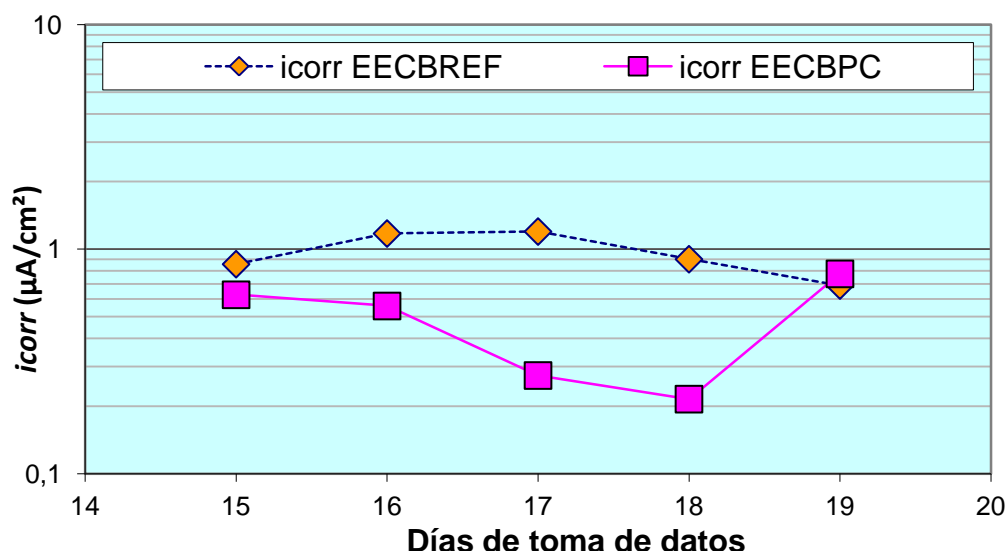


Gráfico 29.7. Valores diarios comparados de i_{corr} medidos con G_{corr} en $\mu A/cm^2$ para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, primera semana de mediciones a los 15 días de iniciado el tratamiento.

El gráfico 29.7 representa los valores diarios comparados de i_{corr} medidos con G_{corr} en $\mu A/cm^2$ para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, primera semana de mediciones a los 15 días de iniciado el tratamiento. Estos datos de i_{corr} , junto con los anteriores de E_{corr} , reafirman el estado de escasa o nula corrosión durante estas primeras semanas.

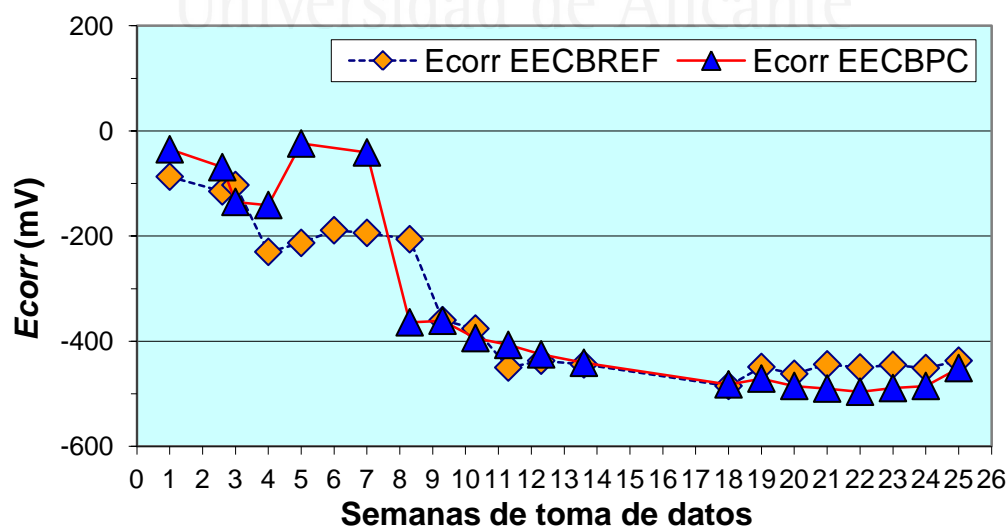


Gráfico 30.7. Valores diarios comparados de i_{corr} medidos con G_{corr} en $\mu A/cm^2$ para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, durante las 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 29.7 representa los valores diarios comparados de E_{corr} medidos con G_{corr} en $\mu A/cm^2$ para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, durante las 25 semanas de tratamiento. Estos datos de E_{corr} reflejan un mantenimiento de valores menos negativos que -400 mV para EECBPC hasta la semana 8, y a partir de ahí no se registran diferencias apreciables entre EECBPC y su referencia, bajando ambas al nivel de -400 mV, con ligera pendiente negativa hasta el final.

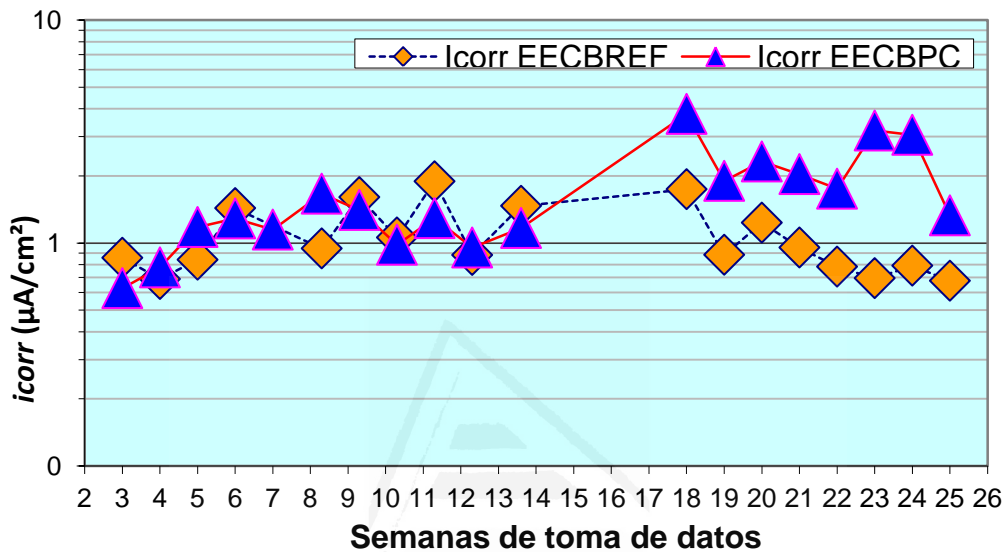


Gráfico 31.7. Valores semanales comparados de i_{corr} medidos con G_{corr} en $\mu A/cm^2$ para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, hasta completar las 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 31.7 representa los valores semanales comparados de i_{corr} medidos con G_{corr} en $\mu A/cm^2$ para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, de 25 semanas de duración. Los registros de i_{corr} terminan de confirmar que la corrosión no se acentúa hasta el corte de la corriente, y que la reanudación de la PC parece que la atenúa. La probeta sin tratamiento electroquímico, EECBREF, se muestra curiosamente más estable que la tratada, y se mantiene al final del período de estudio en valores de corrosión moderada, por debajo de $1 \mu A/cm^2$.

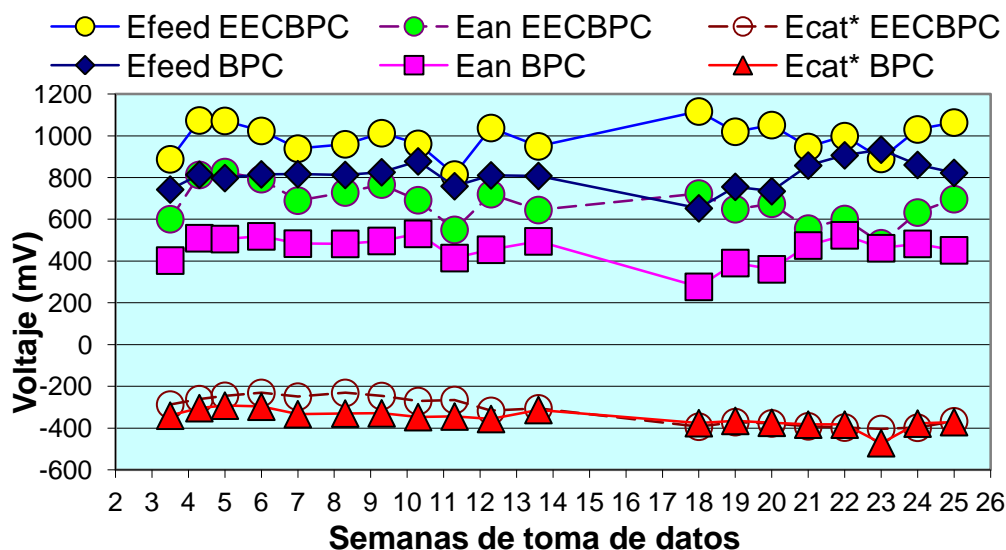


Gráfico 32.7. Valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPC) comparado con el que no lo fue (BPC), ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación B.

El gráfico 32.7 representa los valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPC) comparado con el que no lo fue (BPC), ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación B. Aquí sólo merece atención que los datos de Efeed y Ean son superiores en EECBPC que en BPC, lo que sugiere que la previamente tratada con EEC presenta menor contenido de Cl⁻.

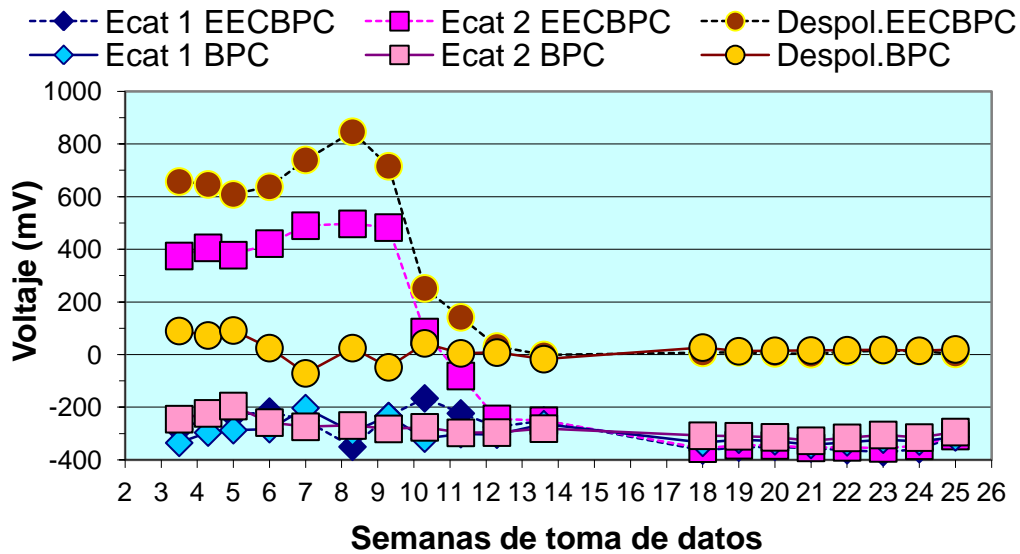


Gráfico 33.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC comparado con el que no lo fue, ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación B.

El gráfico 33.7 representa los valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPC) comparado con el que no lo fue (BPC), ambos tratados con PC en condiciones de contaminación B. Las mediciones de despolarización terminan de explicar el proceso. La probeta EECBPC pierde la condición de pasivación (baja de 100 mV de despolarización) en el mismo momento en que su E_{corr} baja de -400mV, estando i_{corr} en $1,3\mu A/cm^2$ y cuando Efeed y Ean registran un bajón de casi 200 mV. A partir de aquí no se aprecian cambios sustanciales hasta el final del tratamiento. Esta probeta que experimentó la EEC mantiene las condiciones de pasivación de las armaduras hasta la semana 12, mientras que la que no lo fue se muestra con su acero despasivado desde el inicio.

7.5.3. Prevención catódica

Se aplica el tratamiento de PrevC a uno de los especímenes que, contaminado en su fabricación mediante NaCl disuelto en el agua de amasado en proporción de 2% sobre masa de cemento, también sufrió previamente un proceso de EEC. Se recuerda el convenio de nomenclatura:

CONDICIÓN DE CONTAMINACIÓN	REFERENCIA, SIN TRATAMIENTO	SOMETIDAS A PC	SOMETIDAS A Prev.C.
Cond. B (rociado semanal de 65 ml de NaCl 0,5M)	EECBREF	EECBPC	EECBPrevC

Tabla 13.7. Denominación de las probetas sometidas previamente a EEC.

La experiencia dio comienzo también el día 20 de mayo de 2013. Ese día se midieron los potenciales de corrosión E_{corr} , que eran los siguientes al inicio del tratamiento:

ESPECÍMENES	E_{corr}
EECBREF	-0,086
EECBPrevC	-0,028

Tabla 14.7. Datos iniciales de E_{corr}

Se exponen a continuación los datos obtenidos, en la misma secuencia que los anteriores.

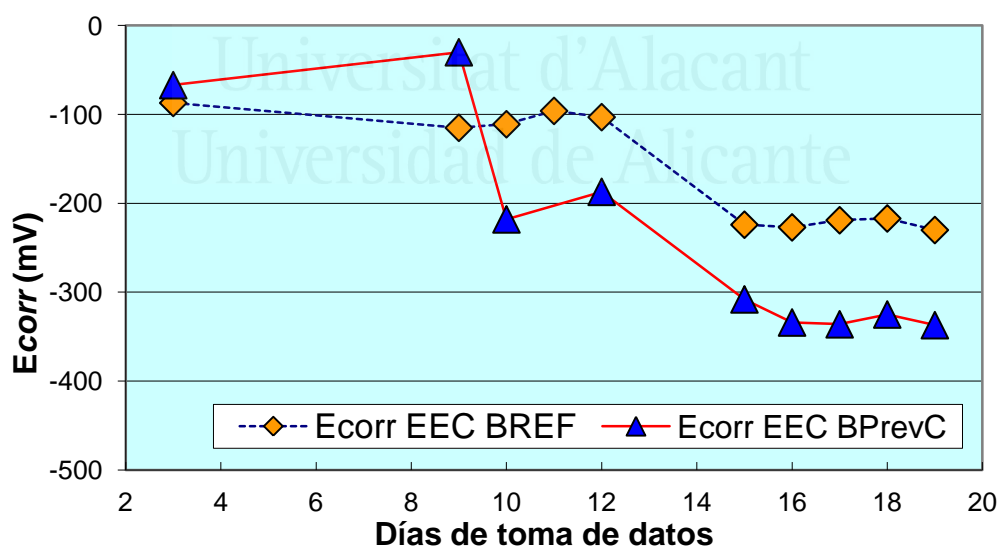


Gráfico 34.7. Valores diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), primeros 20 días de tratamiento.

El gráfico 34.7 representa las mediciones diarias de los valores de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin

tratar como referencia (EECBREF), durante los primeros 20 días de tratamiento. Se aprecia que estos valores de E_{corr} se muestran unos 100 mV menos negativos en la probeta no tratada (EECBREF) que en la sometida a PrevC (EECBPrevC). Se mueven en el entorno -200 a -300 mV.

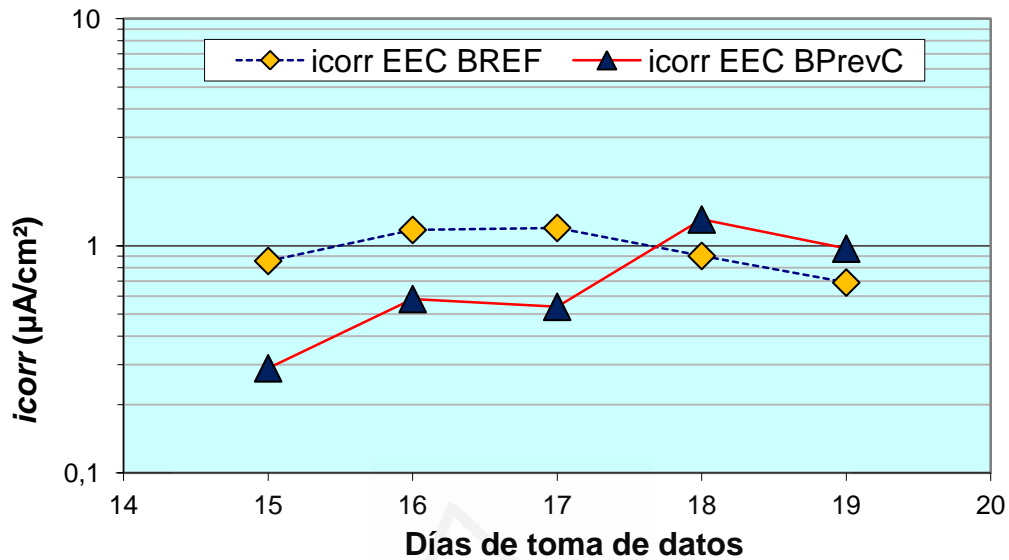


Gráfico 35.7. Valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), semana a partir de los 15 días de iniciado el tratamiento.

El gráfico 35.7 representa las mediciones diarias de los valores de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante los cinco días de la semana a partir de los 15 días de iniciado el tratamiento. Estos valores de i_{corr} son inferiores en EECBPrevC, con un ligero repunte el día 18, con ambas probetas en general por debajo de $1 \mu A/cm^2$.

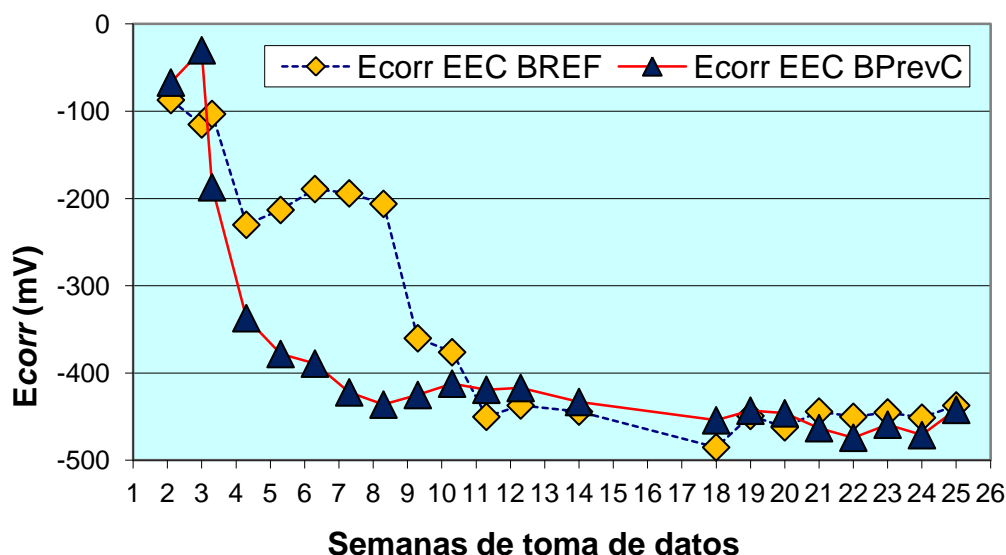


Gráfico 36.7. Valores semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante las 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 36.7 representa las mediciones semanales de los valores de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante las 25 semanas de tratamiento. En la semana 6 EECBPrevC ha bajado de los -400 mV de E_{corr} , mientras que EECBREF tarda en hacerlo 5 semanas más. El efecto de la PrevC es, cuanto menos, inoperante.

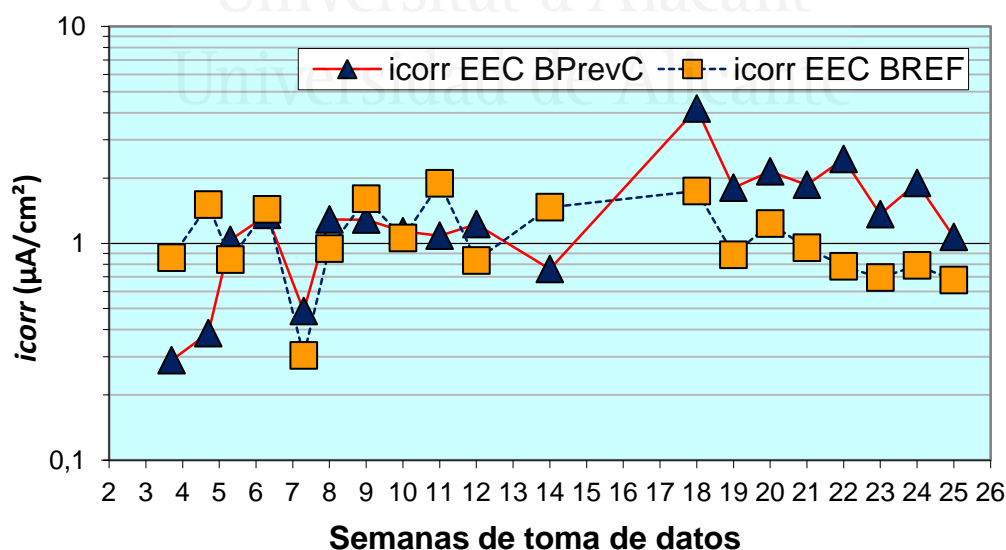


Gráfico 37.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante las 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 37.7 representa las mediciones semanales de los valores de *icorr* en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante las 25 semanas de tratamiento. Las probetas EECBREF y EECBPrevC mantienen valores similares de *icorr* entre 0,2 y 1,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ hasta el corte de la corriente. Es a partir de ese momento cuando repuntan los datos de *icorr* en la probeta EECBPrevC a valores por encima de 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, mientras que en EECBREF se mantienen por debajo de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esto indica mayores niveles de corrosión en la probeta sometida a PrevC, por lo tanto, se refuerza la conclusión anterior de que la PrevC para probetas previamente tratadas con EEC es inoperante.

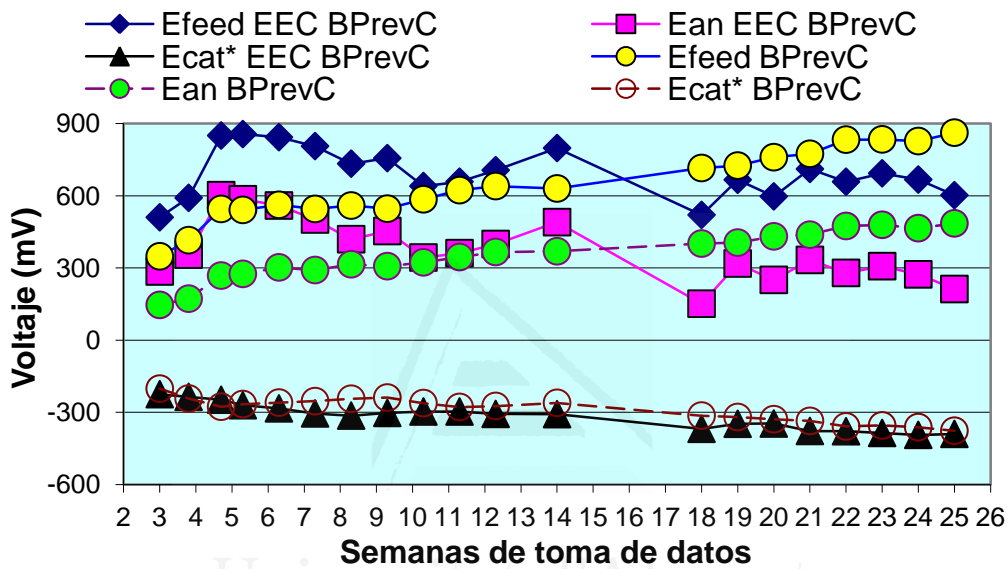


Gráfico 38.7. Mediciones semanales comparadas de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPrevC) comparado con el que no lo fue (BPrevC), ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B.

El gráfico 38.7 representa los valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPrevC) comparado con el que no lo fue (BPrevC), ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B. Estas mediciones de potenciales eléctricos durante la PrevC constatan que, mientras que en BPrevC la corriente circulante Efeed y en Ean es uniformemente creciente, en EECBPrevC comienza estando por encima (menor contenido iónico) y termina estando por debajo (mayor contenido iónico), otra muestra de lo impropio de la PrevC en especímenes previamente tratados con EEC.

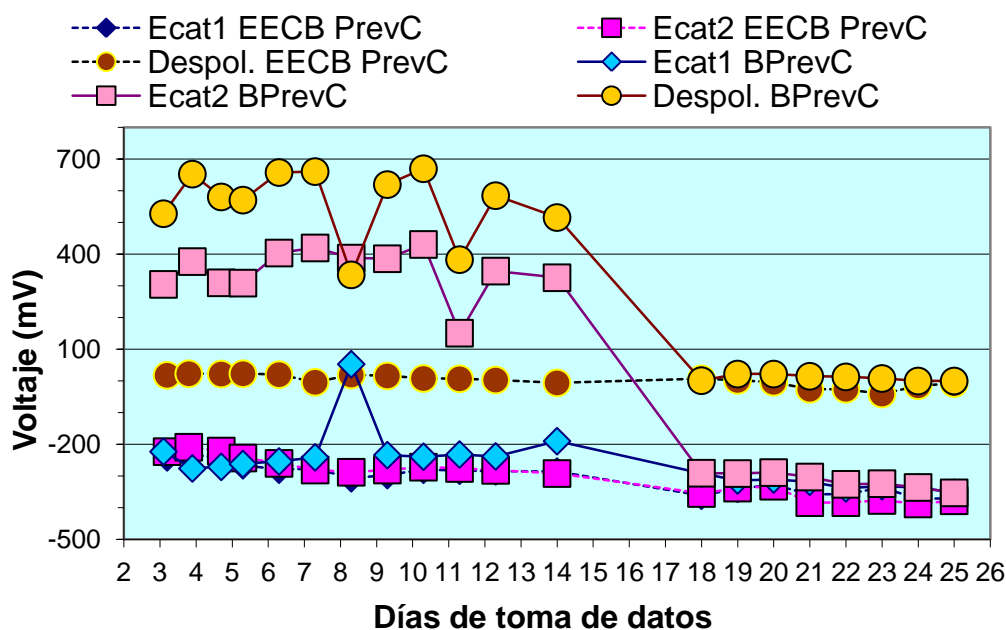


Gráfico 39.7. Mediciones semanales comparadas de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPrevC) comparado con el que no lo fue (BPrevC), ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B.

El gráfico 39.7 representa los valores semanales comparadas de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPrevC) comparado con el que no lo fue (BPrevC), ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B. Se recuerda que estas mediciones se realizan referidas al electrodo de Ag-AgNO₃ en solución de KOH 0,2M. Con estas mediciones de despolarización se observa con claridad que la probeta EECBPrevC nunca alcanza los 100 mV de despolarización a 4 horas del corte de corriente, esto es, que sus armaduras no alcanzan la repasivación, mientras que la BPrevC mantiene al espécimen así tratado en condiciones de pasivación, que sólo se pierden con la suspensión del tratamiento.

7.5.4. Estudio comparativo entre Protección Catódica y Prevención catódica de los especímenes sometidos previamente a EEC.

En este apartado se presenta un estudio comparativo de los resultados obtenidos para los especímenes que previamente fueron sometidos a EEC: el de referencia, sin ningún tipo de tratamiento, el sometido al proceso de PC y el que lo fue al de Prev.C., todos ellos habiendo experimentado la contaminación por cloruros en la condición B. Se recuerda la nomenclatura

utilizada para los especímenes, y los datos se presentan con la misma secuencia que los anteriores.

CONDICIÓN DE CONTAMINACIÓN	REFERENCIA, SIN TRATAMIENTO	SOMETIDAS A PC	SOMETIDAS A Prev.C.
Cond. B (rociado semanal de 65 ml de NaCl 0,5M)	EECBREF	EECBPC	EECBPrevC

Tabla 15.7. Denominación de las probetas sometidas previamente a EEC.

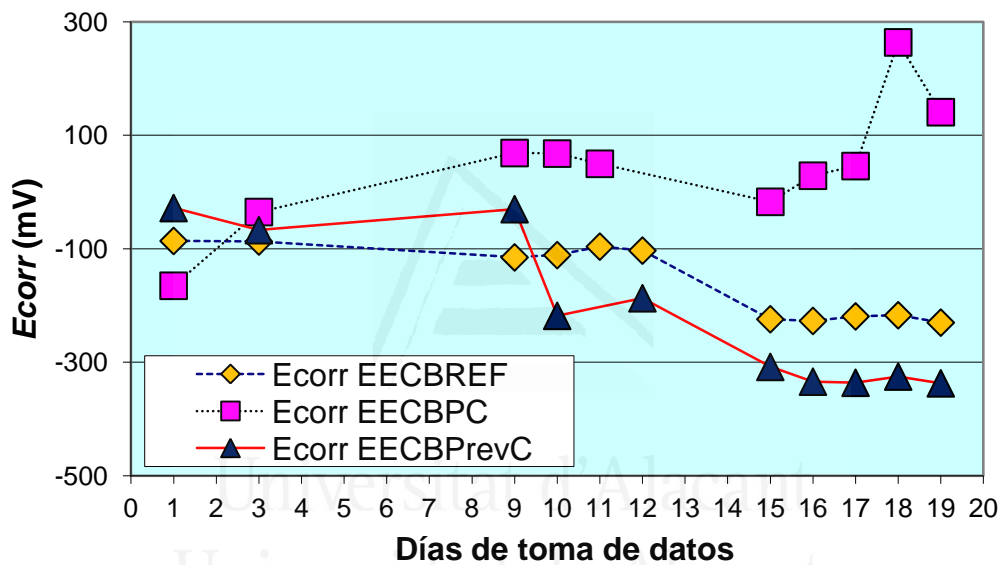


Gráfico 40.7. Valores diarios iniciales comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, primeros 20 días de tratamientos.

El gráfico 40.7 representa las mediciones diarias de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, primeros 20 días de tratamientos. En la etapa de inicio, *Ecorr* mantiene para EECBPC datos por encima de -100 mV, incluso con valores positivos, lo que no sucede en EECBPrevC, que incluso se sitúa en valores más negativos que la que no recibe tratamiento electroquímico (EECBREF).

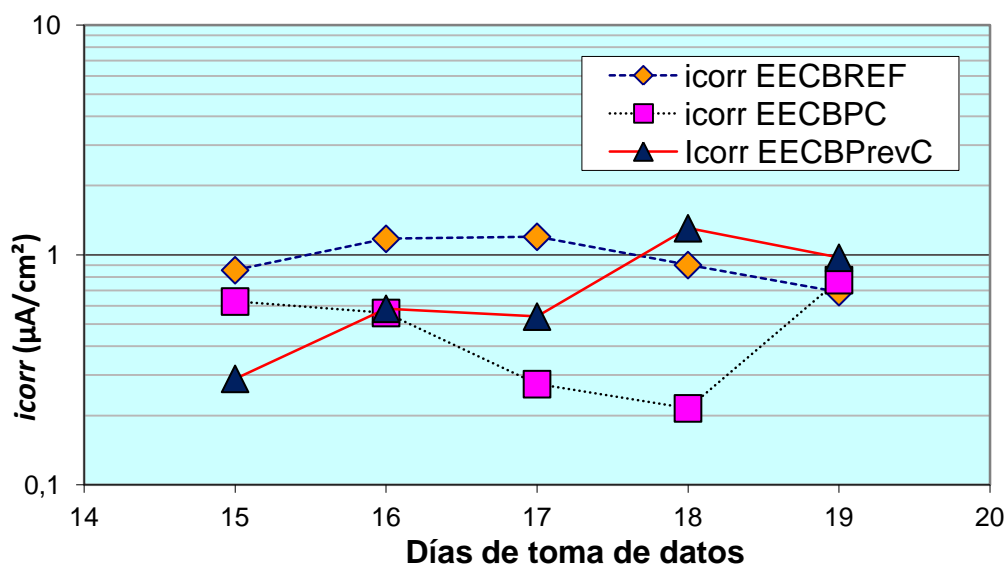


Gráfico 41.7. Mediciones de valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$, primera semana de toma de datos entre los días 15 y 20 de iniciado el tratamiento para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF) contaminación B.

El gráfico 41.7 representa los valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$, primera semana de toma de datos entre los días 15 y 20 de iniciado el tratamiento para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF) contaminación B. Estos valores de i_{corr} en la etapa inicial son menores para EECBPC que para las otras dos probetas, tendiendo a igualarse en la semana 3 con valores de las distintas probetas entre 0,7 y 1 $\mu A/cm^2$.

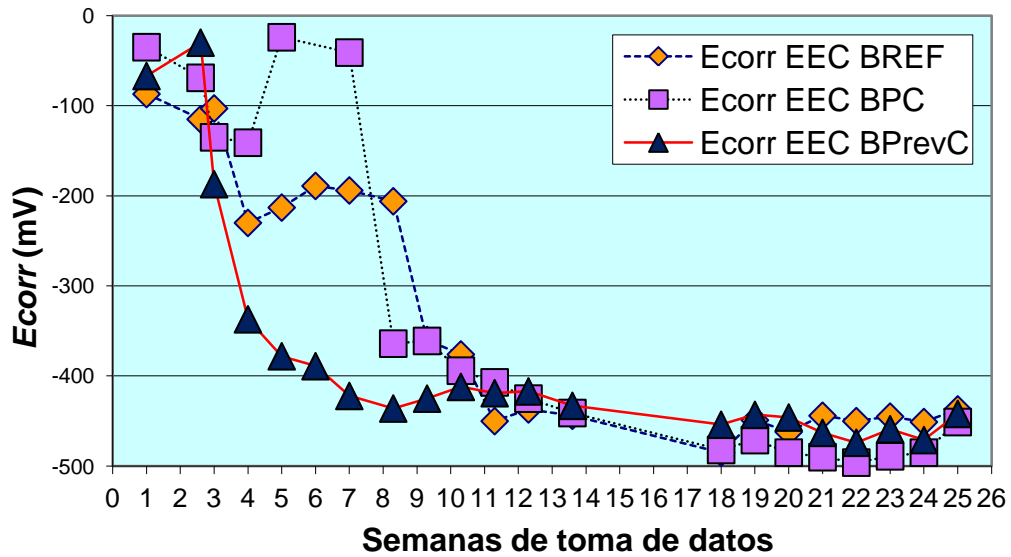


Gráfico 42.7. Valores semanales comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 42.7 representa los valores semanales comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos. Considerados los datos de *Ecorr* a lo largo de todo el proceso, se observa en primer lugar que la EECBPrevC es la que primero cae a valores por debajo de -400 mV. EECBPC se mantiene en valores menos negativos que la EECBREF sólo las primeras 6 semanas.

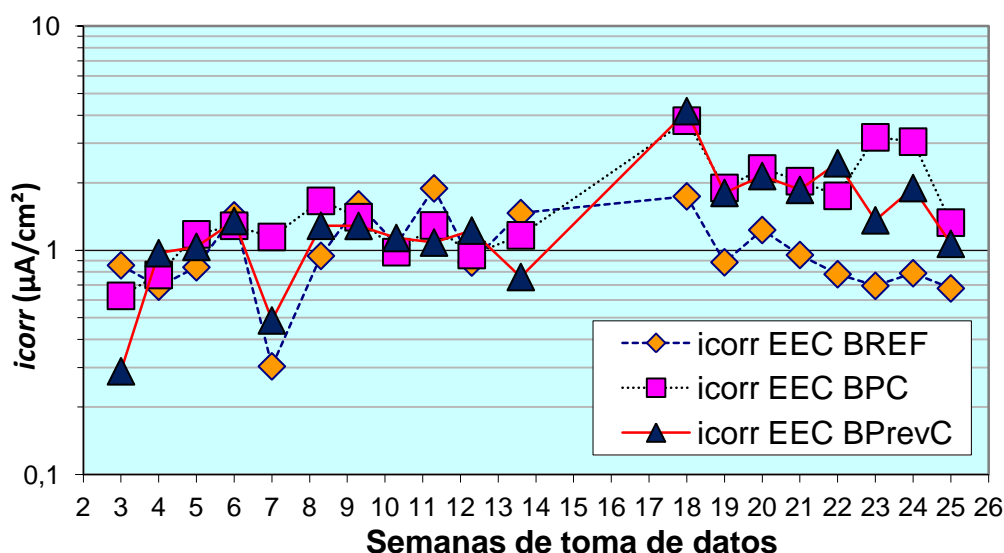


Gráfico 43.7. Mediciones de valores semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$, para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF) contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 43.7 representa los valores semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos. Los valores de i_{corr} suben por encima de $1 \mu A/cm^2$ en los tres especímenes comparados a partir de la semana 4, apreciándose únicamente una ligera tendencia a valores menores en las probetas sometidas a tratamiento electroquímico que en la de referencia, pero todo ello en el entorno entre $0,9$ y $1,5 \mu A/cm^2$. Esto hasta la semana 12-13, parada de los tratamientos electroquímicos, momento en que se produce un salto en las probetas con tratamiento a valores de 3 a $4 \mu A/cm^2$, que disminuye a $2 \mu A/cm^2$ en la semana 18 y se mantiene así hasta el final, mientras que EECBREF no presenta estos altibajos, permaneciendo en el entorno de $1 \mu A/cm^2$.

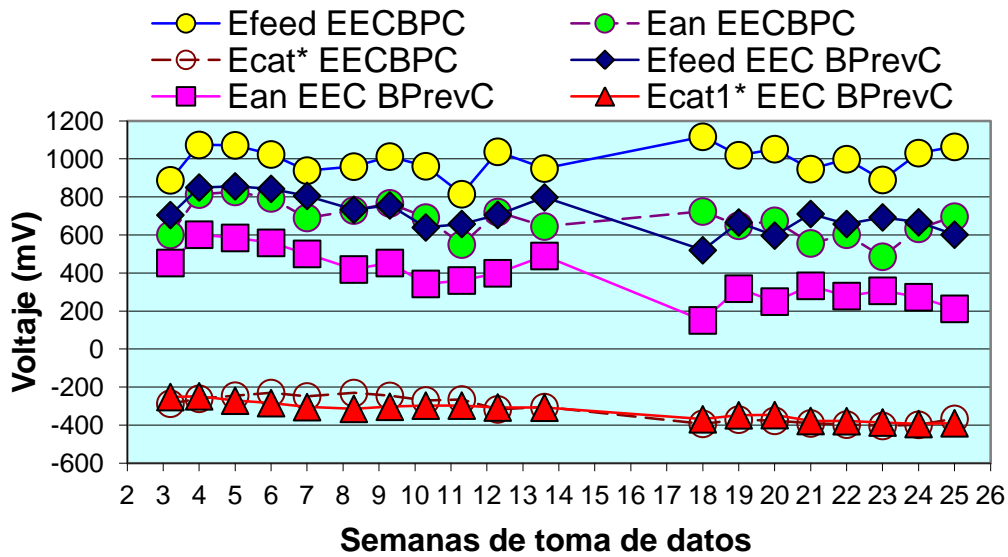


Gráfico 44.7. Valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante *Efeed*; potencial anódico *Ean*, y potencial catódico *Ecat** al paso de la corriente, todo ello para los especímenes que se sometieron previamente a EEC, durante el proceso de PC en uno de ellos (EECBPC), y de PrevC en el otro (EECBPrevC), ambos en condiciones de contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 44.7 representa los valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante *Efeed*; potencial anódico *Ean*, y potencial catódico *Ecat** al paso de la corriente, todo ello para los especímenes que se sometieron previamente a EEC, durante el proceso de PC en uno de ellos (EECBPC), y de PrevC en el otro (EECBPrevC), ambos en condiciones de contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos. La probeta EECBPC presenta una corriente circulante *Efeed* en el entorno 800-1200 mV durante todo el proceso, unos 250 a 350 mV más que EECBPrevC. Casi idéntica diferencia se produce en las mediciones de corriente anódica *Ean*, puesto que la corriente catódica *Ecat* es muy similar para ambas probetas a lo largo de todo el proceso.

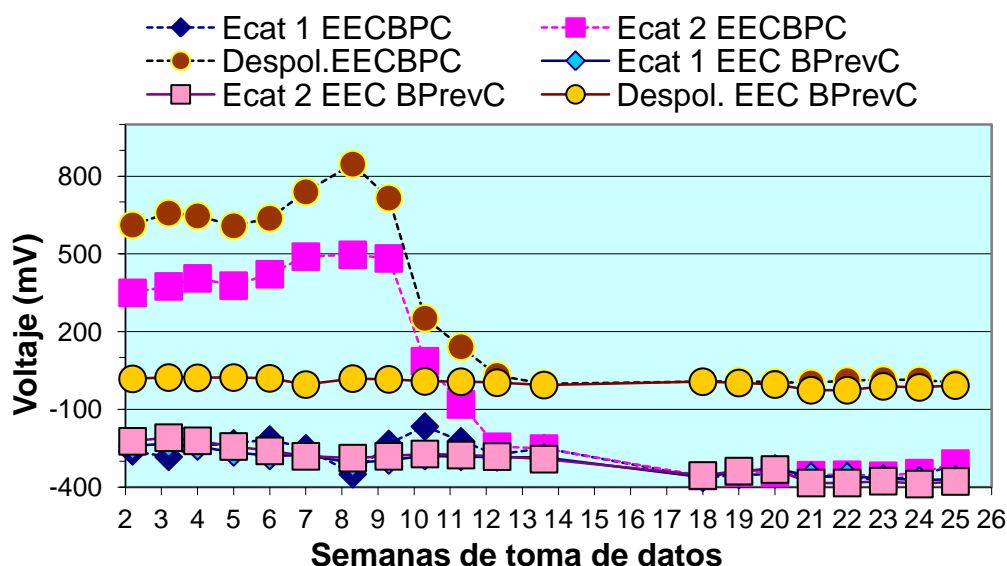


Gráfico 45.7. Mediciones de valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV medidos en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para los especímenes sometidos previamente a EEC, uno tratado con PC (EECPC) y el otro con PrevC (EECBPrevC), ambos en condiciones de contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.

El gráfico 45.7 representa los valores registrados comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV medidos en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para los especímenes sometidos previamente a EEC, uno tratado con PC (EECPC) y el otro con PrevC (EECBPrevC), ambos en condiciones de contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos. Se recuerda que estas mediciones se realizan referidas al electrodo de Ag-AgNO₃ en solución de KOH 0,2M. En las mediciones de despolarización se aprecia con claridad cómo la EECBPC mantiene sus armaduras pasivadas durante 10 semanas, mientras que en ningún momento sucede esto con la EECBPrevC.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

8. DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

8. DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

8.1. ETAPA 1: APLICACIÓN DE EEC A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN CIRCULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-OXIDO DE RUTENIO

Se expone a continuación el conjunto de resultados obtenidos durante esta primera etapa de experiencias de EEC con este tipo de especímenes, dirigidas a testear la eficiencia comparada de este tratamiento al ser aplicado, en primer lugar, mediante un sistema anódico convencional, a base de malla de Ti-RuO_2 , y en segundo lugar con un sistema anódico compuesto por una pasta de grafito-cemento.

A continuación se analizan los resultados obtenidos al aplicar variantes a los sistemas de humectación y a la densidad de carga eléctrica empleada

8.1.1. Estudio 1.a. Soportes sección circular con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO_2 y humectación constante.

En la fotografía 1.8 se observa la disposición del sistema anódico convencional compuesto por malla de Ti-RuO_2 emplazada entre dos capas de bayeta de polipropileno cubriendo la total superficie del espécimen.



Fotografía 1.8. Sistema anódico del Estudio 1.a donde se observa la primera capa de bayeta de polipropileno, sobre ella la malla de Ti-RuO_2 y todo recubierto por la segunda capa de absorbente de polipropileno.



Fotografía 2.8. Detalle de sección superior

También se hace visible en la fotografía 2.8 el inicio de la corrosión de las armaduras, provocada por el NaCl añadido al agua de amasado (2% de cloruros respecto de la masa de cemento), sólo después del proceso de curado en cámara húmeda durante 28 días.

La densidad de corriente fue de 5 A/m^2 , y la densidad de carga total pasada $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. El perfil de cloruros antes y después del tratamiento se representa en el gráfico 1.8, y la eficiencia media de la EEC resultó ser el 79,44 %, puesto que de una cantidad de 181,15 g de cloruros presentes inicialmente en el hormigón, debido a la contaminación provocada por disolución de cloruro en el agua del amasado, restaron después de la EEC 37,24 g. En las gráficas, los datos de contenido de Cl^- se expresan respecto de la masa de cemento en el hormigón.

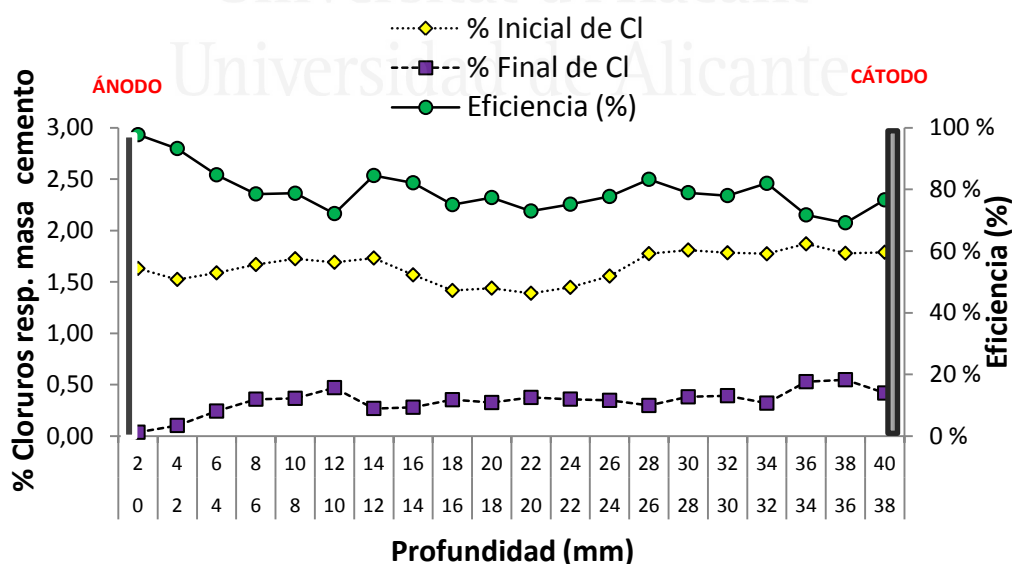


Gráfico 1.8. Estudio 1.a.. EEC con sistema anódico malla Ti-RuO_2 con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.

El gráfico 1.8 representa los perfiles de concentración de Cl^- obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 1.a, sistema anódico malla Ti-RuO_2 , humectación constante, con densidad de corriente de 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones. Se constata el diferencial de eficiencia de mayor a menor tal como se profundiza en el espécimen desde el exterior.

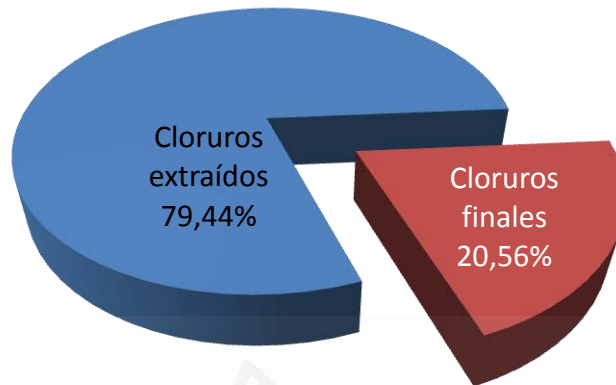


Gráfico 2.8. Estudio 1.a. eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen. EEC con sistema anódico a base de malla Ti-RuO_2 con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

El gráfico 2.8 representa, para el Estudio 1.a, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen. EEC con sistema anódico a base de malla Ti-RuO_2 con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

En cuanto a la evolución de la diferencia de potencial durante el proceso, ésta se mantiene prácticamente constante durante los 5 primeros días, evolucionando al alza hasta alcanzar un incremento de sólo 12 V al final del tratamiento. Dado que el análisis de cloruros realizado determina cloruros totales, libres y combinados, es probable que la cantidad restante responda mayoritariamente a estos últimos, en forma de “sal de Friedel”.

En el Estudio 1.a el tiempo de aplicación de la EEC fue de $350,35$ horas, equivalentes a unos 14 días de tratamiento continuo. No obstante, se realizaron paradas diarias para el control de densidad de corriente y voltaje, así como para el cambio del agua del electrolito, a fin de evitar la concentración progresiva de cloruros en ella.

El proceso de este estudio, como todos los demás, fue monitorizado mediante una cámara WIFI IP que permitía seguir el tratamiento a distancia.

8.1.2. Estudio 1.b. Soportes sección circular con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento y humectación constante

En este estudio la EEC se aplica con los mismos parámetros eléctricos que en el Estudio 1.a, esto es, una densidad de corriente de 5 A/m^2 y una densidad de carga pasada de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. El sistema anódico consiste en un revestimiento proyectado de pasta grafito-cemento que se somete después de su aplicación a 28 días de curado en cámara húmeda. El tratamiento tuvo una duración de 323,35 horas, esto es, unos 13 días y medio.

A la vista del perfil de cloruros obtenido de los análisis, la tendencia a mayor eficiencia cuanto más hacia la superficie exterior, se mantiene.

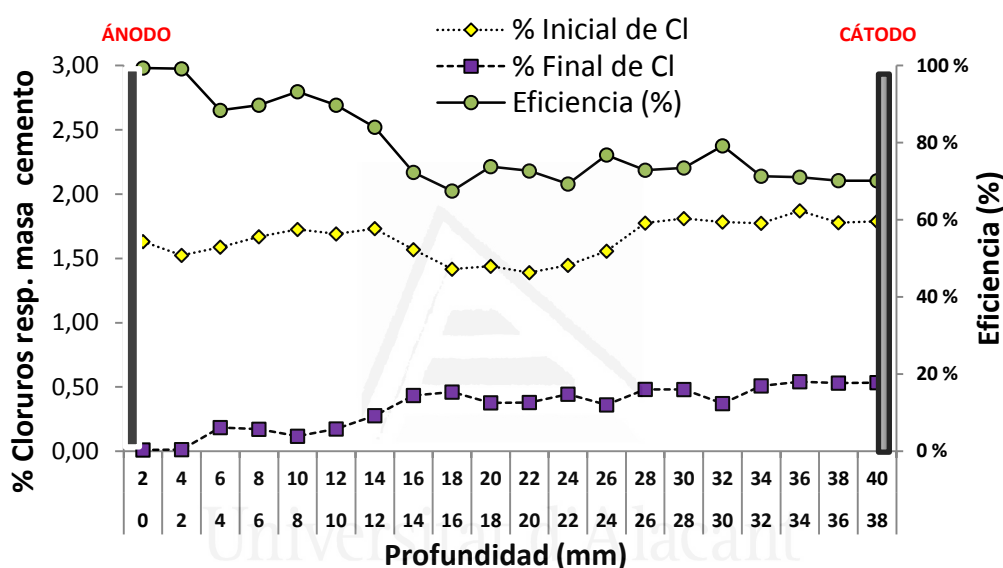


Gráfico 3.8. Estudio 1.b. EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.

El gráfico 3.8 representa los perfiles de concentración de Cl^- obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 1.b, sistema anódico de revestimiento de pasta grafito-cemento, humectación constante, con densidad de corriente de 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones. La EEC consiguió extraer los cloruros presentes en la masa del hormigón con una eficiencia media del 79,21%: de los 181,15 g de cloruros detectados antes del tratamiento permanecieron en el hormigón después de la EEC 37,66 g.

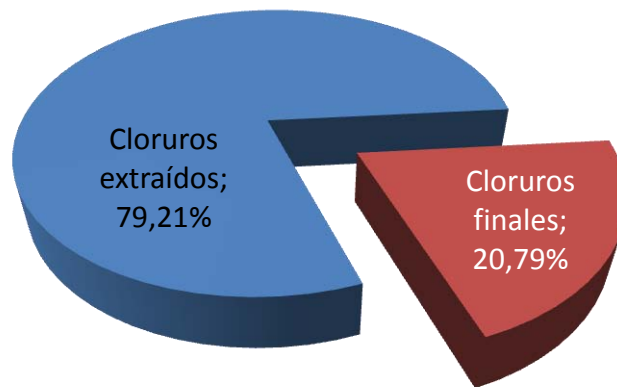


Gráfico 4.8. Estudio 1.b. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación constante, densidad de corriente de $5 A/m^2$ y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 C/m^2$.

El gráfico 4.8 representa, para el Estudio 1.a, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación constante, densidad de corriente de $5 A/m^2$ y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 C/m^2$.

Como en el Estudio 1.a, el potencial se mantuvo prácticamente constante durante los primeros 5 días de aplicación. Sin embargo, a partir de aquí, en el Estudio 1.b el incremento de la diferencia de potencial a lo largo del tratamiento fue de 68 V, muy superior a los 12 V del Estudio 1.a. Esta evolución del voltaje es quizá la diferencia más reseñable entre ambos estudios, lo que implica un incremento de resistividad mayor con el ánodo grafito-cemento que con el convencional de Ti-RuO₂.

8.1.3. Estudio 1.c. Soportes sección circular con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento humedecido manualmente cada día sin capas absorbentes de polipropileno.

En este estudio, además de testear la eficiencia comparada de la EEC, se quiso averiguar la capacidad de retención de humedad mostrada por la pasta grafito-cemento, a fin de determinar el sistema de humectación en obra más sencillo y económico. Para ello se prescindió de las capas protectoras de bayeta de polipropileno y se procedió al riego de forma manual, mediante manguera, y una vez cada 8 horas, como en una jornada de trabajo habitual. Durante el

Discusión e interpretación de resultados

tratamiento de EEC se controló especialmente la evolución del voltaje para una densidad de corriente uniforme de 5 A/m².

El décimo día de tratamiento se estudió la evolución del voltaje desde el momento del riego, y se obtuvo el perfil del gráfico 5.8. Después de transcurridas 12 horas el potencial se dispara porque el electrolito desaparece: éste es su límite temporal de retención de la humedad.

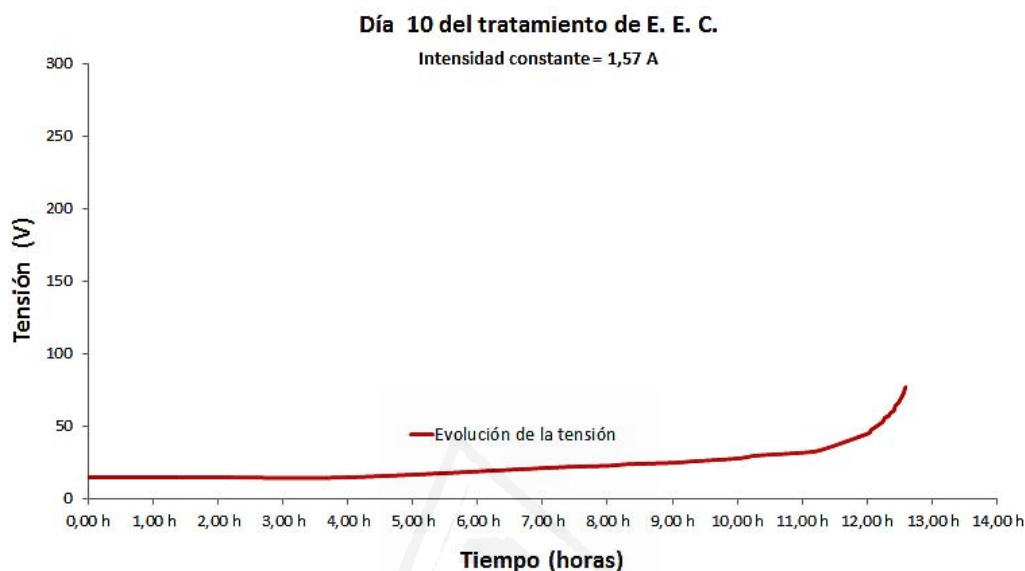


Gráfico 5.8. Evolución del voltaje con el tiempo el décimo día del tratamiento de EEC en las condiciones del Estudio 1.c cuando se deja sin humedecer el sistema anódico.

El gráfico 5.8 representa cómo evoluciona con el paso del tiempo la diferencia de potencial del sistema durante el décimo día de tratamiento, con la aplicación de la EEC en las condiciones del Estudio 1.c, cuando se deja sin humedecer el sistema anódico. Posteriormente se tomaron datos para realizar el perfil de evolución del potencial después del día 17 del tratamiento, encontrando una curva prácticamente paralela con una diferencia de unos 20 V, tendencia normal en el proceso de la EEC con el transcurso del tiempo de tratamiento y su consiguiente extracción de cloruros (gráfico 6.8)

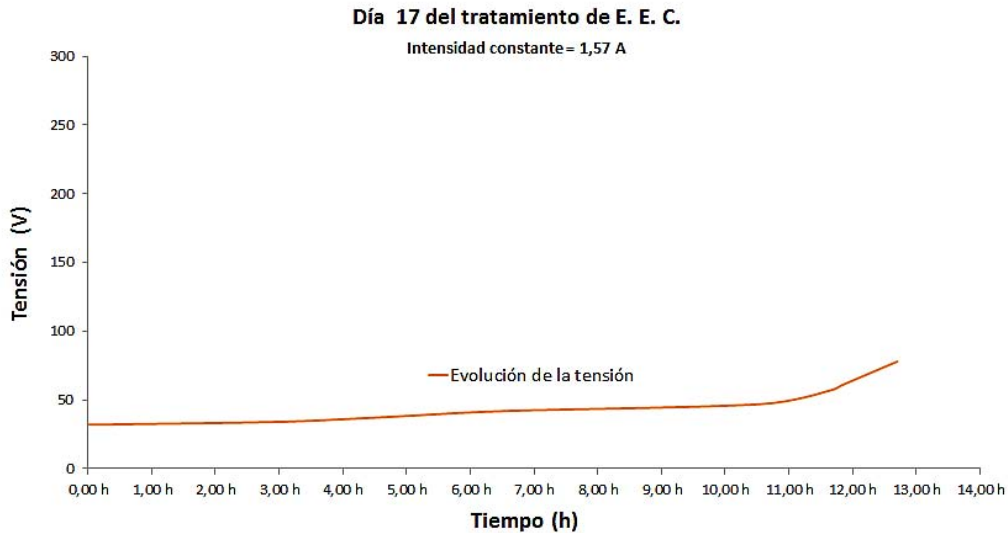


Gráfico 6.8. Evolución del voltaje con el tiempo el decimoséptimo día del tratamiento de EEC en las condiciones del Estudio 1.c cuando se deja sin humedecer el sistema anódico.

El gráfico 6.8 representa cómo evoluciona con el paso del tiempo la diferencia de potencial del sistema durante el decimoséptimo día de tratamiento, con la aplicación de la EEC en las condiciones del Estudio 1.c, cuando se deja sin humedecer el sistema anódico. Después de este período de tratamiento, el sistema anódico resultó afectado, de modo que el potencial se movió en niveles superiores a los 50 V. Este deterioro se debió probablemente a dos causas:

- El sobrecalentamiento provocado por la falta de humedad (inexistencia de electrolito).
- El efecto lavado ocasionado por el sistema de riego utilizado, que se manifiesta por la cantidad de polvo de grafito que va a parar al agua del depósito en que se contiene el espécimen objeto de estudio.

No obstante, el tratamiento continuó, aunque en este caso, con el objetivo de testear su eficiencia en función de la densidad de carga eléctrica aplicada, se dio por concluido al paso de 3.10^6 culombios/m².

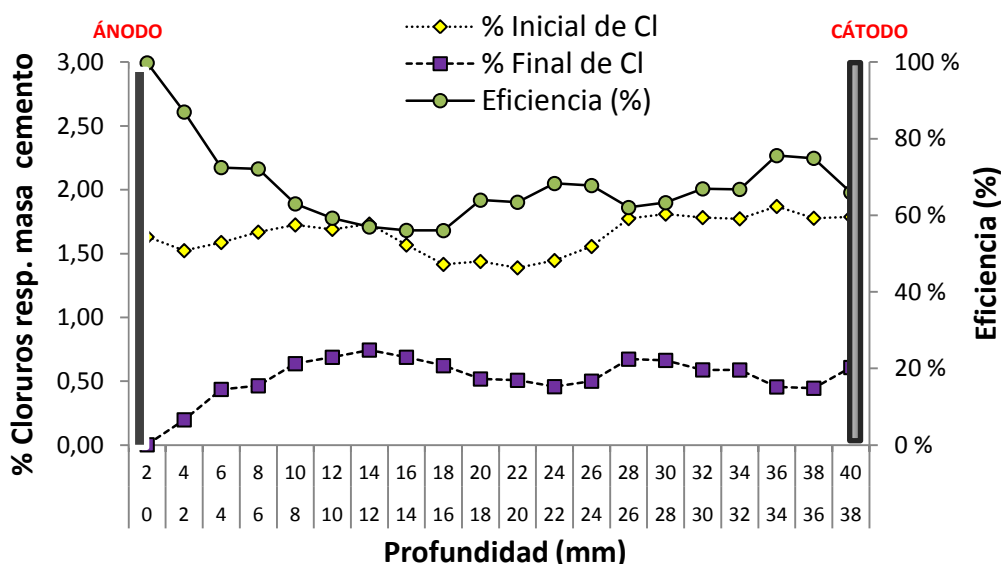


Gráfico 7.8. Estudio 1.c. EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación manual diaria sin capas de polipropileno, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 3*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.

El gráfico 7.8 representa los perfiles de concentración de Cl⁻ obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 1.c, sistema anódico de revestimiento de pasta grafito-cemento, humectación manual diaria sin capas de polipropileno, con densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 3*10⁶ C/m², así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones. La duración de la EEC fue de 194,34 horas, aunque con paradas diarias a fin de controlar la evolución del voltaje dado el sistema de humectación adoptado. Esto hizo que el tratamiento se prolongara durante aproximadamente dos meses.

El rendimiento medio de extracción de cloruros fue en este caso del 68,13%.

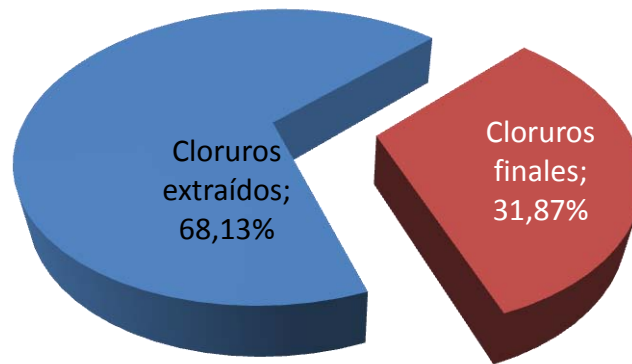


Gráfico 8.8. Estudio 1.c. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación manual diaria sin capas de polipropileno, densidad de corriente de $5 A/m^2$ y densidad total de carga eléctrica de $3 \cdot 10^6 C/m^2$.

El gráfico 8.8 representa, para el Estudio 1.a, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación manual diaria sin capas de polipropileno, densidad de corriente de $5 A/m^2$ y densidad total de carga eléctrica de $3 \cdot 10^6 C/m^2$.

Estudio 1.d. Soportes sección circular con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento humedecido periódicamente sin capas absorbentes de polipropileno

En este último estudio sobre especímenes de sección circular se sigue realizando la humectación sin capas protectoras de bayeta de polipropileno, aunque este caso difiere del anterior en que el sistema de riego es automático, mediante goteo durante 5 minutos cada 4 horas. La densidad de corriente aplicada estuvo entre $2,5 A/m^2$ y $5 A/m^2$, en función de la evolución del potencial, a fin de evitar que se elevase demasiado. En esta experiencia se comprobó también que el sobrecalentamiento de la pasta grafito-cemento debido a la pérdida de humedad le ocasionó desprendimientos que obligaron a volver a proyectar el revestimiento para continuar el proceso. También se constata que diferencias de potencial por encima de $50 V$ no son aconsejables, ya que provocan deterioros progresivos en este sistema anódico. Después del paso de $5 \cdot 10^6$ culombios/ m^2 la eficiencia media de este tratamiento fue del $80,61\%$, similar al de los dos primeros estudios.

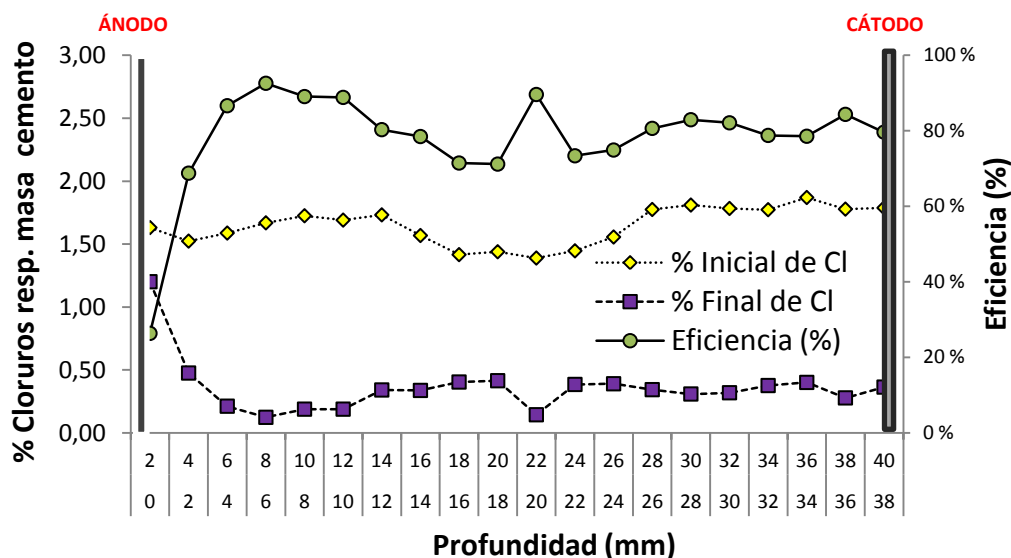
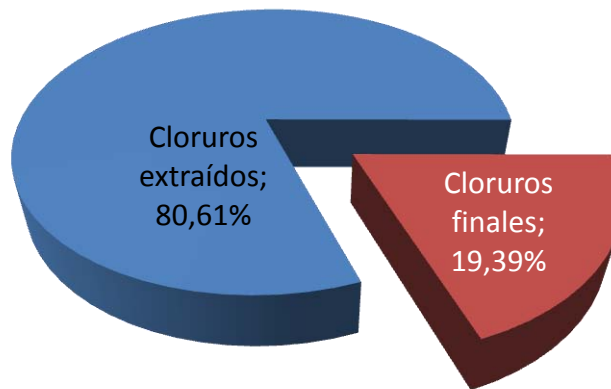


Gráfico 9.8. Estudio 1.d. EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación automática 5 min. cada 4 h. sin capas de polipropileno, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.

El gráfico 9.8 representa los perfiles de concentración de Cl⁻ obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 1.d, sistema anódico de revestimiento de pasta grafito-cemento, humectación automática 5 min. cada 4 h. sin capas de polipropileno, con densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones.



10.8. Estudio 1.d. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación automática 5 min. c/4 h. sin capas de polipropileno, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m².

El gráfico 10.8 representa, para el Estudio 1.d, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación automática 5 min. c/4 h. sin capas de polipropileno, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m².

Aquí el incremento de potencial es más acusado que en las experiencias anteriores.

Las eficiencias en función de la profundidad de estos cuatro estudios se exponen comparadas a continuación:

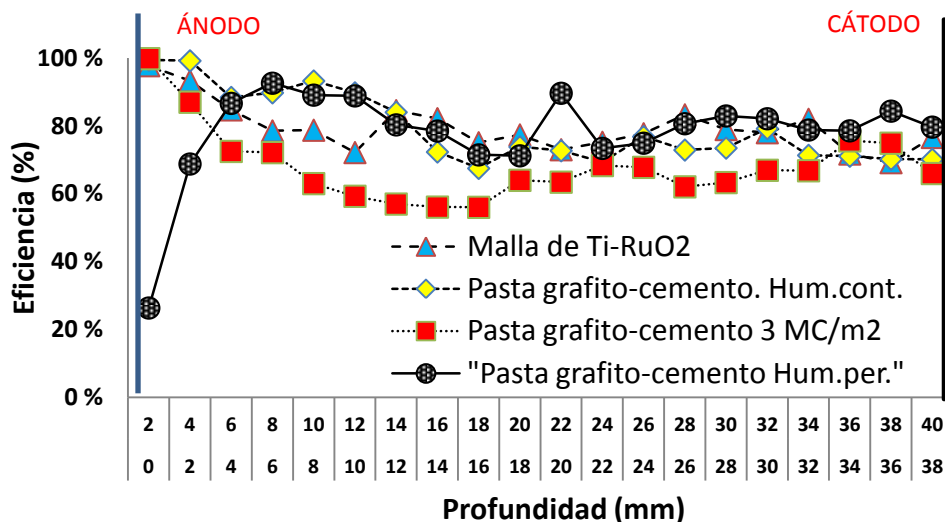


Gráfico 11.8. Perfil de eficiencias comparadas entre los Estudios 1.a, 1.b y 1.c.

El gráfico 11.8 representa los perfiles de eficiencia comparados de la EEC aplicada según los Estudios 1.a, 1.b, 1.c y 1.d, a los sendos especímenes tipo soporte de sección circular.

Del conjunto de esta primera etapa de experiencias se extrae la siguiente serie de conclusiones:

1. La eficiencia de la EEC que se obtiene de un sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento es prácticamente idéntica a la que proporciona un sistema anódico convencional mediante malla de Ti-RuO₂
2. El sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento experimenta incrementos de potencial superiores a los del ánodo convencional, pero se mantienen en niveles admisibles (< 50 V) siempre que se asegure la humectación regular del propio sistema
3. El revestimiento de grafito-cemento sufre deterioros por acción directa del agua de riego, o de la lluvia, por lo que debe asegurarse un sistema de humectación que no produzca efecto lavado. Este efecto puede estar agravado por el calor producido al elevarse el potencial. Se evita el incremento excesivo de potencial utilizando capas de mantenimiento de la humedad tipo bayeta de polipropileno, esto es, sirve a estos efectos el mismo sistema de humectación y mantenimiento de la humedad que acompaña habitualmente a los sistemas anódicos convencionales de malla Ti-RuO₂
4. La densidad de corriente debe establecerse en una dimensión tal que no se superen los 50 V de diferencia de potencial, pues a partir de este valor aproximado comienza a dañarse el revestimiento de pasta grafito-cemento
5. Con una reducción del 40% en la densidad de carga eléctrica empleada, sólo se reduce la eficiencia de la EEC en un 14%, que además sigue estando próxima al 70% para este tipo de especímenes. Este dato permite la posibilidad de diseñar el tratamiento en función de las características de los elementos estructurales a tratar, pero también considerando el posible

ahorro energético resultante de la reducción en la densidad de corriente, siempre que la eficiencia se mantenga en un rango suficiente para conseguir la repasivación de las armaduras. Esto puede ser factible sin necesidad de alcanzar el nivel de los $5 \cdot 10^6$ culombios /m²

6. Otro dato que confirma la tesis anterior es el superior nivel de eficiencia que se consigue en las capas de hormigón más cercanas a la superficie. Esto implica que, si se trata mediante EEC estructuras en sus etapas tempranas de contaminación, los rendimientos pueden ser elevados incluso con densidades de carga menores que las usadas convencionalmente.

8.2. ETAPA 2: APLICACIÓN DE EEC A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN RECTANGULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-OXIDO DE RUTENIO

En esta segunda etapa de experiencias el objetivo inicial es el mismo que en la etapa anterior: comprobar el comportamiento comparado de la EEC aplicada mediante el nuevo sistema anódico propuesto a base de un revestimiento de pasta grafito-cemento al 50-50%, frente al que proporciona el sistema anódico convencional a base de malla de Ti-RuO₂, sólo que en este caso se trata de especímenes también tipo soporte, pero de sección rectangular. En cuanto al método de humectación, se evalúa la alternativa de riego continuo o bien periódico programado aunque, debido a la experiencia obtenida de la etapa anterior, se utiliza en todos los casos la protección de ambos sistemas anódicos mediante capas de bayeta de polipropileno. El objeto es conseguir la retención de la humedad manteniendo el funcionamiento correcto del electrolito sin someter el recubrimiento de grafito-cemento a ese efecto lavado que provoca su deterioro y por ende un funcionamiento eléctrico inadecuado.

8.2.1. Estudio 2.a. Soportes sección rectangular con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO₂ y humectación constante

En este estudio se repite la experiencia de la primera etapa, esta vez con el espécimen de sección rectangular 0,20 x 0,30 cm. Ánodo convencional de malla de Ti-RuO₂, y densidad de corriente aplicada de 3 a 5 A/m², alternativas que sirvieron para regular el incremento de voltaje. De este modo se consiguió que el ámbito de oscilación del potencial no superase los 40 V, para un total de carga eléctrica pasada de $5 \cdot 10^6$ culombios/m², lo que hizo necesario un tiempo de aplicación de corriente de 303 horas y 25 minutos.

Discusión e interpretación de resultados

En este caso, a la hora de sacar testigos para analizar el contenido de cloruros después de la EEC se tuvo en cuenta la anisotropía del sistema en cuanto a la transmisión de líneas de flujo eléctrico, en función de la geometría y la disposición del armado de este espécimen en concreto. Así pues, se extrajeron dos testigos: uno con centro en el eje vertical de la cara mayor, y otro justo en la zona del recubrimiento de las armaduras, sobre la vertical de las mismas.

En el primero de los casos, la eficiencia media obtenida fue del 41,39 %, según el perfil del gráfico 12.8 y promedio del gráfico 13.8.

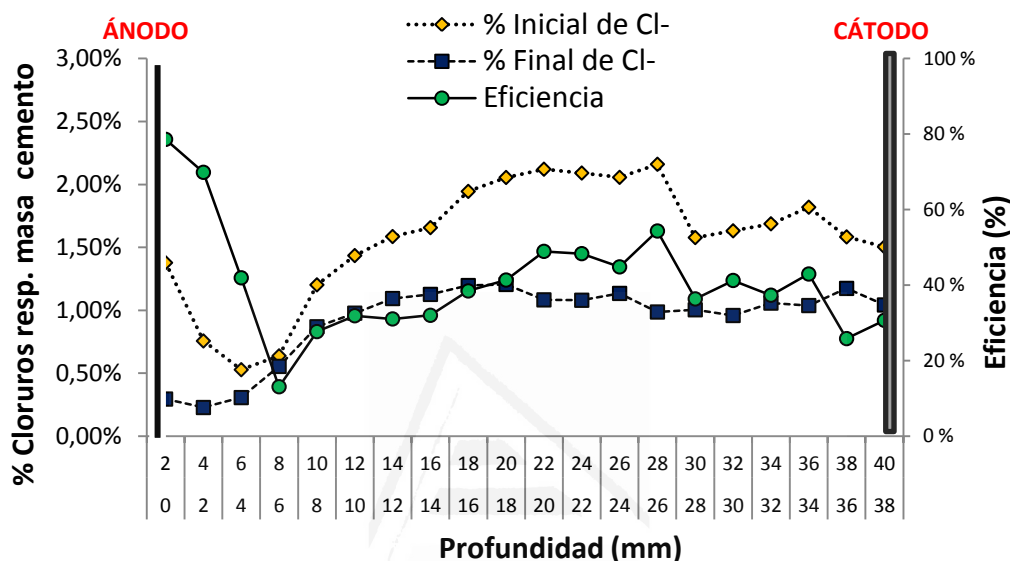


Gráfico 12.8. Estudio 2.a.1. EEC con sistema anódico a base de malla de $Ti-RuO_2$ con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 C/m^2$. Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído del centro de la cara mayor.

El gráfico 12.8 representa los perfiles de concentración de Cl^- obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 2.a.1, sistema anódico de malla de $Ti-RuO_2$, humectación constante, con densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 C/m^2$, así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones, para el testigo extraído del centro de la cara mayor.

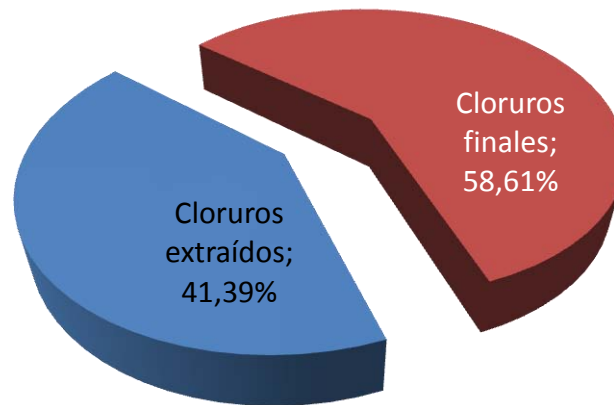


Gráfico 13.8. Estudio 2.a.1. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO_2 con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, testigo extraído del eje central de la cara mayor.

El gráfico 13.8 representa, para el Estudio 2.a.1, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación automática 5 min. c/4 h. sin capas de polipropileno, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

Sin embargo, cuando se analiza el contenido de cloruros de la muestra extraída justo en la zona del recubrimiento de las armaduras, la eficiencia se eleva hasta casi el doble: el 81,75% (gráficos 14.8 y 15.8).

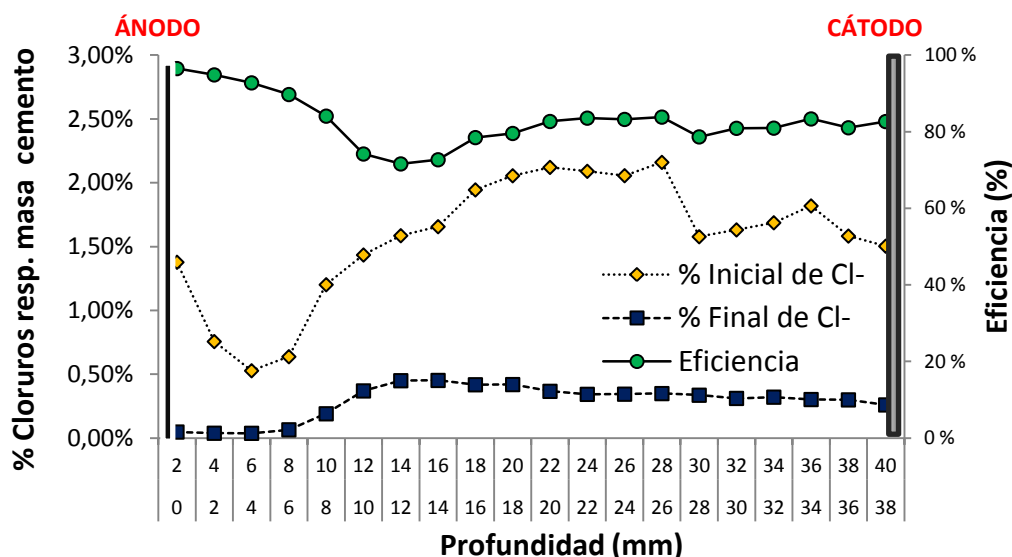


Gráfico 14.8. Estudio 2.a.2. EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona de recubrimiento de las armaduras.

El gráfico 14.8 representa los perfiles de concentración de Cl⁻ obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 2.a.2, sistema anódico de malla de Ti-RuO₂, humectación constante, con densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones, para el testigo extraído de la zona de recubrimiento de las armaduras.

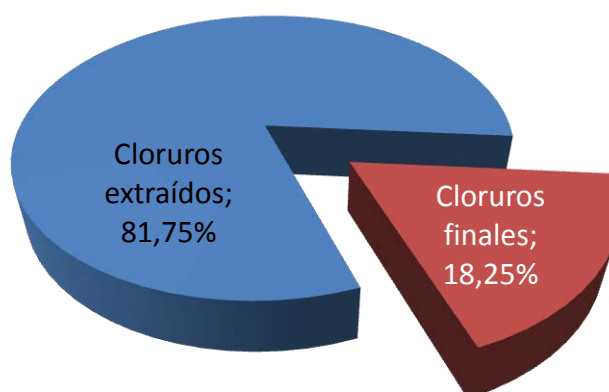


Gráfico 15.8. Estudio 2.a.2. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO_2 con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, testigo extraído de la zona de recubrimiento de las armaduras.

El gráfico 15.8 representa, para el Estudio 2.a.2, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de sistema anódico de malla de Ti-RuO_2 , humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, testigo extraído de la zona de recubrimiento de las armaduras.

8.2.2. Estudio 2.b. Soportes sección rectangular con sistema anódico de revestimiento con pasta grafito-cemento y humectación constante

Se aplicó a este espécimen con pasta de grafito-cemento proyectada una densidad de corriente de 2 a 3 A/m^2 , con la intención de evitar evoluciones excesivas de potencial. Aun así, al paso del 50% de la carga eléctrica total a aplicar, que era de $5 \cdot 10^6 \text{ culombios/m}^2$, el incremento ya era de 60V. Casi inmediatamente después se produjo el deterioro por oxidación de la banda de conexión de 2 cm de anchura fabricada mediante malla de Ti-RuO_2 . Este aspecto de la experiencia, el método de conexión entre la fuente eléctrica y el recubrimiento de pasta grafito-cemento fue un problema que estos estudios terminaron por resolver, después de sucesivas incidencias durante el transcurso de los trabajos. En primer lugar, se adoptó la medida de utilizar dos bandas de conexión en lugar de una, esto es, una cada 0,5 m^2 de superficie tratada durante la EEC. Con esta alternativa se consiguió una reducción en potencial por unidad de carga transmitida en el entorno de un 60%, a pesar de que ya se estaba en la fase última del

Discusión e interpretación de resultados

paso de la corriente total, esto es, contando con el incremento habitual en la resistividad del sistema representativo de la dificultad en la extracción de los últimos contingentes de cloruros. No obstante, al culminar la aplicación completa, la doble conexión de banda a base de malla Ti-RuO₂ también se destruyó por corrosión. La eficiencia media en este caso fue del 56,02%, para el testigo extraído del centro de la cara mayor. (gráficos 16.8 y 17.8).



Fotografía 3.8. Probeta después del estudio 2.b, y en fase de montaje la del estudio 2.c.

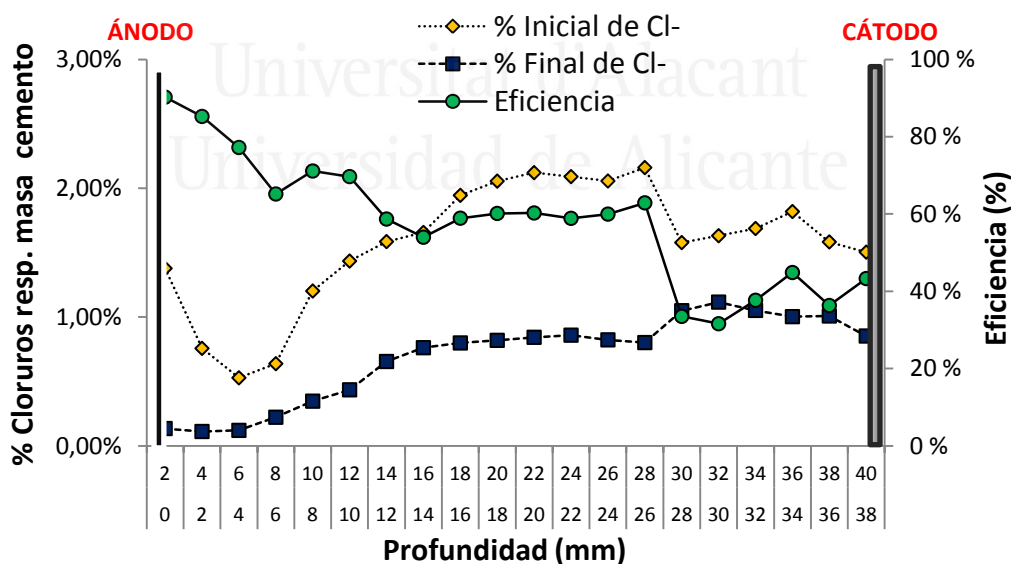


Gráfico 16.8. Estudio 2.b. EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación constante, densidad de corriente variable entre 2 y 3 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

El gráfico 16.8 representa los perfiles de concentración de Cl^- obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 2.b, sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento proyectada, humectación constante, con densidad de corriente variable entre 2 y 3 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones, para el testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

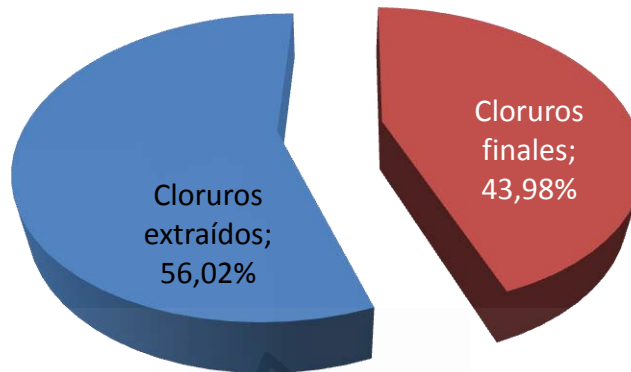


Gráfico 17.8. Estudio 2.b. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación constante, densidad de corriente variable entre 2 y 3 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

El gráfico 17.8 representa, para el Estudio 2.b, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de pasta proyectada de grafito-cemento, humectación constante, densidad de corriente variable entre 2 y 3 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

8.2.3. Estudio 2.c. Soportes sección rectangular con sistema anódico de revestimiento con pasta grafito-cemento y humectación periódica 5 min cada 4 h.

En este otro caso se diseñó un sistema de conexión doble entre la fuente y el revestimiento de grafito-cemento mediante dos bandas de fieltro de grafito que, debido a su mayor adaptabilidad, se solidarizaban mejor con el revestimiento. La prueba de su mejor

Discusión e interpretación de resultados

desempeño es que para densidades de corriente entre 3 y 5 A/m² conseguían mantener el potencial por debajo de los niveles comparativos de la experiencia anterior. No obstante, para este dispositivo de conexión no se habían acabado los problemas. El elemento último de conexión entre la banda de fieltro de grafito y la fuente, un conjunto de tuerca y arandela de acero, sufrió tal deterioro por oxidación que se destruyó al paso del 47% de la carga total. La solución que se puede dar por definitiva, puesto que demostró buenas prestaciones sin sufrir apreciables deterioros, fue un dispositivo compuesto por una banda de Ti-RuO₂, de dimensiones 2 cm de anchura y 20 cm de longitud, envuelta a su vez en la banda de conexión de fieltro de grafito. Se pasaron también un total de 5.10⁶ culombios/m², y la eficiencia resultó ser del 40,82% en el testigo extraído en el centro de la cara mayor (gráficos 18.8 y 19.8).

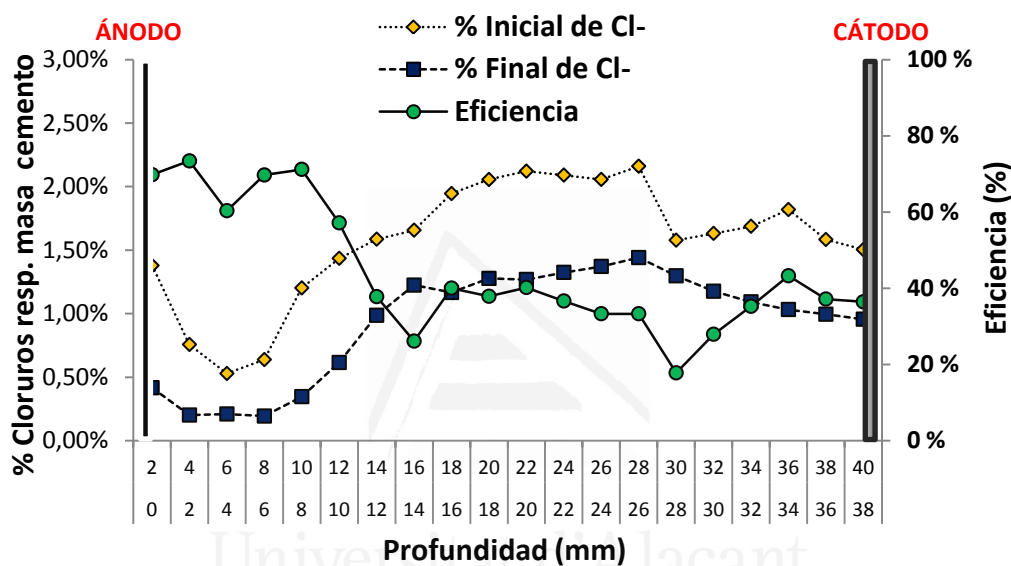


Gráfico 18.8. Estudio 2.c.1. EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

El gráfico 18.8 representa los perfiles de concentración de Cl⁻ obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 2.c.1, sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento proyectada, humectación periódica 5 min c/ 4 horas, con densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones, para el testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

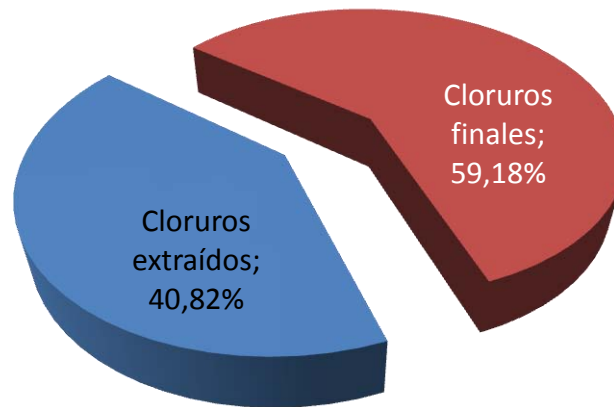


Gráfico 19.8. Estudio 2.c.1. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C}/\text{m}^2$, testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor.

El gráfico 19.8 representa, para el Estudio 2.c.1, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl^- extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl^- que permanecen, EEC con sistema anódico a base de pasta proyectada de grafito-cemento, humectación periódica 5 min c/ 4 horas, con densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m^2 y densidad total de carga eléctrica de $5 \cdot 10^6 \text{ C}/\text{m}^2$, testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor. Sin embargo, el análisis de cloruros del testigo extraído del mismo espécimen después de la EEC en la zona del recubrimiento de armaduras dio un perfil como el del gráfico 20.8 y una eficiencia media superior, del 53,66% (gráfico 21.8).

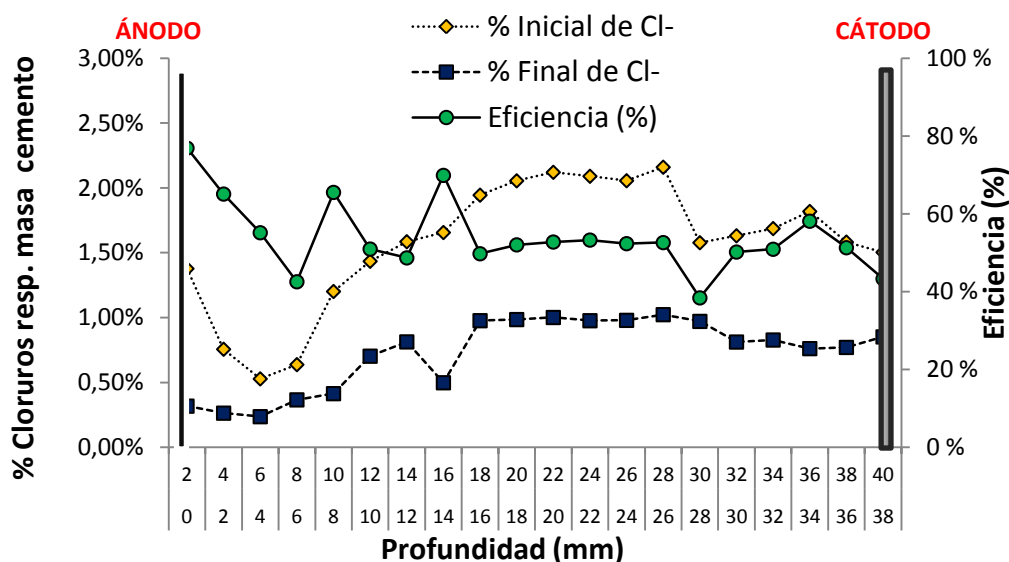


Gráfico 20.8. Estudio 2.c.2. EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona del recubrimiento de armaduras.

El gráfico 20.8 representa los perfiles de concentración de Cl⁻ obtenidos de las extracciones y análisis antes y después de ser aplicada la EEC en el Estudio 2.c.2, sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento proyectada, humectación periódica 5 min c/ 4 horas, con densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², así como su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC en estas condiciones, para el testigo extraído de la zona del recubrimiento de las armaduras.

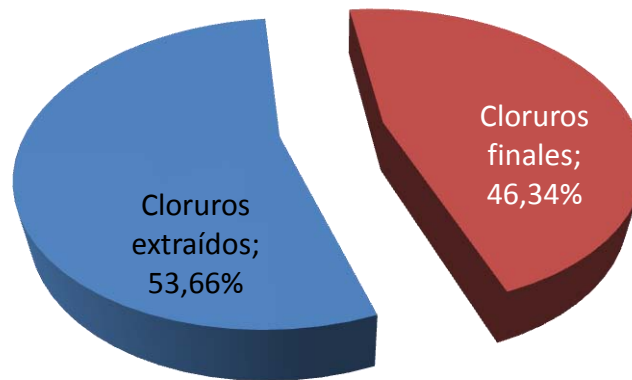


Gráfico 21.8. Estudio 2.c.2. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído de recubrimiento de las armaduras.

El gráfico 21.8 representa, para el Estudio 2.c.2, la eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de pasta proyectada de grafito-cemento, humectación periódica 5 min c/ 4 horas, con densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído de la zona del recubrimiento de las armaduras.

En la tabla 1.8 se recogen las eficiencias medias comparadas, y en el gráfico 22.8 los perfiles de eficiencias, de los distintos estudios realizados sobre soportes de sección rectangular.

Espec.sección rectangular Estudio	Ánodo-Lugar testigo- Humectación	Eficiencias (%)
2.a.1	Malla Ti-RuO2 – Centro- Hum.continua	41,39
2.a.2	Malla Ti-RuO2 – Recubr. –Hum.continua	81,75
2.b	Pasta - Centro – Hum.continua	56,02
2.c.1	Pasta – Centro – Hum.periód.	40,82
2.c.2	Pasta - Recubr. – Hum.periód.	53,66

Tabla 1.8. Eficiencias comparadas de EEC sobre especímenes tipo soporte de sección cuadrangular, según tipo de sistema anódico, lugar de extracción de testigo y modo de humectación.

En la tabla 1.8 se recogen las eficiencias medias de la EEC durante los estudios 2.a.1, 2.a.2, 2.b, 2.c.1 y 2.c.2, realizados sobre sendos especímenes tipo soporte de sección cuadrangular, para diferente sistema anódico, lugar de extracción de testigo y modo de humectación.

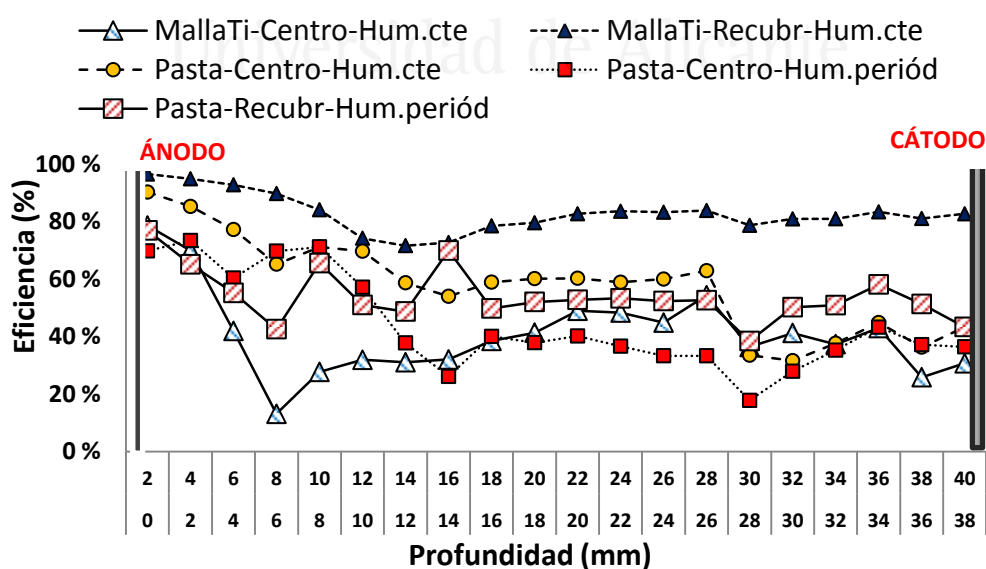


Gráfico 22.8. Comparativo de eficiencias de la EEC sobre especímenes tipo soporte de sección rectangular, según tipo de sistema anódico, lugar de extracción de testigo y modo de humectación.

El gráfico 22.8 representa los perfiles de eficiencias comparados de la EEC aplicada a los diferentes especímenes tipo soporte de sección cuadrangular, para diferente sistema anódico, lugar de extracción de testigo y modo de humectación, según los estudios 2.a.1, 2.a.2, 2.b, 2.c.1 y 2.c.2.

Los resultados obtenidos al cabo de esta segunda etapa de experiencias son interpretados de la siguiente manera:

1. La eficiencia de la EEC que se obtiene de un sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento es muy similar a la que proporciona un sistema anódico convencional mediante malla de Ti-RuO_2 también para el caso de elementos estructurales de secciones poligonales. No obstante, hay que reseñar que se ha obtenido mejor resultado con una humectación continua que con un sistema de riego periódico programado.
2. El sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento experimenta incrementos de potencial superiores a los del ánodo convencional, pero se mantienen en niveles admisibles ($< 40 \text{ V}$) siempre que se asegure la humectación regular del propio sistema. En este aspecto también se mantiene esta conclusión independientemente de la forma del elemento estructural tratado.
3. El revestimiento de grafito-cemento sufre deterioros por acción directa del agua de riego, o de la lluvia, por lo que se debe asegurar un sistema de humectación que evite el efecto lavado. Sirve el mismo método de utilizar capas de mantenimiento de la humedad tipo bayeta de polipropileno, esto es, un sistema de humectación y mantenimiento de la humedad similar al que acompaña habitualmente a los sistemas anódicos convencionales de malla Ti-RuO_2 .
4. La densidad de corriente debe establecerse en una dimensión tal que no se superen los 40 V puesto que, a partir de este orden de valores, el calor generado parece agravar el daño que la acidificación inherente al proceso provoca al revestimiento de la pasta grafito-cemento.

8.3. ETAPA 3.- VALORACIÓN DEL EFECTO FORMA: COMPARATIVO ENTRE ENSAYOS HOMOGÉNEOS DE LOS ESTUDIOS 1 Y 2

En elementos estructurales verticales de sección circular o curva, como se ha visto en la Etapa 1 de experiencias, la eficiencia de la EEC es igual o muy similar para cualquier punto del perímetro, a igual profundidad y en sentido perpendicular al eje principal de las armaduras.

Sin embargo, para elementos de secciones poligonales, como los tratados durante la Etapa 2 de ensayos, la eficiencia es variable, mayor cuanto más cerca del recubrimiento del armado, a igual profundidad en sentido perpendicular al eje principal de las armaduras. Esto es debido a la mayor densidad de líneas de flujo eléctrico que el cátodo, constituido por las propias armaduras, genera en este espacio. El interés de esta circunstancia reside en que la mayor eficiencia media

de la EEC obtenida en elementos curvos se compensa con este mejor comportamiento en la proximidad de las armaduras de los elementos poligonales, cuestión ésta que no se suele citar en las referencias bibliográficas.

8.4. ETAPA 4.- APLICACIÓN DE PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN CATÓDICA A PROBETAS PRISMÁTICAS DE HORMIGÓN ARMADO CON PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO Y DISTINTAS VÍAS DE CONTAMINACIÓN POR CLORUROS. EFICIENCIA DEL MÉTODO

En esta etapa se ha contrastado la eficiencia de los tratamientos de PC y PrevC que se han estado aplicando durante distintos períodos. En un primero, de 14 semanas, se ha simultaneado la aplicación de los tratamientos electroquímicos con la contaminación por cloruros, en los grados A y B como anteriormente se ha descrito. A continuación se corta la corriente y continúa el proceso de contaminación durante las siguientes 4 semanas, para reanudar durante 7 semanas más los tratamientos simultáneos de PC, PrevC y contaminación. Para intentar el retorno a condiciones de pasivación de las armaduras se reinicia, ya sin el proceso de contaminación, un tratamiento conjunto de PC a todas las probetas, que comienza con una elevación de la densidad de corriente a 20 mA/m^2 . Después de 4 semanas sin conseguir la pasivación de las armaduras, estado que se detecta por el alcance de al menos 100 mV de despolarización a las 4 h. del corte de la corriente, se decide continuar el proceso incrementando la densidad de corriente hasta que se consiga repasar el acero del armado.



Fotografía 4.8. Montaje de las seis probetas que, después de las 25 semanas de tratamientos de PC (15 mA/m^2) y PrevC (2 mA/m^2) con contaminación simultánea, son sometidas de nuevo a PC con densidades superiores de corriente, ya sin contaminación.

8.4.1. Especímenes sometidos a PC

i. Primera etapa de 24 semanas de tratamiento

Para las probetas sometidas al grado de contaminación A, se observa que la PC es eficiente durante las primeras 6 semanas, durante las que sus armaduras se mantienen en condiciones de pasivación, la E_{corr} conserva 8 semanas valores menos negativos que -400 mV, y la i_{corr} se sitúa por debajo de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 14 semanas, la totalidad del tiempo del proceso hasta que se suspende el tratamiento. Esta suspensión provoca un incremento notable en los datos de i_{corr} .

Mientras tanto, la E_{corr} de la probeta de referencia sin PC, APCREF, desciende del límite de -400 mV, y su i_{corr} supera los $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ya a partir de la segunda semana.

Por lo tanto se confirma que la PC a $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$, con sistema anódico de pasta grafito-cemento de 2 mm de espesor, es capaz de mantener en condiciones de pasivación las armaduras de un hormigón con un elevado contenido de Cl⁻ inicial (2% s/ peso de cemento) que además sufre una intensa contaminación (condición A), durante un cierto tiempo. Aunque se pierda la condición de pasivación a partir de la 6^a semana, la PC sigue conteniendo la corrosión en un grado moderado, ya que la i_{corr} sólo se eleva por encima de los $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a raíz de la suspensión del tratamiento en la semana 14.

En el caso de las probetas sometidas al grado de contaminación B, sobre el papel menos agresivo que el A, sorpresivamente se obtienen datos que muestran una afección más grave: la probeta BPC sólo mantiene la pasivación durante 2 semanas. Quizá esto pueda explicarse debido a la mayor facilidad a la penetración de O₂ de un rociado periódico (condición B) que el que se produce con un embalsamiento (condición A), y que esta circunstancia produzca un efecto corrosivo superior al producido por la mayor penetración de Cl⁻.

ii. Segunda etapa: escalones variables de densidad de corriente en la PC

Una vez concluida la primera fase de la PC a $15 \text{ mA}/\text{m}^2$ después del transcurso de 24 semanas, y dado que no se conseguía restituir la pasivación de las armaduras, se elevó la densidad de corriente hasta $20 \text{ mA}/\text{m}^2$, y se aplicó la PC de esta manera por cuatro semanas. Pasado este tiempo tampoco se consiguió situar las medidas de despolarización por encima de 100 mV. Se asciende al segundo escalón de $25 \text{ mA}/\text{m}^2$, y después de otras 4 semanas sin éxito se decide aumentar la densidad, para el tercer escalón, hasta los $40 \text{ mA}/\text{m}^2$.

En los gráficos siguientes se representan resultados únicamente de los escalones 1 y 3.

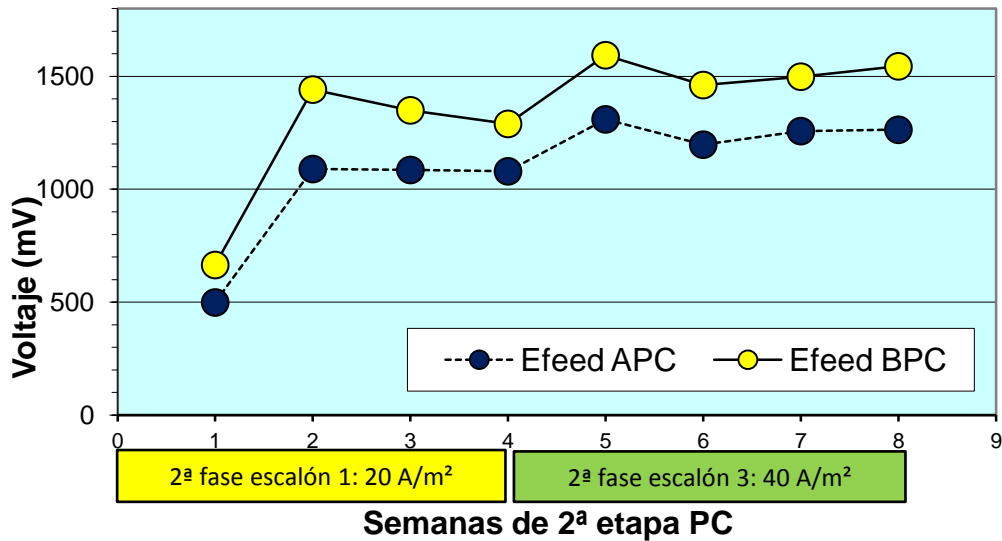


Gráfico 23.8. Comparativo de Efeed en mV entre APC y BPC durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².

El gráfico 23.8 representa las mediciones de la corriente circulante Efeed en mV para las probetas APC y BPC, durante las cuatro semanas del escalón 1 de la segunda fase de PC, a 20 mA/m², y las otras cuatro del tercer escalón, PC a 40 mA/m², todo ello sin contaminación. Las medidas de la diferencia de potencial de la corriente circulante a través de las distintas probetas, Efeed, demuestran que la probeta BPC, como era de esperar, llega a esta 2ª fase con un menor contenido de Cl⁻ que la APC, puesto que a intensidad constante, presenta potenciales mayores, lo que implica mayor resistencia eléctrica. Para probetas iguales en origen, esta mayor resistencia debe responder a un menor contenido iónico.

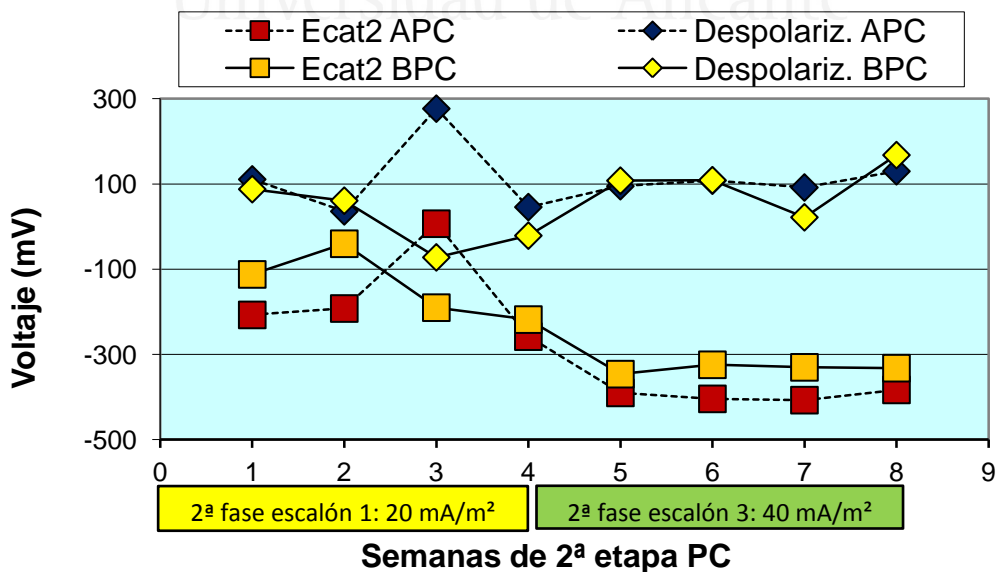


Gráfico 24.8. Comparativo de Ecat2 y Despolarización entre APC y BPC en mV durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².

En el gráfico 24.8 se representan los valores de E_{cat2} en mV (potencial catódico a las 4 horas del corte de la corriente) y la diferencia con el mismo potencial catódico a 1 seg del corte, la despolarización, para los especímenes APC y BPC.

Con la PC en 40 mA/m² del llamado tercer escalón se apreció una clara convergencia hasta superar el valor de los 100 mV para ambas probetas, APC y BPC. Así pues, la PC aplicada con una densidad de corriente de 40 mA/m² es capaz de conseguir la pasivación de las armaduras en hormigones que presentan un alto contenido de Cl⁻. Además, para tener una confirmación adicional de la condición de pasivación, se tomaron medidas de E_{cat} a los ocho días del corte de la corriente, obteniéndose despolarizaciones muy por encima de los 150 mV (apartado 8.6.c) de la norma UNE-EN ISO 12696-2012).



PC	ETAPA 1				ETAPA 2		
	25 semanas PC a 15 mA/m ²				4 semanas PC a 20-25 mA/m ²	4 semanas PC a 40 mA/m ²	Despolarización (mV)
Probetas	Semanas hasta $E_{corr} < -400$ mV	Semanas hasta $i_{corr} > 2$ μ A/cm ²	Semanas pasivación $d > 100$ mV	Reacción a suspensión tratamiento	Repasivación armaduras	Repasivación armaduras	A 8 días corte corriente
APC	8	14	6	 i_{corr}	NO	SÍ	217
BPC	2	14	2	 i_{corr}	NO	SÍ	211

Tabla 2.8. Resumen de parámetros descriptivos de los distintos procesos aplicados a las probetas fabricadas con un 2% de Cl⁻ s/peso cemento y sometidas a PC.

8.4.2. Especímenes sometidos a PrevC

- i. Primera etapa de 25 semanas de tratamiento de PrevC.

En estas probetas, contrariamente a lo sucedido con las tratadas con PC, se aprecia un proceso de corrosión de armaduras más acusada con la condición A que con la B. En efecto, durante la primera etapa de tratamiento de 25 semanas, con densidad de 2 mA/m², la probeta APrevC mantiene la pasivación de las armaduras durante sólo 5 semanas, la E_{corr} por encima de -400 mV durante 8 semanas y la i_{corr} por debajo de 2 μ A/cm² hasta suspenderse el tratamiento en la

Discusión e interpretación de resultados

semana 14. Mientras tanto, la probeta BPrevC ha mantenido la pasivación de las armaduras durante 18 semanas, a pesar de la suspensión del tratamiento en la 14ª, las mismas 18 semanas la E_{corr} por encima de los -400 mV y la i_{corr} por debajo de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ la totalidad de las 25 semanas de este proceso. Su referencia sin tratamiento, la BPrevCREF, sólo mantiene la E_{corr} menos negativa que -400 mV por espacio de 8 semanas, y la i_{corr} por debajo de $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 18.

ii. Segunda etapa: escalones variables de densidad de corriente en la PrevC.

A estas probetas inicialmente tratadas con PrevC se les aplica también un segundo proceso de PC, en un primer escalón con $20 \text{ mA}/\text{m}^2$, al igual que a las anteriores, durante 4 semanas. El resultado fue que en ninguno de los especímenes tratados se consigue repasar las armaduras. Después de un segundo escalón establecido en $25 \text{ mA}/\text{m}^2$ también sin éxito, se prosigue con un tercero de PC a $40 \text{ mA}/\text{m}^2$, que sí logra la repasivación de las armaduras de estas probetas a lo largo de las 4 semanas de tratamiento.

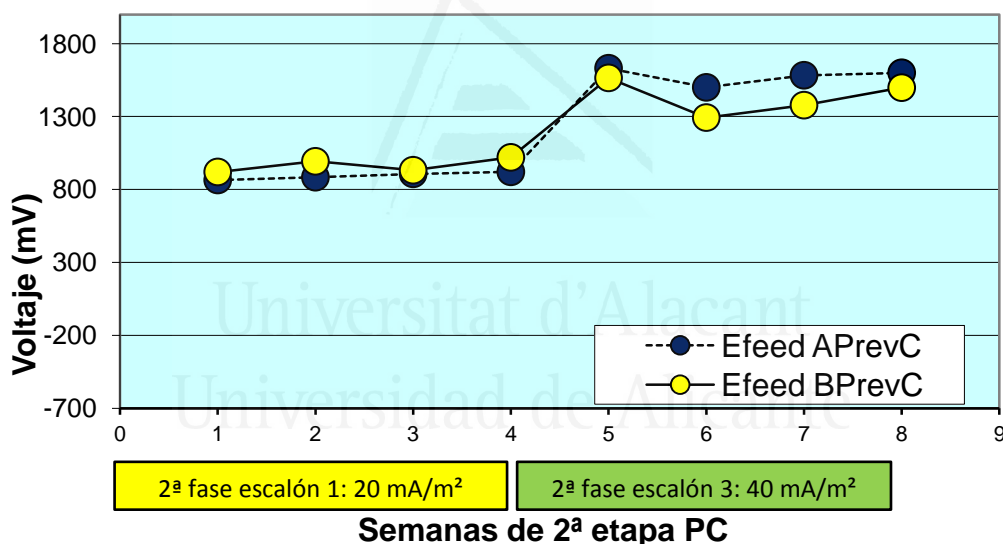


Gráfico 25.8. Comparativo de Efeed en mV entre APrevC y BPrevC durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².

El gráfico 25.8 representa las mediciones de la corriente circulante Efeed en mV para las probetas APC y BPC, durante las cuatro semanas del escalón 1 de la segunda fase de PC, a $20 \text{ mA}/\text{m}^2$, y las otras cuatro del tercer escalón, PC a $40 \text{ mA}/\text{m}^2$, todo ello sin contaminación. Se aprecia una resistencia eléctrica de orden similar en ambas probetas, ligeramente superior para APrevC en la etapa final del proceso.

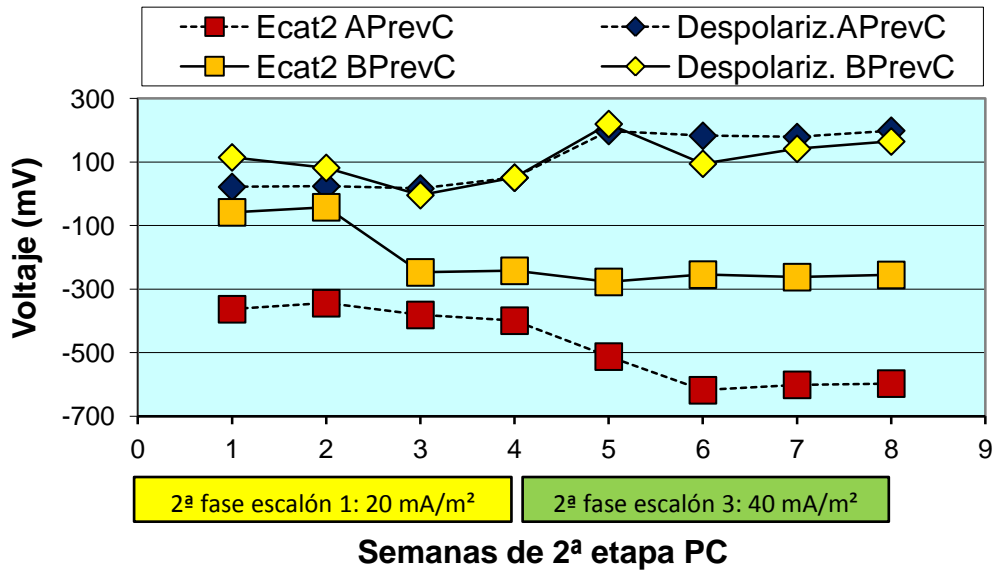


Gráfico 26.8. Comparativo de Ecat2 y despolarización entre APrevC y BPrevC en mV durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².

En el gráfico 26.8 se representan los valores de Ecat2 en mV (potencial catódico a las 4 horas del corte de la corriente) y la diferencia con el mismo potencial catódico a 1 seg del corte, la despolarización, para los especímenes APrevC y BPrevC. También se confirma la condición de pasivación mediante medidas de Ecat a los ocho días del corte de la corriente, obteniéndose despolarizaciones superiores a los 150 mV, como indica el apartado 8.6.c) de la norma UNE-EN ISO 12696.

PrevC y PC	ETAPA 1: PrevC				ETAPA 2: PC		
	25 semanas PrevC a 2 mA/m ²				4 semanas PC a 20-25 mA/m ²	4 semanas PC a 40 mA/m ²	Despolariz (mV)
Especímenes	Semanas hasta $E_{corr} < -400$ mV	Semanas hasta $i_{corr} > 2$ μ A/cm ²	Semanas pasivación $d > 100$ mV	Reacción a suspensión tratamiento	Repasivac. armaduras	Repasivac. armaduras	A 8 días corte corriente
APrevC	8	13	5	↑ i_{corr}	NO	SÍ	487
BPrevC	18	24	18	↑ ↑ i_{corr} E_{corr}	NO	SÍ	153

Tabla 3.8. Resumen de parámetros descriptivos de los distintos procesos aplicados a las probetas fabricadas sin CI y sometidas primero a PrevC y después a PC.

8.4.3. Especímenes sometidos previamente a EEC y después a PC y PrevC

Con este estudio se trata de averiguar cómo evoluciona ante el proceso de contaminación y de la consecuente corrosión un hormigón armado que, partiendo de un alto contenido inicial de Cl⁻ (2% s/masa de cemento), se somete previamente a EEC. Los resultados en cuanto a perfiles de Cl⁻ y eficiencias se recogen en la tabla 4.8

Eficiencia de la EEC en probetas prismáticas con I = 2 A/m ² y dens.carga = 1,5.10 ⁶ C/m ²	(Cl ⁻)% s/masa cemento				
	Profundidad	PATRÓN	DESPUÉS DE EEC	DIFERENCIA PATRÓN-DESP.EEC	EFICIENCIA EEC %
	0 a 2	0,295	1,697		
	2 a 4	1,956	0,776	1,180	60,33%
	4 a 6	1,934	0,924	1,011	52,25%
	6 a 8	1,816	0,821	0,995	54,81%
	8 a 10	1,773	0,755	1,018	57,41%
	10 a 12	1,899	0,981	0,918	48,35%
	12 a 14	2,010	0,708	1,302	64,77%
	14 a 16	1,953	1,264	0,689	35,29%
	16 a 18	2,135	1,303	0,832	38,96%
	18 a 20	2,298	1,204	1,094	47,60%
Promedios		1,975	0,971	1,004	51,09%

Tabla 4.8. Perfiles de Cl⁻ y eficiencia de la EEC en probetas prismáticas con referencia a patrón inicial fabricado con 2% Cl⁻ s/masa cemento.

- i. Las probetas que se trataron con EEC, como ya se ha dicho, experimentaron a continuación también los tratamientos de PC y PrevC. Una vez transcurridas las 25 semanas de la primera fase de tratamientos, se extrajeron testigos de las probetas tratadas y se calcularon sus respectivos perfiles de Cl⁻. La intención es conocer cómo actúa la PC y PrevC sobre hormigones que han sido previamente tratados con EEC, por comparación con otros que no lo han sido. Estos perfiles se exponen en la tabla 5.8 y gráfico 27.8.

Compar. entre probetas sometidas a previa EEC y después PC y PrevC con contam.B	(Cl) ⁻ % s/masa cemento								
	Profund. (mm)	EECB PC	EECB PrevC	EECB REF	EECB REF-EECB PC	%	EECB REF-EECB PrevC	%	
	0 a 2								
	2 a 4	4,352	4,866	5,339	0,987	18,50%	0,473	8,86%	
	4 a 6	4,194	3,999	5,612	1,418	25,27%	1,613	28,74%	
	6 a 8	3,830	4,070	5,286	1,455	27,53%	1,215	22,99%	
	8 a 10	3,858	3,877	4,511	0,653	14,47%	0,634	14,05%	
	10 a 12	3,300	3,367	3,722	0,422	11,34%	0,354	9,52%	
	12 a 14	3,100	3,150	3,450	0,351	10,16%	0,301	8,71%	
	14 a 16	3,500	3,033	3,753	0,253	6,75%	0,721	19,20%	
16 a 18	2,578	2,498	3,715	1,137	30,61%	1,217	32,76%		
18 a 20	1,959	1,913	2,989	1,030	34,45%	1,076	35,99%		
Promedios y sumas		3,408	3,419	4,264	0,856	20,08%	0,845	19,81%	

Tabla 5.8. Evolución de los perfiles de Cl⁻ en probetas prismáticas sometidas previamente a EEC y después a PrevC (EECBPrevC) y PC (EECBPC), comparadas con la de referencia que sufre contaminación B y no tratamiento electroquímico (EECBREF).

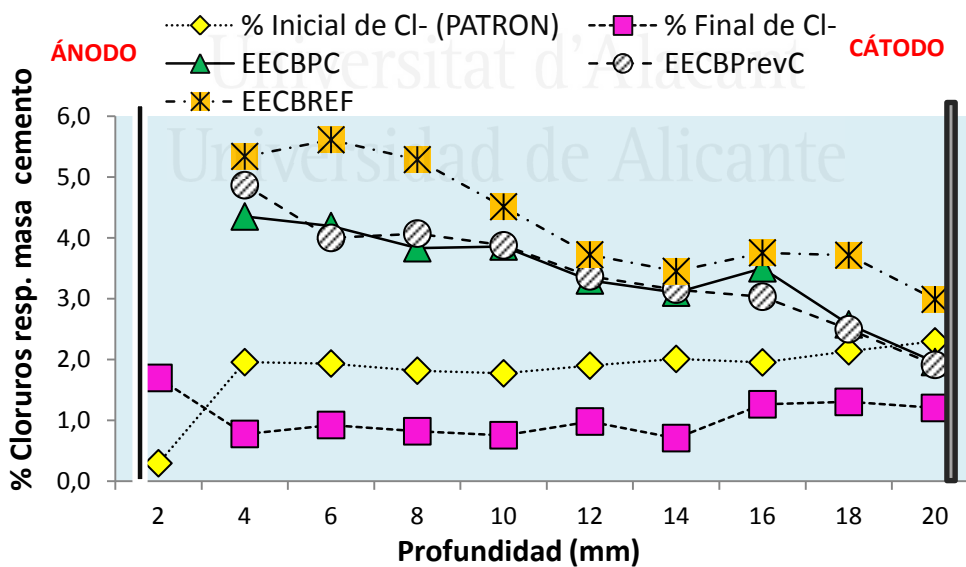


Gráfico 27.8. Comparativa de perfiles de Cl⁻ en probetas prismáticas sometidas previamente a EEC y después a PrevC (EECBPrevC) y PC (EECBPC), comparados con el de referencia que sufre contaminación B y no tratamiento electroquímico (EECBREF), después de las primeras 24 semanas de tratamientos electroquímicos, así como las de antes y después de la EEC previa.

Discusión e interpretación de resultados

El gráfico 27.8 representa una comparativa entre los perfiles de Cl^- en probetas prismáticas sometidas previamente a EEC y después a PrevC (EECBPrevC) y PC (EECBPC) al final de las 25 semanas de la primera fase de tratamientos, comparadas con la de referencia que sufre contaminación B y no tratamiento electroquímico (EECBREF), así como los de antes y después de la EEC previa, todo ello expresado en porcentaje de Cl^- sobre masa de cemento en el hormigón. Estos perfiles de Cl^- después de las 25 semanas de tratamientos revelan apreciables efectos: la PC reduce la penetración de Cl^- provocada por la condición de contaminación B en una media en el entorno del 20%, y por encima del 30% en la proximidad de las armaduras. La PrevC tiene un efecto en reducción de Cl^- muy similar, casi también del 20%, ambos comparados con sus referencias sin procesos electroquímicos, iguales en origen y sometidos a idéntica contaminación. La diferencia entre perfiles finales de Cl^- de EECPC frente al de EECBPrevC es insignificante, y por ello podría pensarse que sus efectos de protección ante la corrosión serán similares. Nada más lejos de la realidad, puesto que si se consideran las mediciones de los controles electroquímicos, es evidente que la PC es capaz de conseguir la pasivación de las armaduras durante 11 semanas de las 24 de la primera fase de tratamientos, mientras que la PrevC no lo consigue ni en una sola. Parece que el efecto de barrera parcial ante la penetración de Cl^- empieza a funcionar con densidades de corriente del orden de las de la PrevC, esto es, 2 mA/m^2 , pero esto no implica que se produzca el efecto de protección catódica, que como se sabe depende fundamentalmente de la relación iónica OH^-/Cl^- , y se comprueba que la optimización necesaria de esta relación para tener el efecto protector de la armaduras no se produce sino con densidades del orden de los de la PC propiamente dicha (a partir de $15\text{-}20 \text{ mA/m}^2$). Un resumen de los resultados obtenidos se recoge en la tabla 6.8.



Especímenes	Semanas hasta $E_{corr} < -400 \text{ mV}$	Semanas hasta $i_{corr} > 2 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$	Semanas pasivación: $d > 100 \text{ mV}$	Reacción a suspensión tratamiento	Contenido final Cl^- en % s/masa cemento	Incremento Cl^- en % s/masa cemento
EECBPC	10	14	11	 <i>icorr</i>	3,408	2,437
EECBPrevC	6	13	0	 <i>icorr</i>	3,419	2,520
EECBREF	11	24	-	-	4,264	3,293

Tabla 6.8. Resumen de resultados al final de la primera fase de 24 semanas de tratamiento en probetas sometidas previamente a EEC.

Un segundo estudio ha consistido en comparar los resultados obtenidos de las probetas que, fabricadas con NaCl en el agua de amasado, han sufrido el mismo grado de contaminación externa. De una parte la que fue sometida a PC (BPC) y su referencia con la misma contaminación y sin tratamiento (BPCREF), y de otra la que se trató previamente con EEC para luego recibir PC (EECBPC) y la que no pasó este segundo proceso para servir de referencia (EECBREF). Además de los ya conocidos datos de mediciones eléctricas y electroquímicas, se extrajeron testigos y se obtuvieron sus respectivos perfiles de Cl⁻ después de las 25 semanas de la primera fase de tratamientos. Los resultados se exponen en la tabla 7.8 y en el gráfico 28.8.

(Cl⁻)% s/masa cemento										
Prof. (mm)	BPC	BPC REF	PATRÓN	BPC - PATRÓN	BPC REF - PATRÓN	EEC BPC	EECB REF	PATRÓN DESP. EEC	EECBPC - PATRÓN DESP. EEC	EECBREF - PATRÓN DESP. EEC
0 - 2			0,295							
2 - 4	6,695	8,690	1,956	4,738	6,733	4,352	5,339	0,776	3,576	4,563
4 - 6	5,659	7,966	1,934	3,724	6,032	4,194	5,612	0,924	3,270	4,688
6 - 8	6,246	6,851	1,816	4,430	5,035	3,830	5,286	0,821	3,010	4,465
8 - 10	6,429	7,061	1,773	4,656	5,288	3,858	4,511	0,755	3,103	3,756
10 - 12	6,260	5,006	1,899	4,361	3,107	3,300	3,722	0,981	2,319	2,741
12 - 14	5,511	5,004	2,010	3,501	2,995	3,100	3,450	0,708	2,392	2,742
14 - 16	4,722	4,827	1,953	2,769	2,875	3,500	3,753	1,264	2,236	2,489
16 - 18	3,880	4,989	2,135	1,745	2,854	2,578	3,715	1,303	1,275	2,412
18 - 20	3,067	4,345	2,298	0,769	2,047	1,959	2,989	1,204	0,755	1,785
Promed.	5,385	6,082	1,975	3,410	4,107	3,408	4,264	0,971	2,437	3,293

Tabla 7.8. Perfiles de Cl⁻ de probetas contaminadas en condición B y tratadas con PC, con y sin EEC previa, al cabo de las 25 semanas de la 1ª fase de tratamiento.

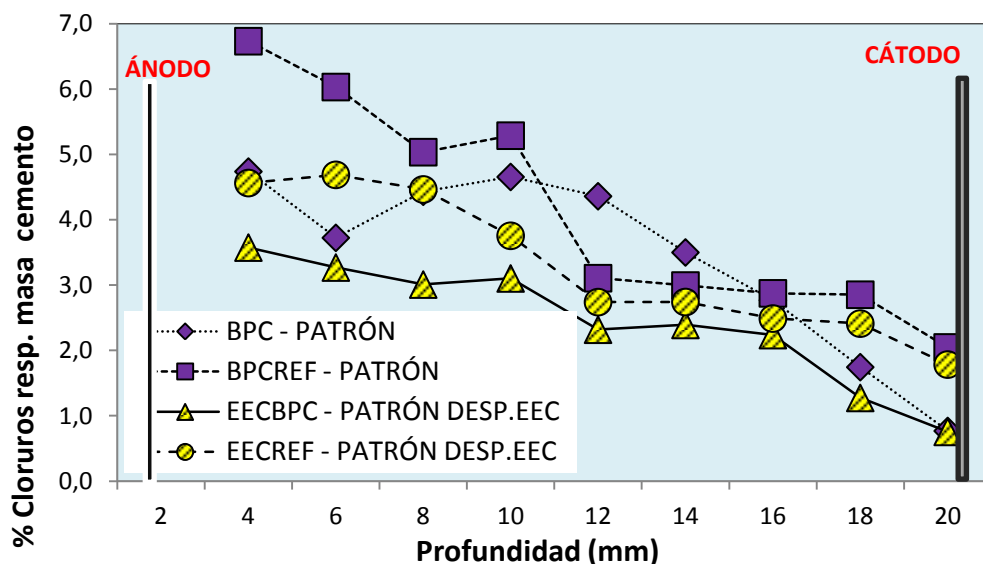


Gráfico 28.8. Comparativa de evolución de perfiles de Cl^- entre probetas contaminadas en condición B, con y sin previa EEC, y sus referencias sin tratamiento de PC al cabo de la 1ª fase de 25 semanas de tratamiento.

El gráfico 28.8 representa una comparativa de la evolución de los perfiles de Cl^- entre probetas contaminadas en condición B, con y sin previa EEC, y sus referencias sin tratamiento de PC al cabo de la 1ª fase de 25 semanas de tratamiento. De estos resultados se deduce que las probetas tratadas previamente con EEC son de algún modo más resistentes a la penetración de Cl^- que las que no lo fueron, cuando son todas sometidas a una condición de contaminación determinada (B). Mientras que el contenido de Cl^- de la probeta EECREF se incrementa sobre su contenido de Cl^- inicial en una media de 3,29% s/masa de cemento en 25 semanas, la BPCREF lo hace en 4,11%: un 25% más. También sucede lo mismo con las que son tratadas durante ese mismo período mediante PC e idéntica contaminación: la BPC incrementa su contenido de Cl^- en 3,41% s/masa de cemento mientras que EECBPC lo hace sólo en 2,44%. El exceso de incremento es también del orden del 25%.

ii. Segunda etapa: escalones variables de densidad de corriente en la PC

Dado que tampoco las probetas previamente tratadas con EEC recuperan la pasivación de las armaduras con la PC de densidad 15 mA/m², se inicia una segunda fase de PC en la que, ya sin contaminación externa, se pretende alcanzar la repasivación de las armaduras elevando la densidad de la corriente aplicada. Se conoce que el estado de las probetas es de un muy alto contenido de Cl^- , mayor que los que se manejan en aplicaciones normales de PC. Véase que las famosas gráficas de Pedferri [78 y 100], llegan sólo a un 2% de Cl^- s/masa de cemento, mientras que aquí se parte de contenidos casi del doble. Las mediciones de diferencia de potencial de la corriente circulante, Efeed, y de las mediciones de potencial catódico

relativas al cálculo de la despolarización, esto es, Ecat1, al segundo exacto del corte de la corriente y Ecat2, a las 4 horas de este mismo origen, referidas ambas al electrodo de Ag-AgNO₃ en disolución de KOH 0,2M, re recogen en la tabla 8.8 y en el gráfico 29.8.

	Densidad de corriente: 20 mA/m ²				Densidad de corriente: 40 mA/m ²				Despolariz. a 7 días
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Semanas 2^a fase PC									
Efeed EECBPC	1158	1390	1402	1455	1885	1966	2012	2078	-
Ecat1 EECBPC	-289	-216	-291	-333	-497	-521	-514	-457	-455
Ecat2 EECBPC	-268	-193	-270	-235	-404	-393	-400	-336	-246
Despolariz. EECBPC	21	23	21	98	93	128	114	121	209
Efeed EECBPrevC	1014	1092	1096	912	2088	2137	2092	2216	-
Ecat1 EECBPrevC	-423	-320	-413	-422	-497	-499	-493	-463	-463
Ecat2 EECBPrevC	-430	-317	-403	-397	-436	-438	-428	-377	-375
Despolariz. EECBPrevC	-7	3	10	25	61	61	65	86	88

Tabla 8.8. Toma de datos durante la 2ª etapa de PC, de las probetas que previamente fueron tratadas con EEC. Se recogen los datos de los escalones 1 (20 mA/m²) y 3 (40 mA/m²).

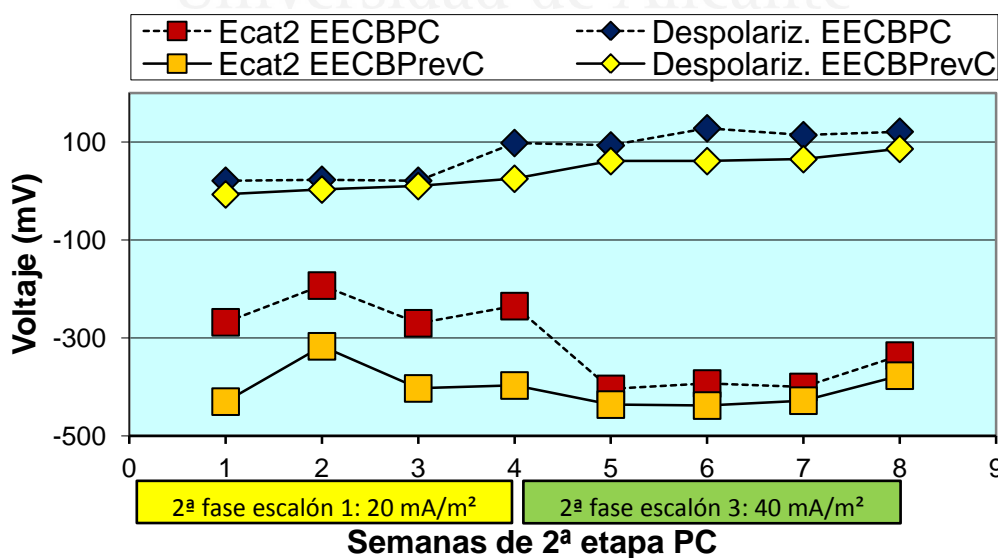


Gráfico 29.8. Ecat2 y despolarización en mV de las probetas EECBPC y EECBPrevC, durante las 4+4 semanas de la 2ª etapa de PC.

Discusión e interpretación de resultados

El gráfico 29.8 representa los valores de E_{cat2} en mV (potencial catódico a las 4 horas del corte de la corriente) y la diferencia con el mismo potencial catódico a 1 seg del corte, la despolarización, para los especímenes EECBPC y EECBPrevC. El primer escalón se sitúa en 20 mA/m², y como se aprecia en la tabla, no se consigue alcanzar al cabo de 4 semanas los 100 mV de despolarización, o lo que es lo mismo, no se dan condiciones de pasivación. Se asciende al segundo escalón de 25 mA/m², y después de otras 4 semanas sin éxito, se decide aumentar la densidad, para el tercer escalón, a 40 mV/m². En este último caso, al cabo de otras 4 semanas, sí se alcanzan y mantienen valores superiores a 100 mV de despolarización en la probeta EECBPC, la que fue tratada con PC desde que acabó su proceso de EEC inicial, y que se mantuvo durante 11 semanas de la 1ª fase en condiciones de pasivación a pesar de la contaminación. La PC en 40 mV/m² ha conseguido la repasivación de sus armaduras. Este dato se contrasta mediante la toma de la E_{cat} a 8 días del corte de la corriente, obteniéndose una despolarización de 209 mV, muy superior a los 150 indicados en la UNE-EN ISO 12696-2012. Sin embargo, no sucede así con la que se sometió después de la EEC a PrevC (2 mA/m²). Aunque se aprecia una tendencia positiva, después de 4 semanas sigue sin alcanzarse los 100 mV, y tampoco se consiguen a los 7 días del corte. Ya de hecho durante la 1ª fase las condiciones de pasivación no se dieron nunca.

A continuación, y a modo de resumen final, se recogen en una tabla los datos más significativos del proceso de estudios de la parte de PC y PrevC.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tabla 9.8. Resumen de datos más significativos de los estudios de PC y PrevC (pág.siguiente).

PROCESOS	24 semanas PC a 15 mA/m ²				Contenido final de CI (% s/masa cemento)	4 semanas PC a 20 mA/m ²	5 semanas PC a 40 mA/m ²
	Especímenes	Semanas hasta $E_{corr} < -400$ mV	Semanas hasta $i_{corr} > 2$ μ A/cm ²	Semanas pasivación $d > 100$ mV		Reacción a suspensión tratamiento	Repasivación armaduras
APC	8	14	6	$\uparrow i_{corr}$		NO	SÍ
APCREF	2	2	-	-			
BPC	2	14	2	$\uparrow i_{corr}$	5,385	NO	SÍ
BPCREF	6	18	-	-	6,082		
APrevC	8	14	5	$\uparrow i_{corr}$		NO	SÍ
APrevCREF	11	14	-	-			
BPrevC	18	24	18	$\uparrow i_{corr}$ $\downarrow E_{corr}$		NO	SÍ
BPrevCREF	8	18	-	-			
EECBPC	10	14	11	$\uparrow i_{corr}$	3,408	NO	SÍ
EECBPrevC	6	14	0	$\uparrow i_{corr}$	3,419	NO	NO
EECREF	11	24	-	-	4,264		



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

**9. CONCLUSIONES , RECOMENDACIONES Y FUTURAS
ACCIONES**

9. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y FUTURAS ACCIONES

9.1. EEC APLICADA A ESPECÍMENES TIPO SOPORTE. SECCIONES CURVAS Y POLIGONALES

Las etapas de ensayos denominadas 1, 2 y 3, que agrupan los estudios de laboratorio realizados por aplicación de EEC sobre especímenes tipo soporte, cuyos resultados se han expuesto en los apartados anteriores, conducen a una serie de conclusiones que se relacionan a continuación:

- En elementos estructurales verticales de sección circular o curva, la eficiencia de la EEC es muy similar para cualquier punto del perímetro, a igual profundidad en cualquier punto del mismo y en sentido perpendicular al eje principal de las armaduras. Sin embargo, si la sección de estos elementos es poligonal, la eficiencia es variable, mayor cuanto más cerca del recubrimiento de las armaduras, a igual profundidad en sentido perpendicular al eje principal de las barras de armado. Por lo tanto, al calcular la eficiencia de la EEC realizada sobre elementos estructurales no isótropos hay que tener en cuenta la posición de los testigos en relación con la disposición de las armaduras. Otra obligada consideración al respecto afecta al diseño de los elementos estructurales, previendo que puedan ser protegidos o tratados mediante procedimientos electroquímicos. Deben prevalecer diseños de armado con distribuciones lo más regulares que sea posible.
- A igualdad de elementos y puntos de extracción de muestras, las eficiencias de la EEC registradas son muy similares entre el sistema anódico convencional a base de malla de Ti-RuO_2 y el de revestimiento proyectado de pasta de grafito-cemento.
- El gradiente de la diferencia de potencial en voltios a lo largo del paso del total convenido de carga eléctrica empleada en la EEC en el caso mayor (1.388 Ah/m^2), es superior utilizando el sistema anódico a base de pasta grafito-cemento que el obtenido mediante el sistema anódico convencional (malla de Ti-RuO_2). No obstante, también se confirma que las paradas durante la aplicación de la EEC reducen el incremento de potencial, de manera que mediante este sistema de paradas, unido si fuera necesario a una densidad de corriente más baja ($1-3 \text{ A/m}^2$) se puede conseguir, también con ánodos de pasta grafito-cemento, el paso de la carga eléctrica deseada sin que se supere el máximo de seguridad de 40 V citado en la norma CEN/TS 14038-2:2011. Este límite de 40 V es doblemente recomendable para este sistema anódico, pues se ha comprobado que superando este límite la pasta resulta más susceptible al deterioro. Seguramente la causa es la consecuente generación de calor añadida a la acidificación habitual del sistema anódico en la aplicación de la EEC. Con métodos de

humectación continua y con densidades de corriente menores el deterioro es menor. También se ha constatado que una EEC puede en la mayoría de los casos ser eficiente sin necesidad de sobrepasar los 1.000 Ah/m². Con el sistema anódico de pasta grafito-cemento se consigue una eficiencia del 66,42% para una EEC de 833 Ah/m², en la que partiendo de contenidos de Cl⁻ del orden del 2% s/masa de cemento se obtienen porcentajes inferiores al 0,8% en cualquier punto y al 0,4% en el entorno de las armaduras, como recomienda la norma CEN citada.

Por lo tanto, y una vez resuelto el detalle del medio de conexión entre el ánodo de pasta grafito-cemento y la fuente eléctrica para cualquier elemento estructural, mediante una densidad eléctrica menor y aplicando paradas durante el tratamiento de la EEC, es posible conseguir que el incremento de potencial no supere valores críticos, con lo que se minimiza la afección al sistema anódico a la vez que se consigue un tratamiento más económico. Siempre se puede comprobar el grado de pasivación de las armaduras y decidir en consecuencia sobre la necesidad o no de prolongar o repetir el tratamiento de EEC.

También se ha constatado que la acidificación anódica producida durante la aplicación de la EEC siempre afecta de algún modo al recubrimiento de pasta grafito-cemento, al menos estéticamente con la aparición de manchas y decoloraciones. No obstante, este efecto no se debe considerar un inconveniente para su utilización, ya que la existencia del recubrimiento no requiere más tiempo que el necesario para aplicar la EEC, entre 15 y 25 días en función de la densidad de corriente aplicada. La operación concluiría con la eliminación de los restos de pasta, que podría realizarse mediante ligero chorro de arena. También después de los procedimientos de EEC convencionales con otros tipos de ánodo se aplican tratamientos estéticos de terminación. Para el caso de que el deterioro de la pasta fuera tal que se disparase el potencial, o bien se pretendiera una aplicación inmediatamente posterior de PC, se puede proceder a una nueva proyección de pasta grafito-cemento, operación tan sencilla y económica que en ningún caso empece la idoneidad del método.

- En elementos estructurales con aristas y formas poligonales, la eficiencia de la EEC es variable en la masa del hormigón tratado, siempre mayor en las zonas de recubrimiento de las armaduras, lo que denota que los transportes iónicos se han dado en mayor medida precisamente de las proximidades de las armaduras, la zona catódica durante el tratamiento. Este detalle también apoya la necesidad de controlar el grado de pasivación del acero al terminar el tratamiento, que podría ser suficiente aunque el rendimiento medio de la EEC no haya sido tan elevado como en los elementos de formas curvas. En este caso también sería recomendable que, después de la EEC, se mantuvieran preservadas las armaduras de futuras difusiones de cloruros mediante protección catódica.

- En este tipo de elementos se comprueba también que la eficiencia mejora con sistemas de humectación constante, por lo que es este modo de mantenimiento de la humedad el que resulta recomendable para cualquier tipo y forma de componente estructural a tratar.
- El sistema anódico propuesto en esta tesis, y que se ha demostrado eficiente, se compone de un revestimiento constituido por una pasta de grafito-cemento de las características referidas en el apartado 5.1, de 2 mm de espesor, que puede ser proyectada por aire comprimido o bien aplicada por extensión manual, conectada al polo positivo de la fuente eléctrica mediante bandas de fieltro de grafito que a su vez recubren una pequeña cinta de malla de Ti-RuO₂ de 2-4 cm de anchura y unos 20 cm de longitud, cuya protusión central recibe la conexión directa. Estas bandas de conexión deben disponerse a razón de una cada 0,5 m² de superficie de hormigón a tratar, aproximadamente. El dispositivo diseñado de este modo es igualmente válido sea cual sea la forma de la superficie del elemento estructural de hormigón armado que vaya a someterse a tratamiento. En todo caso, el diseño definitivo para la aplicación concreta a realizar en una determinada estructura debe decidirse mediante la experimentación en campo sobre los propios elementos, de modo que los parámetros variables, como la densidad de corriente a aplicar y la frecuencia de bandas de conexión sean dispuestos en función de que el incremento de potencial no supere durante el tratamiento de EEC el límite normativo recomendado de los 40 V.

9.2. EEC APLICADA A ESPECÍMENES PRISMÁTICOS TIPO LOSA.

Estas experiencias han demostrado que un sistema anódico compuesto por una capa de 2 mm de pasta grafito-cemento, constituido sobre superficies horizontales de modo que se pueda asegurar la permanencia del electrolito (agua potable) sobre ellas, proporciona a los procesos de EEC así establecidos un notable rendimiento para densidades de carga eléctrica relativamente bajas, consiguiendo eficiencias superiores al 50% con sólo $1,5 \cdot 10^6$ C/m² (416,67 Ah/m²), en hormigones convencionales de cemento Portland ordinario. Habría que comprobar que este orden de eficiencias en la EEC fuera suficiente para lograr la pasivación de las armaduras. Las mediciones iniciales de los parámetros de corrosión *E_{corr}* e *i_{corr}* apuntarían en ese sentido.

Otra interesante característica de la EEC, evidenciada en las experiencias realizadas sobre estas probetas prismáticas, es la mayor resistencia a la penetración de Cl⁻ de los elementos tratados con EEC frente a los que no lo han sido, para una determinada condición de contaminación externa por Cl⁻. En efecto, probetas tratadas con EEC experimentaron una penetración de Cl⁻ debido a la condición de contaminación B de un 25 % menos que las que no lo fueron.

9.3. PC y PrevC APLICADA A ESPECÍMENES PRISMÁTICOS TIPO LOSA.

En cuanto a los tratamientos de PC y PrevC, la primordial de las conclusiones es que el sistema anódico compuesto por pasta grafito-cemento 50%-50% de 2 mm de espesor es eficiente para la aplicación de estos tratamientos. Tanto para densidades de corriente habituales de 15-20 mA/m² como para otras superiores como la utilizada de 40 mA/m² en la tercera etapa de este estudio. No se aprecian deterioros del ánodo por acción del paso de la corriente, puesto que aparecen mayores incidencias puntuales (manchas de óxido) en las probetas de referencia sin tratamiento que en las tratadas. Todo ello después de 36 semanas de procesos electroquímicos, incluso precedidas de un proceso de EEC.

Otra de las conclusiones es que, incluso en hormigones gravemente contaminados por cloruros, del orden del 2% de Cl⁻ sobre masa de cemento, que además siguen sufriendo una intensa contaminación, la PC es capaz de mantener la pasivación de las armaduras durante un determinado plazo, y se comprueba cómo los parámetros de corrosión se incrementan fuertemente cuando la PC se detiene. También se comprueba que en hormigones altamente contaminados por Cl⁻, como en la probeta BPC (5,385% s/masa cemento), la aplicación de PC con 40 mA/m² es capaz de restituir la condición de pasivación de sus armaduras.

La llamada PrevC, con densidad de corriente de 2 mA/m², mantiene a un hormigón inicialmente libre de Cl⁻ (0,221% Cl⁻ s/masa cemento) en condiciones de pasivación durante un largo período de tiempo a pesar de estar soportando una severa contaminación (5 semanas en cond.A y 18 semanas en cond.B), apreciándose claramente un salto de los parámetros de corrosión al suspender el tratamiento. Es una prueba más de lo indicado de diseñar y construir las nuevas estructuras de hormigón armado dotadas del mecanismo de PrevC por corriente impresa.

9.4. COMBINACIÓN EEC – PC

En este apartado, el presente estudio prueba lo idóneo de una combinación de tratamientos de EEC y posterior PC en hormigones altamente contaminados por Cl⁻. Se trabajó como se sabe con una EEC de baja densidad de corriente (416,67 Ah/m²), y a continuación se sometió a PC. Los 15 mA/m² mantuvieron la probeta en pasivación durante 11 semanas a pesar del proceso de contaminación en cond.B, y después de las primeras 24 semanas en las que el hormigón alcanzó el 3,408% de Cl⁻ s/masa de cemento, otra aplicación de PC con 40 mA/m² volvió a pasivar las armaduras.

Sin embargo, la probeta que después de la EEC se trató con densidades de PrevC no llegó en ningún momento a conseguir la pasivación de las armaduras, ni siquiera con el tratamiento de

40 mA/m² de la tercera etapa. Este ámbito de densidades de corriente (2-5 mA/m²) no resulta suficiente, por lo que hay que concluir en que la PrevC debe limitarse exclusivamente a estructuras exentas de contaminación or Cl⁻, y por supuesto que no se encuentren carbonatadas.

La conclusión de mayor interés en este caso es que, ante un hormigón altamente contaminado por Cl⁻ (% Cl⁻ s/ masa de cemento > 2%), y si la intención es mantenerlo posteriormente protegido mediante PC por entender que sigue en condiciones de seguir sufriendo contaminación por Cl⁻, lo indicado es someterlo previamente a un tratamiento de EEC con baja densidad de corriente (400-500 Ah/m²). Se consigue el objetivo de mantener la pasivación de las armaduras y se minimiza tanto el coste como el deterioro del ánodo y los demás conocidos efectos adversos de la EEC de alta densidad de carga eléctrica. Y además, la aplicación de estos dos sucesivos tratamientos electroquímicos puede perfectamente realizarse con el mismo sistema anódico propuesto a base de pasta grafito-cemento, puesto que ha demostrado suficiente durabilidad y competencia para ello, al menos en superficies horizontales.

En definitiva, como colofón de todo lo expuesto se puede asegurar que los procesos de extracción electroquímica de cloruros, protección y prevención catódicas han sido perfectamente factibles y eficientes mediante un sistema anódico compuesto por una capa de 2 mm de pasta de grafito-cemento al 50-50%, la constante en todos los estudios de la presente tesis doctoral. Estas técnicas han sido aplicadas incluso sucesivamente, sin necesidad de restituir el conjunto de mecanismos, lo que se ha considerado la mejor manera de demostrar no sólo la viabilidad de este sistema anódico de base cemento, sino su idoneidad frente a otros métodos generalmente utilizados en la actualidad.

9.5. FUTURAS ACCIONES

Es incuestionable que la investigación que aquí se expone precisa ser continuada. El sistema anódico propuesto debe convertirse en un modelo de utilidad mediante la correspondiente patente, y para ello se precisa seguir el trabajo iniciado mediante el cumplimiento de un plan de acción. Este plan debe incluir, por una parte, posibles alternativas de mejora de la calidad del revestimiento, y por otra el perfeccionamiento del sistema mediante ensayos a escala real y metodología de monitorización. Esta decisión está tomada, y prueba de ello es que ya se ha iniciado una nueva etapa de ensayos, conducentes a perfeccionar la pasta grafito-cemento, mejorando sus condiciones mecánicas y de resistencia al medio ambiente, como un primer paso en el cumplimiento del citado plan de acción. El motor de esta intención lo supone la certeza, por una parte, de que las soluciones electroquímicas son idóneas para optimizar la durabilidad de las estructuras de hormigón armado, y por otra que para estos tratamientos, los mejores sistemas anódicos son los de base cemento, por su afinidad con las superficies a tratar, su facilidad de fabricación y aplicación y su relativo bajo coste. Y entre ellos, los recubrimientos

Conclusiones, recomendaciones y futuras acciones

de pasta conductora, que por su mínimo espesor apenas aportan peso muerto a la estructura y hacen viable la aplicación sucesiva de EEC y PC, en especial para que obras que podrían considerarse desahuciadas por su alta contaminación por cloruros puedan disponer de una nueva vida útil, en condiciones de servicio.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO EN TRATAMIENTOS
ELECTROQUÍMICOS CONTRA LA CORROSIÓN CAUSADA POR
CLORUROS EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO**

10.ANEXOS

10. ANEXOS

10.1. ANEXO 1.- TABLAS

10.1.1. Colección de tablas con mediciones electroquímicas de las distintas probetas prismáticas tratadas con PC y PrevC durante la primera etapa (24 semanas)

E_{corr} (mV)	Días toma datos	1	3	9	10	11	12	15	16	17	18	19
	Cond.A NaCl 1M estancado	E_{corr} APCREF	-275	-304	-333	-337	-331	-336	-475	-460	-472	-467
	E_{corr} APC	-182	-175	-175	-163	-110	-226	-378	-357	-358	-353	-364

Tabla 1: Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas APC veinte primeros días

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Días toma datos	15	16	17	18	19
	Cond.A NaCl 1M estancado	i_{corr} APCREF	3,04	2,245	3,534	4,966
	i_{corr} APC	1,31	1,286	2,544	1,487	2,047

Tabla 2: Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas APC primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento

E_{corr} (mV)	Días toma datos	1	3	9	10	11	12	15	16	17	18	19
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	E_{corr} BPCREF	-247	-228	-243	-251	-225	-219	-335	-368	-385	-373
	E_{corr} BPC	-300	-285	-217	-220	-149	-262	-414	-408	-400	-399	-404

Tabla 3: Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas BPC veinte primeros días

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Días toma datos	15	16	17	18	19
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	i_{corr} BPCREF	0,703	0,941	1,078	1,229
	i_{corr} BPC	0,965	1,017	1,188	1,26	1,479

Tabla 4: Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas BPC primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento

PC E_{corr} (mV)	Semana toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
	Cond.A NaCl 1M																				
	estancado																				
	E_{corr} REF	-472	-486	-470	-463	-453	-476	-495	-495	-494	-493	-504	-522	-544	-545	-540	-539	-539	-547	-540	
	E_{corr} APC	-358	-359	-345	-329	-293	-386	-396	-437	-490	-494	-483	-472	-501	-481	-506	-472	-476	-497	-469	

Tabla 5: Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas APC

PC I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Semana toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
	Cond.A NaCl 1M																				
	estancado																				
	i_{corr} REF	3,534	4,507	2,607	2,257	0,289	3,577	0,325	0,631	1,256	0,504	2,448	0,445	3,667	5,915	2,01	1,89	3,691	4,463	4,071	
	i_{corr} APC	2,544	1,292	1,601	1,735	0	0,43	1,046	0,512	1,179	3,662	0,423	2,41	5,722	2,365	4,41	0,816	0,826	5,564	3,84	

Tabla 6: Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas APC

PC E_{corr} (mV)	Semana toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
	Cond.B NaCl 0,5M																				
	rociado 65 ml/sem.																				
	E_{corr} REF	-385	-505	-377	-364	-351	-402	-399	-407	-424	-418	-455	-468	-458	-473	-473	-472	-467	-480	-458	
	E_{corr} BPC	-400	-375	-421	-440	-441	-453	-452	-453	-477	-479	-483	-461	-454	-467	-491	-485	-478	-490	-484	

Tabla 7: Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas BPC

PC I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Semana toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
	Cond.B NaCl 0,5M																				
	rociado 65 ml/sem.																				
	i_{corr} REF	1,078	3,999	1,453	1,466	1,308	1,761	1,389	1,345	1,492	1,299	0,713	0,507	0,827	2,605	2,449	1,77	1,443	2,908	1,874	
	i_{corr} BPC	1,188	1,035	1,04	1,455	1,861	1,423	1,81	1,094	0,849	0,873	1,1	2,81	2,551	2,225	2,188	1,348	1,808	2,078	1,628	

Tabla 8: Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPC

Efeed	Semanas toma datos	4	4,7	5,4	6,4	7,4	8,4	9,4	10,4	11,4	12,4	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	PC	Efeed APC	636	632	641	667	681	706	716	773	704	364	360	355	391	377	377	379	393	383
(mV)	Efeed BPC	743	814	798	816	817	813	826	878	759	811	808	653	756	735	858	907	934	861	823
	Efeed EECBPC	888	1074	1072	1024	939	960	1013	962	815	1038	950	1117	1020	1052	947	999	890	1031	1064
	Efeed sistema	2267	2520	2511	2507	2437	2479	2555	2613	2278	2213	2118	2125	2167	2164	2182	2285	2217	2275	2301

Tabla 9: Datos semanales comparados de Efeed en mV para el sistema de probetas APC, BPC y EECBPC

PC	Efeed, Ean, Ecat	Semanas toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25
		(mV)	Efeed APC	636	632	641	667	681	706	716	773	704	364	360	355	391	377	377	379	393	383
Cond.A	Ean APC	342	360	386	423	429	434	446	483	369	9	18	70	23	6	1	2	17	13	41	
NaCl 1M	Ecat* APC	-	-	-	-	-	-	-	-	-290	-335	-355	-342	285	368	371	376	377	376	370	373
estancado																					

PC	Efeed, Ean, Ecat	Sema nas toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25
		(mV)	Efeed BPC	743	814	798	816	817	813	826	878	759	811	808	653	756	735	858	907	934	861
Cond.B	Ean BPC	403	510	506	519	484	483	497	531	415	455	495	277	391	361	475	524	462	483	452	
NaCl 0,5M	Ecat* BPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
rociado 65 ml/sem.		340	304	292	297	333	330	329	347	344	356	313	376	365	374	383	383	472	378	371	

Tabla 10: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello en mV para cada espécimen sometido a PC

PC Ecat1, Ecat2, Despol. (mV) Cond.A NaCl 1M estancado	Semana toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
	Ecat 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	APC	289	265	251	231	218	231	263	296	333	348	335	353	360	362	369	366	366	362	360	
	Ecat 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	APC	185	177	147	191	-99	200	209	246	315	322	310	331	337	341	348	339	341	335	338	
	Despol.																				
	APC	104	88	104	40	119	31	54	50	18	26	25	22	23	21	21	27	25	27	22	

PC Ecat1, Ecat2, Despol. (mV) Cond.B NaCl 0,5 M rociado 65 ml/sem.	Semana toma datos	3,5	4,3	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
	Ecat 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	335	296	287	283	283	294	294	319	302	304	294	335	323	329	343	333	323	330	314	
	Ecat 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	245	223	195	258	274	269	282	276	297	296	281	308	310	314	327	316	305	315	294	
	Despol.																				
	BPC	90	73	92	25	9	25	12	43	5	8	13	27	13	15	16	17	18	15	20	

Tabla 11: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello en mV para cada espécimen sometido a PC.

PrevC Ecorr (mV)	Días toma datos	1	3	9	10	11	12	15	16	17	18	19
	Ecorr											
Cond.A NaCl 1M	APrevC											
	REF	-178	-125	-132	-136	-126	-131	-192	-206	-217	-213	-228
estancado	Ecorr											
	APrevC	-163	-101	-35	-90	-60	-60	-94	-13	-186	-307	-96

Tabla 12: Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas APrevC 20 primeros días.

PrevC i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Días toma datos	15	16	17	18	19
	Cond.A NaCl 1M	i_{corr} APrevC REF	0,312	0,366	0,321	0,417
i_{corr} APrevC		0,576	0,547	0,187	0,654	0,287

Tabla 13: Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas APrevC primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

PrevC E_{corr} (mV)	Días toma datos	1	3	9	10	11	12	15	16	17	18	19
	Cond.B NaCl 0,5 M	E_{corr} BPrevC REF	-108	-98	-104	-113	-107	-122	-216	-205	-206	-212
E_{corr} BPrevC		-308	-240	-205	-50	-60	-55	-73	-48	-37	-22	-138

Tabla 14: Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas BPrevC 20 primeros días.

PrevC i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Días toma datos	15	16	17	18	19
	Cond.B NaCl 0,5M	i_{corr} BPrevC REF	0,706	0,613	0,648	0,746
i_{corr} BPrevC		0,167	0,279	0,495	0,668	0,589

Tabla 15: Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas BPrevC primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento

PrevC <i>Ecorr</i> (mV)	Semana toma datos	3,1	3,9	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.A NaCl 1M	<i>Ecorr</i> APrevC REF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
estancado	<i>Ecorr</i> APrevC	-60	186	-98	-6	242	328	385	403	405	426	429	485	538	471	552	541	537	497	560	557

Tabla 16: Datos semanales comparados de *Ecorr* en mV para probetas APrevC.

PrevC <i>icorr</i> $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Semana toma datos	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond. A NaCl 1M	<i>icorr</i> APrevC REF	0,321	0,466	0,358	0,456	0,368	0,716	0,853	0,837	0,862	0,908	1,804	10,67	6,91	10,93	4,449	6,75	10,44	5,809
Estan cado	<i>icorr</i> APrevC	0,187	0,664	0,469	0,445	0,81	1,206	1,337	1,465	0,918	0,824	0,946	4,71	0,844	3,165	1,101	1,135	1,189	1,559	0,82

Tabla 17: Datos semanales comparados de *i_{corr}* en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas APrevC

PrevC <i>Ecorr</i> (mV)	Semana toma datos	3,3	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.B NaCl 0,5 M	<i>Ecorr</i> BPrevC REF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
rociado 65 ml/sem.	<i>Ecorr</i> BPrevC	-55	-37	109	197	355	290	314	327	328	308	335	342	415	411	430	427	451	447	465	468

Tabla 18: Datos semanales comparados de *E_{corr}* en mV para probetas BPrevC

PreVC <i>i</i> _{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Semana toma datos	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	<i>i</i> _{corr} BPreVC REF	0,648	0,38	0,547	0,499	0,58	0,651	0,919	0,855	1,245	1,106	1,405	1,717	2,304	2,19	1,814	0,913	1,359	1,08
	<i>i</i> _{corr} BPreVC	0,495	0,435	0,326	0,938	0,707	1,198	1,498	1,272	0,771	1,037	0,577	2,14	1,019	1,535	1,297	0,21	0,202	1,579	1,226

Tabla 19: Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas BPreVC

Efeed	Semana toma datos	3,3	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	PreVC	Efeed APrevC	356	472	494	498	558	555	599	621	642	665	680	560	750	759	769	779	802	800	784
(mV)	Efeed BPreVC	414	498	545	541	562	545	559	546	585	623	640	630	715	725	760	774	833	834	827	862
	Efeed EECB PreVC	510	591	850	856	843	806	733	756	640	658	706	798	520	666	597	711	658	693	667	602
	Efeed sistema	1280	1561	1889	1895	1963	1906	1891	1923	1867	1946	2026	1988	1985	2150	2126	2264	2293	2327	2278	2276

Tabla 20: Datos semanales comparados de Efeed en mV para el sistema de probetas APreVC, BPreVC y EECBPreVC

PrevC Efeed, Ean, Ecat (mV)	Seman toma datos	3,3	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Efeed A PrevC	356	472	494	498	558	555	599	621	642	665	680	560	750	759	769	779	802	800	784	812
	Ean A PrevC	155	219	253	271	279	271	319	309	327	337	351	186	328	334	341	349	370	370	344	375
Cond.A NaCl 1M Estancia do	Ecat* APrev C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		201	-253	241	-227	279	-284	280	-312	315	-328	-329	374	-422	425	-428	430	-432	430	-440	437
PrevC Efeed, Ean, Ecat (mV)	Seman toma datos	3,3	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Efeed BPrev C	414	498	545	541	562	545	559	546	585	623	640	630	715	725	760	774	833	834	827	862
	Ean BPrev C	177	218	268	275	302	291	315	307	323	345	366	369	401	405	431	438	474	479	465	485
Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	Ecat* BPrev C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		237	-280	277	-266	260	-254	244	-239	262	-278	-274	261	-314	320	-329	336	-359	355	-362	377

Tabla 21: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat al paso de la corriente, todo ello en mV para cada espécimen sometido a PrevC.*

PrevC Ecat1, Ecat2, Despol. (mV) Cond.A NaCl 1M Estanca.	Semana toma datos																				
		3,3	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Ecat1 APrevC	-171	-248	-237	-224	-274	-183	-234	-300	-312	-330	-335	-388	-427	-437	-433	-441	-436	-434	-447	-441
	Ecat2 APrevC	283	-145	292	307	-232	-219	-252	-292	-302	-309	-313	-357	-405	-422	-417	-425	-420	-420	-429	-427
	Despol. APrevC	454	103	529	531	42	-36	-18	8	10	21	22	31	22	15	16	16	16	14	18	14

PrevC Ecat1, Ecat2, Despol. (mV) Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	Semana toma datos																				
		3,3	4	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Ecat1 BPrevC	-223	-276	-271	-262	-254	-241	53	-234	-239	-232	-238	-190	-292	-314	-311	-318	-339	-332	-336	-353
	Ecat2 BPrevC	305	377	310	309	404	420	388	386	431	151	347	326	-291	-292	-289	-303	-326	-324	-336	-353
	Despol. BPrevC	528	653	581	571	658	661	335	620	670	383	585	516	1	22	22	15	13	8	0	0

Tabla 22: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para cada espécimen sometido a PrevC.

EEC y PC <i>Ecorr</i> (mV)	Días toma datos	20- may	22- may	28- may	29- may	30- may	31- may	03-jun	04-jun	05-jun	06-jun	07-jun
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	<i>Ecorr</i> EEC BREF	-86	-87	-115	-111	-96	-103	-224	-227	-219	-217
<i>Ecorr</i> EEC BPC		-165	-35	69	68	50	-135	-17	29	46	264	141

Tabla 23: Datos diarios comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, 20 primeros días.

EEC y PC <i>icorr</i> ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Días toma datos	03-jun	04-jun	05-jun	06-jun	07-jun
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	<i>icorr</i> EECBREF	0,858	1,175	1,199	0,903
<i>icorr</i> EECBPC		0,627	0,559	0,274	0,215	0,777

Tabla 24: Datos diarios comparados de *icorr* en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas sometidas a PC y previamente a EEC, contaminación B primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

<i>Ecorr</i> EEC y PC (mV)	Semana toma datos	1	2,6	3	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	<i>Ecorr</i> EECB REF	-87	-115	-103	-230	-213	-189	-194	-206	-360	-376	-450	-437	-444	-485	-449	-462	-444	-450	-445	-451
<i>Ecorr</i> EEC BPC		-35	-69	-135	-141	-24	-295	-41	-364	-361	-394	-407	-425	-441	-482	-471	-485	-490	-496	-489	-485	-451

Tabla 25: Datos semanales comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas a PC y previamente a EEC, contaminación B, durante 25 semanas.

icorr EEC y PC ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Semana toma datos	3	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	Icorr EECB REF	0,858	0,689	0,841	1,433	0,304	0,945	1,605	1,058	1,890	0,883	1,467	1,742	0,885	1,233	0,954	0,783	0,695	0,791
	Icorr EECB PC	0,627	0,777	1,179	1,288	1,148	1,663	1,406	0,982	1,292	0,954	1,167	3,790	1,899	2,319	2,036	1,751	3,193	3,055	1,330

Tabla 26: Datos semanales comparados de **icorr** en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas sometidas a PC y previamente a EEC, contaminación B, durante 25 semanas.

EEC y PC Efeed, Ean, Ecat (mV)	Seman toma datos	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.B NaCl 0,5 M rociado 65 ml/sem.	Efeed EEC BPC	888	1074	1072	1024	939	960	1013	962	815	1038	950	1117	1020	1052	947	999	890	1031
	Ean EEC BPC	601	813	827	793	690	729	767	692	550	721	645	724	649	675	556	602	486	633	697
	Ecat* EEC BPC	-287	-261	-245	-231	-249	-231	-246	-270	-265	-317	-305	-393	-371	-377	-391	-397	-404	-398	-367

PC Efeed, Ean, Ecat (mV)	Semana toma datos	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Cond.B NaCl 0,5 M rociado 65 ml/sem	Efeed BPC	743	814	798	816	817	813	826	878	759	811	808	653	756	735	858	907	934	861
	Ean BPC	403	510	506	519	484	483	497	531	415	455	495	277	391	361	475	524	462	483	452
	Ecat* BPC	-340	-304	-292	-297	-333	-330	-329	-347	-344	-356	-313	-376	-365	-374	-383	-383	-472	-378	-371

Tabla 27: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello en mV para el espécimen que se sometió previamente a EEC comparado con el que no lo fue, ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación B.

PC Ecat1, Ecat2,	Semana																				
	toma	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
Despolariz. (mV)	Ecat 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	335	296	287	283	203	294	234	-319	-302	-304	-264	335	323	329	-343	333	323	330	314	
Cond.B NaCl 0,5 M	Ecat 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	245	223	195	258	274	269	282	-276	-297	-296	-281	308	310	314	-327	316	305	315	294	
rociado 65 ml/sem.	Despol.																				
	BPC	90	73	92	25	-71	25	-48	43	5	8	-17	27	13	15	16	17	18	15	20	

EEC y PC Ecat1, Ecat2,	Semana																				
	toma	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
Despolariz. (mV)	Ecat 1 EECBPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	283	241	231	216	250	350	233	-166	-223	-275	-250	364	353	350	356	363	371	359	312	
Cond.B NaCl 0,5 M	Ecat 2 EECBPC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	375	406	378	422	490	497	483	86	-81	-244	-251	357	344	345	354	352	356	346	309	
rociado 65 ml/semana	Despol.EECBPC	658	647	609	638	740	847	716	252	142	31	-1	7	9	5	2	11	15	13	3	

Tabla 28: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC comparado con el que no lo fue, ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación

B.

Ecorr (mV)	Días																				
		toma	3	9	10	11	12	15	16	17	18	19									
Previa EEC PrevC	datos																				
Cond.B NaCl 0,5M	Ecorr EEC BREF																				
	BREF		-87	-115	-111	-96	-103	-224	-227	-219	-217	-230									
rociado 65 ml/sem.	Ecorr EEC BPrevC																				
	BPrevC		-67	-30	-218	-410	-187	-308	-334	-336	-325	-337									

Tabla 29: EEC y Prevención Catódica. Datos diarios comparados de Ecorr en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, 20 primeros días.

icorr (mV) Previa EEC PrevC	Días					
	toma					
	datos	15	16	17	18	19
Cond.B NaCl 0,5M	icorr					
	EEC BREF	0,858	1,175	1,199	0,903	0,689
rociado 65 ml/sem.	icorr					
	EEC BPrevC	0,289	0,583	0,539	1,306	0,972

Tabla 30: EEC y Prevención Catódica: datos diarios comparados de **icorr** en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas previamente a EEC y contaminación B, primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.

Ecorr (mV) Previa EEC PrevC	Semana																					
	toma																					
	datos	1	2,6	3	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25
Cond.B NaCl 0,5M	Ecorr																					
	EEC BREF	-87	115	103	230	213	189	194	206	360	376	450	437	444	485	449	462	444	450	445	451	437
rociado 65 ml/sem.	Ecorr																					
	EEC BPrevC	-67	-30	187	337	378	389	422	436	425	412	419	417	433	454	443	446	463	474	459	471	442

Tabla 31: Datos semanales comparados de **Ecorr** en mV para probetas sometidas a PrevC y previamente a EEC, contaminación B, durante 25 semanas.

icorr (mV) Previa EEC PrevC	Seman																				
	toma																				
	datos	3	4	5	6	7	8,3	9,3	10,3	11,3	12,3	13,6	18	19	20	21	22	23	24	25	
Cond.B NaCl 0,5M	icorr																				
	EEC BREF	0,858	1,508	0,841	1,433	0,304	0,945	1,605	1,058	1,89	0,833	1,467	1,742	0,885	1,233	0,954	0,783	0,695	0,791	0,677	
rociado 65 ml/sem.	icorr																				
	EECB PrevC	0,289	0,385	1,037	1,352	0,487	1,288	1,286	1,136	1,084	1,226	0,761	4,18	1,804	2,146	1,862	2,447	1,362	1,897	1,07	

Tabla 32: Datos semanales comparados de **icorr** en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas a PrevC y previamente a EEC, contaminación B, durante 25 semanas.

Semana toma datos	3	3,8	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	Previa EEC PrevC	510	591	850	856	843	806	733	756	640	658	706	798	520	666	597	711	658	693	667
Efeed,Ean, Ecat (mV)																				
Cond.B	285	355	602	585	559	501	419	453	343	361	399	490	151	318	250	333	279	307	273	212
NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.																				
Ecat*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EEC	225	236	248	271	284	305	314	303	297	297	307	308	369	348	347	378	379	386	394	390
BPrevC																				

Semana toma datos	3	3,8	4,7	5,3	6,3	7,3	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	14	18	19	20	21	22	23	24	25
	PrevC	348	415	545	541	562	545	559	546	585	623	640	630	715	725	760	774	833	834	827
Efeed, Ean, Ecat (mV)																				
Cond.B	146	172	268	275	302	291	315	307	323	345	366	369	401	405	431	438	474	479	465	485
NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.																				
Ecat*	-202	-243	-277	-266	-260	-254	-244	-239	-262	-278	-274	-261	-314	-320	-329	-336	-359	-355	-362	-377
BPrevC																				

Tabla 33: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello en mV para el espécimen que se sometió previamente a EEC comparado con el que no lo fue, ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B.

Previa EEC PrevC Ecat1, Ecat2, Despol. (mV) Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem.	Seman toma datos	2,2	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Ecat1 EECB PrevC	-241	-232	-243	-266	-280	-277	-307	-297	-280	-283	-285	-286	-362	-340	-328	-358	-358	-336	-373	-370
	Ecat2 EECB PrevC	-223	-209	-221	-243	-260	-281	-288	-281	-272	-276	-282	-292	-355	-338	-332	-384	-384	-377	-388	-378
	Despol. EECB PrevC	18	23	22	23	20	-4	19	16	8	7	3	-6	7	2	-4	-26	-26	-41	-15	-8

PrevC Ecat1, Ecat2, Despol. (mV) Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/sem	Seman toma datos	2,2	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Ecat1B PrevC	-223	-276	-271	-262	-254	-241	53	-234	-239	-232	-238	-190	-292	-314	-311	-318	-339	-332	-336	-353
	Ecat2 B PrevC	305	377	310	309	404	420	388	386	431	151	347	326	-291	-292	-289	-303	-326	-324	-336	-353
	Despol. B PrevC	528	653	581	571	658	661	335	620	670	383	585	516	1	22	22	15	13	8	0	0

Tabla 34: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello en mV para el espécimen que se sometió previamente a EEC comparado con el que no lo fue, ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B.

Previa EEC Contaminación Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/semana	Días toma datos	1	3	9	10	11	12	15	16	17	18	19
	<i>Ecorr</i> EECBREF	-86	-87	-115	-111	-96	-103	-224	-227	-219	-217	-230
	<i>Ecorr</i> EECBPC	-165	-35	69	68	50	-135	-17	29	46	264	141
	<i>Ecorr</i> EEC BPrevC	-28	-67	-30	-218	-410	-187	-308	-334	-336	-325	-337

Tabla 35: Datos diarios iniciales comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC y PrevC, contaminación B, primeros 20 días.

Previa EEC Contaminación Cond.B NaCl 0,5M rociado 65 ml/semana	Días toma datos	15	16	17	18	19
	<i>icorr</i> EECBREF	0,858	1,175	1,199	0,903	0,689
	<i>icorr</i> EECBPC	0,627	0,559	0,274	0,215	0,777
	<i>icorr</i> EECBPrevC	0,289	0,583	0,539	1,306	0,972

Tabla 36: Datos diarios comparados de *icorr* en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, primera semana de toma de datos a 15 días de iniciado el tratamiento para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC y PrevC, contaminación B.

<i>Ecorr</i> EEC y PC- PrevC	Semana toma datos	1	2,6	3	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
		(mV)	<i>Ecorr</i> EEC BREF	-87	115	103	230	213	189	194	206	360	376	450	437	444	485	449	462	444	450	445
Cond.B NaCl 0,5 M	<i>Ecorr</i> EEC BPC	-35	-69	135	141	-24	295	-41	364	361	394	407	425	441	482	471	485	490	496	489	485	451
	<i>Ecorr</i> EEC BPrevC	-67	-30	187	337	378	389	422	436	425	412	419	417	433	454	443	446	463	474	459	471	442

Tabla 37: Datos semanales comparados de *Ecorr* en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC y PrevC, contaminación B, durante 25 semanas.

<i>icorr</i> EEC y PC- PrevC	Semana toma datos	3	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	<i>icorr</i> EEC BREF	0,858	0,689	0,841	1,433	0,304	0,945	1,605	1,058	1,89	0,883	1,467	1,742	0,885	1,233	0,954	0,783	0,695	0,791
Cond.B NaCl 0,5 M	<i>icorr</i> EEC BPC	0,627	0,777	1,179	1,288	1,148	1,663	1,406	0,982	1,292	0,954	1,167	3,79	1,899	2,319	2,036	1,751	3,193	3,055	1,33
rociado 65 ml/sem.	<i>icorr</i> EECB PrevC	0,289	0,972	1,037	1,352	0,487	1,288	1,286	1,136	1,084	1,226	0,761	4,18	1,804	2,146	1,862	2,447	1,362	1,897	1,07

Tabla 38: Datos semanales comparados de *icorr* en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC y PrevC, contaminación B, durante 25 semanas.

EEC y PC Efeed, Ean, Ecat	Semana toma datos	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	(mV)	Efeed EECB PC	888	107 4	107 2	102 4	939	960	101 3	962	815	103 8	950	111 7	102 0	105 2	947	999	890	103 1
Cond.B NaCl 0,5 M	Ean EECB PC	601	813	827	793	690	729	767	692	550	721	645	724	649	675	556	602	486	633	697
rociado 65 ml/sem.	Ecat* EECB PC	287	261	245	231	249	231	246	270	265	317	305	393	371	377	391	397	404	398	367

EEC y PrevC Efeed, Ean, Ecat	Semana toma datos	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	(mV)	Efeed EEC BPrevC	705	850	856	843	806	733	756	640	658	706	798	520	666	597	711	658	693	667
Cond.B NaCl 0,5 M	Ean EEC BPrevC	453	602	585	559	501	419	453	343	361	399	490	151	318	250	333	279	307	273	212
rociado 65 ml/sem.	EcatI* EEC BPrevC	252	248	271	284	305	314	303	297	297	307	308	369	348	347	378	379	386	394	390

Tabla 39: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello en mV para los especímenes que se sometieron previamente a EEC, durante el

proceso de PC en uno de ellos, y de PrevC en el otro, ambos en condiciones de contaminación

B.

EEC y PC Ecat1, Ecat2,	Semana toma datos	2,2	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Despolariz (mV)	Ecat 1 EEC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPC	262	283	241	231	216	250	350	233	166	223	275	250	364	353	350	356	363	371	359	312
Cond.B NaCl 0,5M	Ecat 2 EEC																				
	BPC	350	375	406	378	422	490	497	483	86	-81	244	251	357	344	345	354	352	356	346	309
rociado 65 ml/sem.	Despol. EEC																				
	BPC	612	658	647	609	638	740	847	716	252	142	31	-1	7	9	5	2	11	15	13	3

EEC y PrevC Ecat1, Ecat2,	Semana toma datos	2,2	3,2	4	5	6	7	8,3	9,3	10, 3	11, 3	12, 3	13, 6	18	19	20	21	22	23	24	25
	Despolariz (mV)	Ecat 1 EEC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPrevC	241	232	243	266	280	277	307	297	280	283	285	286	362	340	328	358	358	366	373	370
Cond.B NaCl 0,5M	Ecat 2 EEC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BPrevC	223	209	221	243	260	281	288	281	272	276	282	292	355	338	332	384	384	377	388	378
rociado 65ml/sem	Despol. EEC																				
	BPrevC	18	23	22	23	20	-4	19	16	8	7	3	-6	7	2	-4	-26	-26	-11	-15	-8

Tabla 40: Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello en mV para los especímenes sometidos previamente a EEC, uno en PC y el otro en PrevC, ambos en condiciones de contaminación B.

10.1.2. Colección de tablas con mediciones de potencial durante la segunda fase de PC y tablas de análisis de contenido de Cl⁻ en las muestras (EEC).

Semanas de la 2ª fase PC	Densidad corriente: 20 mA/m ²				Densidad corriente: 40 mA/m ²			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Efeed APC	499	1090	1086	1080	1310	1198	1258	1264
Ecat1 APC	-318	-228	-270	-304	-485	-512	-499	-513
Ecat2 APC	-207	-192	7	-258	-390	-404	-407	-383
Despolariz. APC	111	36	277	46	95	108	92	130
Efeed BPC	665	1442	1350	1290	1594	1462	1499	1545
Ecat1 BPC	-200	-101	-118	-197	-454	-433	-352	-500
Ecat2 BPC	-112	-40	-190	-218	-346	-324	-330	-332
Despolariz. BPC	88	61	-72	-21	108	109	22	168

Tabla 41. Toma de datos de probetas APC y BPC durante la segunda fase de la PC. Efeed, Ecat1(al segundo exacto del corte de la corriente), Ecat2 (a las cuatro horas) y su diferencia, la despolarización.

Semanas 2ª fase PC	Densidad de corriente: 20 mA/m ²				Densidad de corriente: 40 mA/m ²			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Efeed APrevC	865	884	907	921	1631	1500	1583	1600
Ecat1 APrevC	-385	-368	-398	-450	-710	-801	-780	-796
Ecat2 APrevC	-363	-344	-381	-399	-512	-618	-601	-597
Despolariz. APrevC	22	24	17	51	198	183	179	199
Efeed BPrevC	920	993	932	1020	1565	1293	1378	1498
Ecat1 BPrevC	-173	-124	-243	-293	-497	-349	-404	-420
Ecat2 BPrevC	-58	-42	-247	-242	-277	-254	-262	-255
Despolariz. BPrevC	115	82	-4	51	220	95	142	165

Tabla 42. Toma de datos de probetas APrevC y BPrevC durante la segunda fase de la PC. Efeed, Ecat1(al segundo exacto del corte de la corriente), Ecat2 (a las cuatro horas) y su diferencia, la despolarización.

Tabla 42. Perfil de contenido de Cl^- (% s/masa de cemento) en patrón inicial de los especímenes tipo soporte de sección circular.

Especímenes tipo soporte sección CIRCULAR													
PATRON INICIAL			PM Cl^-	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m ³)			350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2160
Nº muestra	Prof.(mm)		Prof. media	AgNO ₃	Masa muestra	Pto. equivalencia	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl^-	Cl^- (%)	Cl^- (% s/masa cemento)	
1	0	2	1	0,008960 M	1,1122 g	10,358	0,010358	9,28E-05	8,28E-05	2,94E-03	0,264	1,631	
2	2	4	3	0,008960 M	1,1186 g	9,800	0,009800	8,78E-05	7,78E-05	2,76E-03	0,247	1,524	
3	4	6	5	0,008960 M	1,1464 g	10,389	0,010389	9,31E-05	8,31E-05	2,95E-03	0,257	1,588	
4	6	8	7	0,008960 M	1,3264 g	12,392	0,012392	1,11E-04	1,01E-04	3,59E-03	0,270	1,669	
5	8	10	9	0,008960 M	1,0525 g	10,367	0,010367	9,29E-05	8,29E-05	2,94E-03	0,280	1,725	
6	10	12	11	0,008960 M	0,8787 g	8,685	0,008685	7,78E-05	6,78E-05	2,41E-03	0,274	1,691	
7	12	14	13	0,008960 M	1,0999 g	10,822	0,010822	9,70E-05	8,70E-05	3,09E-03	0,281	1,732	
8	14	16	15	0,008960 M	1,1028 g	9,927	0,009927	8,89E-05	7,89E-05	2,80E-03	0,254	1,568	
9	16	18	17	0,008960 M	1,2146 g	9,880	0,009880	8,85E-05	7,85E-05	2,79E-03	0,229	1,416	
10	18	20	19	0,008960 M	1,0311 g	8,676	0,008676	7,77E-05	6,77E-05	2,40E-03	0,233	1,439	
11	20	22	21	0,008960 M	1,0977 g	8,886	0,008886	7,96E-05	6,96E-05	2,47E-03	0,225	1,389	
12	22	24	23	0,008960 M	1,1663 g	9,711	0,009711	8,70E-05	7,70E-05	2,73E-03	0,234	1,446	
13	24	26	25	0,008960 M	1,2315 g	10,881	0,010881	9,75E-05	8,75E-05	3,11E-03	0,252	1,556	
14	26	28	27	0,008960 M	1,3979 g	13,756	0,013756	1,23E-04	1,13E-04	4,02E-03	0,288	1,775	
15	28	30	29	0,009511 M	1,0576 g	10,240	0,010240	9,74E-05	8,74E-05	3,10E-03	0,293	1,810	
16	30	32	31	0,009511 M	0,7380 g	7,367	0,007367	7,01E-05	6,01E-05	2,13E-03	0,289	1,783	
17	32	34	33	0,009511 M	1,0740 g	10,192	0,010192	9,69E-05	8,69E-05	3,09E-03	0,287	1,773	
18	34	36	35	0,009511 M	1,1404 g	11,287	0,011287	1,07E-04	9,73E-05	3,46E-03	0,303	1,870	
19	36	38	37	0,009511 M	1,0125 g	9,691	0,009691	9,22E-05	8,22E-05	2,92E-03	0,288	1,778	
20	38	40	39	0,009511 M	1,0146 g	9,759	0,009759	9,28E-05	8,28E-05	2,94E-03	0,290	1,788	

Tabla 43. Perfil de contenido de Cl⁻ y perfil de eficiencia de la EEC (%) en espécimen tipo soporte de sección circular con ánodo de malla Ti-RuO₂.

Especímenes tipo soporte sección CIRCULAR														
ÁNODO MALLA Ti-RuO ₂		PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,0E-05	Cont.cemento (kg/m ³)			350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2160		
Nº muestra	Prof. (mm)	Prof. Media	AgNO ₃	Masa muestra	Pto. equivalencia	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	Cl ⁻ (% s/masa horm.)	(Cl ⁻)% s/masa cemento	PATRÓN (Cl ⁻ % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)	
1	0	2	1	0,009511 M	1,0768 g	1,243	0,001243	1,18E-05	1,81E-06	6,42E-05	0,006	0,037	1,631	97,75%
2	2	4	3	0,009511 M	0,9428 g	1,518	0,001518	1,44E-05	4,42E-06	1,57E-04	0,017	0,103	1,524	93,25%
3	4	6	5	0,009511 M	0,9645 g	2,175	0,002175	2,07E-05	1,07E-05	3,79E-04	0,039	0,242	1,588	84,73%
4	6	8	7	0,009511 M	0,9963 g	2,766	0,002766	2,63E-05	1,63E-05	5,78E-04	0,058	0,358	1,669	78,53%
5	8	10	9	0,009511 M	1,1309 g	3,042	0,003042	2,89E-05	1,89E-05	6,72E-04	0,059	0,366	1,725	78,76%
6	10	12	11	0,009511 M	1,0822 g	3,497	0,003497	3,33E-05	2,32E-05	8,25E-04	0,076	0,471	1,691	72,16%
7	12	14	13	0,009511 M	1,1365 g	2,516	0,002516	2,39E-05	1,39E-05	4,94E-04	0,043	0,268	1,732	84,51%
8	14	16	15	0,009511 M	1,0587 g	2,476	0,002476	2,35E-05	1,35E-05	4,80E-04	0,045	0,280	1,568	82,14%
9	16	18	17	0,009511 M	1,1034 g	2,923	0,002923	2,78E-05	1,78E-05	6,31E-04	0,057	0,353	1,416	75,06%
10	18	20	19	0,009511 M	1,0690 g	2,723	0,002723	2,59E-05	1,59E-05	5,64E-04	0,053	0,326	1,439	77,38%
11	20	22	21	0,009511 M	1,0230 g	2,894	0,002894	2,75E-05	1,75E-05	6,22E-04	0,061	0,375	1,389	73,01%
12	22	24	23	0,009511 M	1,1135 g	2,971	0,002971	2,83E-05	1,82E-05	6,48E-04	0,058	0,359	1,446	75,18%
13	24	26	25	0,009511 M	1,0607 g	2,818	0,002818	2,68E-05	1,68E-05	5,96E-04	0,056	0,347	1,556	77,72%
14	26	28	27	0,009511 M	1,1690 g	2,718	0,002718	2,59E-05	1,58E-05	5,62E-04	0,048	0,297	1,775	83,28%
15	28	30	29	0,009511 M	1,0966 g	3,059	0,003059	2,91E-05	1,91E-05	6,77E-04	0,062	0,381	1,810	78,94%
16	30	32	31	0,009511 M	1,0910 g	3,107	0,003107	2,96E-05	1,95E-05	6,94E-04	0,064	0,392	1,783	77,99%
17	32	34	33	0,009511 M	1,0525 g	2,670	0,002670	2,54E-05	1,54E-05	5,46E-04	0,052	0,320	1,773	81,95%
18	34	36	35	0,009511 M	1,1227 g	3,901	0,003901	3,71E-05	2,71E-05	9,62E-04	0,086	0,529	1,870	71,73%
19	36	38	37	0,009511 M	1,1435 g	4,059	0,004059	3,86E-05	2,86E-05	1,01E-03	0,089	0,548	1,778	69,19%
20	38	40	39	0,009511 M	1,0953 g	3,251	0,003251	3,09E-05	2,09E-05	7,42E-04	0,068	0,418	1,788	76,61%
PROMEDIOS										0,057	0,354	1,648	78,53%	

Tabla 44. Perfil de contenido de Cl y perfil de eficiencia de la EEC (%) en espécimen tipo soporte de sección circular con ánodo de pasta grafito-cemento y humedad constante con capas absorbentes de polipropileno.

ÁNODO PASTA GRAFITO-CEMENTO CAPAS ABSORB. HUM.CONSTANTE			Especímenes tipo soporte sección CIRCULAR											
			PM Cl	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m³)		350	Densidad hormigón (kg/m³)		2160	PATRÓN (Cl % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)
Nº muestra	Prof. (mm)		Prof. Media	AgNO3	Masa muestra	Pto. Equival.	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl	(Cl)%	(Cl)% s/masa cemento		
1	0	2	1	0,009511 M	1,0958 g	1,107	1,11E-03	1,05E-05	5,14E-07	1,82E-05	0,0017	0,010	1,631	99,37%
2	2	4	3	0,009511 M	1,0902 g	1,120	1,12E-03	1,07E-05	6,37E-07	2,26E-05	0,0021	0,013	1,524	99,16%
3	4	6	5	0,009511 M	1,1645 g	2,083	2,08E-03	1,98E-05	9,80E-06	3,48E-04	0,0299	0,184	1,588	88,39%
4	6	8	7	0,009511 M	1,1656 g	2,011	2,01E-03	1,91E-05	9,11E-06	3,23E-04	0,0278	0,171	1,669	89,74%
5	8	10	9	0,009511 M	1,0861 g	1,663	1,66E-03	1,58E-05	5,80E-06	2,06E-04	0,0190	0,117	1,725	93,22%
6	10	12	11	0,009511 M	1,1023 g	1,970	1,97E-03	1,87E-05	8,72E-06	3,10E-04	0,0281	0,173	1,691	89,75%
7	12	14	13	0,009511 M	1,1284 g	2,552	2,55E-03	2,43E-05	1,43E-05	5,06E-04	0,0449	0,277	1,732	84,02%
8	14	16	15	0,009511 M	1,0576 g	3,257	3,26E-03	3,10E-05	2,10E-05	7,44E-04	0,0704	0,434	1,568	72,31%
9	16	18	17	0,009511 M	1,1710 g	3,639	3,64E-03	3,46E-05	2,46E-05	8,73E-04	0,0746	0,460	1,416	67,51%
10	18	20	19	0,009511 M	1,0785 g	3,004	3,00E-03	2,86E-05	1,86E-05	6,59E-04	0,0611	0,377	1,439	73,80%
11	20	22	21	0,009511 M	1,1050 g	3,066	3,07E-03	2,92E-05	1,91E-05	6,80E-04	0,0615	0,380	1,389	72,67%
12	22	24	23	0,009511 M	1,0948 g	3,386	3,39E-03	3,22E-05	2,22E-05	7,88E-04	0,0720	0,444	1,446	69,30%
13	24	26	25	0,009511 M	1,2016 g	3,134	3,13E-03	2,98E-05	1,98E-05	7,03E-04	0,0585	0,361	1,556	76,81%
14	26	28	27	0,009511 M	1,0402 g	3,456	3,46E-03	3,29E-05	2,29E-05	8,11E-04	0,0780	0,481	1,775	72,88%
15	28	30	29	0,009511 M	1,0178 g	3,400	3,40E-03	3,23E-05	2,23E-05	7,92E-04	0,0779	0,480	1,810	73,45%
16	30	32	31	0,009511 M	1,1163 g	3,039	3,04E-03	2,89E-05	1,89E-05	6,71E-04	0,0601	0,371	1,783	79,21%
17	32	34	33	0,009511 M	1,0574 g	3,632	3,63E-03	3,45E-05	2,45E-05	8,71E-04	0,0824	0,508	1,773	71,34%
18	34	36	35	0,009511 M	1,1248 g	3,974	3,97E-03	3,78E-05	2,78E-05	9,86E-04	0,0877	0,541	1,870	71,06%
19	36	38	37	0,009511 M	1,1618 g	4,008	4,01E-03	3,81E-05	2,81E-05	9,98E-04	0,0859	0,530	1,778	70,19%
20	38	40	39	0,009511 M	1,1521 g	3,366	3,37E-03	3,20E-05	2,20E-05	7,81E-04	0,0678	0,418	1,788	76,60%
PROMEDIOS											0,057	0,354	1,648	78,49%

Pasta de grafito-cemento como ánodo

Tabla 45. Perfil de contenido de Cl⁻ y perfil de eficiencia de la EEC (%). Ánodo de pasta grafito-cemento y riego manual sin polipropileno.

ÁNODO PASTA GRAFITO-CEMENTO SIN CAPAS ABSORB. RIEGO MANUAL			Especímenes tipo soporte sección CIRCULAR											
			PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m ³)		350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2160	PATRÓN (Cl ⁻) % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)
Nº muestra	Prof. (mm)		Prof. Media	AgNO ₃	Masa muestra	Pto. Equival.	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	(Cl ⁻)%	(Cl ⁻)% s/masa cemento		
1	0	2	1	0,009511 M	1,0763 g	1,068	0,001068	1,02E-05	1,43E-07	5,07E-06	0,0005	0,003	1,631	99,82%
2	2	4	3	0,009511 M	1,2090 g	2,205	0,002205	2,10E-05	1,10E-05	3,89E-04	0,0322	0,199	1,524	86,97%
3	4	6	5	0,009511 M	1,0301 g	3,213	0,003213	3,06E-05	2,05E-05	7,29E-04	0,0708	0,437	1,588	72,48%
4	6	8	7	0,009511 M	0,9973 g	3,279	0,003279	3,12E-05	2,12E-05	7,52E-04	0,0754	0,465	1,669	72,13%
5	8	10	9	0,009511 M	1,0015 g	4,119	0,004119	3,92E-05	2,92E-05	1,04E-03	0,1034	0,638	1,725	63,02%
6	10	12	11	0,009511 M	0,9987 g	4,354	0,004354	4,14E-05	3,14E-05	1,11E-03	0,1116	0,689	1,691	59,26%
7	12	14	13	0,009511 M	1,0014 g	4,632	0,004632	4,41E-05	3,40E-05	1,21E-03	0,1207	0,745	1,732	57,00%
8	14	16	15	0,009511 M	1,0568 g	4,546	0,004546	4,32E-05	3,32E-05	1,18E-03	0,1116	0,689	1,568	56,08%
9	16	18	17	0,009511 M	0,9872 g	4,002	0,004002	3,81E-05	2,80E-05	9,96E-04	0,1009	0,622	1,416	56,05%
10	18	20	19	0,009511 M	1,0931 g	3,771	0,003771	3,59E-05	2,59E-05	9,18E-04	0,0840	0,518	1,439	63,99%
11	20	22	21	0,009511 M	1,0010 g	3,492	0,003492	3,32E-05	2,32E-05	8,24E-04	0,0823	0,508	1,389	63,45%
12	22	24	23	0,009511 M	1,0821 g	3,433	0,003433	3,27E-05	2,26E-05	8,04E-04	0,0743	0,458	1,446	68,31%
13	24	26	25	0,009511 M	1,1342 g	3,782	0,003782	3,60E-05	2,60E-05	9,21E-04	0,0812	0,501	1,556	67,78%
14	26	28	27	0,009511 M	1,0823 g	4,552	0,0046	4,33E-05	3,33E-05	1,18E-03	0,1092	0,674	1,775	62,04%
15	28	30	29	0,009511 M	1,0515 g	4,403	0,0044	4,19E-05	3,19E-05	1,13E-03	0,1076	0,664	1,810	63,32%
16	30	32	31	0,009511 M	1,0723 g	4,088	0,0041	3,89E-05	2,89E-05	1,02E-03	0,0956	0,590	1,783	66,92%
17	32	34	33	0,009511 M	1,0752 g	4,091	0,0041	3,89E-05	2,89E-05	1,03E-03	0,0954	0,589	1,773	66,79%
18	34	36	35	0,009511 M	1,1600 g	3,594	0,0036	3,42E-05	2,42E-05	8,58E-04	0,0740	0,456	1,870	75,59%
19	36	38	37	0,009511 M	1,0814 g	3,369	0,0034	3,20E-05	2,20E-05	7,82E-04	0,0723	0,446	1,778	74,90%
20	38	40	39	0,009511 M	1,0700 g	4,178	0,0042	3,97E-05	2,97E-05	1,06E-03	0,0986	0,609	1,788	65,96%
PROMEDIOS											0,090	0,552	1,648	66,42%

Tabla 46. Perfil de contenido de Cl y perfil de eficiencia de la EEC (%) Ánodo de pasta grafito-cemento y riego periódico sin polipropileno.

ÁNODO PASTA GRAFITO-CEMENTO RIEGO PERIÓDICO			Especímenes tipo soporte sección CIRCULAR											
			PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m ³)		350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2160		
Nº muestra	Prof. (mm)	Prof. Media	AgNO3	Masa muestra	Pto. Equival.	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	(Cl ⁻)%	(Cl ⁻)% s/masa cemento	PATRÓN (Cl ⁻) % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)	
1	0	2	1	0,009830 M	1,0984 g	7,146	0,007146	7,02E-05	6,02E-05	2,14E-03	0,1947	1,201	1,631	26,34%
2	2	4	3	0,009830 M	1,1030 g	3,456	0,003456	3,40E-05	2,40E-05	8,50E-04	0,0771	0,476	1,524	68,77%
3	4	6	5	0,009830 M	1,1830 g	2,188	0,002188	2,15E-05	1,15E-05	4,08E-04	0,0345	0,213	1,588	86,59%
4	6	8	7	0,009830 M	1,1110 g	1,660	0,001660	1,63E-05	6,30E-06	2,24E-04	0,0201	0,124	1,669	92,55%
5	8	10	9	0,009830 M	1,1431 g	2,045	0,002045	2,01E-05	1,01E-05	3,58E-04	0,0313	0,193	1,725	88,79%
6	10	12	11	0,009830 M	1,1048 g	1,989	0,001989	1,96E-05	9,54E-06	3,39E-04	0,0306	0,189	1,691	88,81%
7	12	14	13	0,009830 M	1,1232 g	2,801	0,002801	2,75E-05	1,75E-05	6,22E-04	0,0554	0,342	1,732	80,27%
8	14	16	15	0,009830 M	1,1620 g	2,841	0,002841	2,79E-05	1,79E-05	6,36E-04	0,0547	0,338	1,568	78,46%
9	16	18	17	0,009830 M	1,1177 g	3,117	0,003117	3,06E-05	2,06E-05	7,32E-04	0,0655	0,404	1,416	71,45%
10	18	20	19	0,009830 M	1,1540 g	3,241	0,003241	3,19E-05	2,18E-05	7,75E-04	0,0672	0,415	1,439	71,18%
11	20	22	21	0,009830 M	1,1110 g	1,765	0,001765	1,73E-05	7,33E-06	2,60E-04	0,0234	0,145	1,389	89,59%
12	22	24	23	0,009830 M	1,1122 g	3,008	0,003008	2,96E-05	1,96E-05	6,94E-04	0,0624	0,385	1,446	73,37%
13	24	26	25	0,009830 M	1,1060 g	3,028	0,003028	2,98E-05	1,98E-05	7,01E-04	0,0634	0,391	1,556	74,86%
14	26	28	27	0,009830 M	1,1030 g	2,782	0,002782	2,73E-05	1,73E-05	6,15E-04	0,0558	0,344	1,775	80,60%
15	28	30	29	0,009830 M	1,1076 g	2,611	0,002611	2,57E-05	1,57E-05	5,56E-04	0,0502	0,310	1,810	82,90%
16	30	32	31	0,009830 M	1,1191 g	2,678	0,002678	2,63E-05	1,63E-05	5,79E-04	0,0517	0,319	1,783	82,09%
17	32	34	33	0,009830 M	1,1358 g	3,007	0,003007	2,96E-05	1,95E-05	6,94E-04	0,0611	0,377	1,773	78,74%
18	34	36	35	0,009830 M	1,1150 g	3,097	0,003097	3,04E-05	2,04E-05	7,25E-04	0,0650	0,401	1,870	78,53%
19	36	38	37	0,009830 M	1,1152 g	2,461	0,002461	2,42E-05	1,42E-05	5,03E-04	0,0451	0,279	1,778	84,33%
20	38	40	39	0,009830 M	1,1221 g	2,916	0,002916	2,87E-05	1,86E-05	6,62E-04	0,0590	0,364	1,788	79,64%
PROMEDIOS											0,051	0,316	1,648	80,61%

Tabla 47. Especímenes tipo soporte de sección rectangular. Perfil de contenido de Cl⁻ (% s7 masa de cemento) patrón inicial.

Especímenes tipo soporte sección RECTANGULAR												
PATRON INICIAL		PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m ³)		350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2150	
Nº muestra	Prof.(mm)		Prof. media	AgNO3	Masa muestra	Pto. equivalencia	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	Cl ⁻ (%)	Cl ⁻ (% s/masa cemento)
1	0	2	1	0,009830 M	1,1108 g	8,160	0,008160	8,02E-05	7,02E-05	2,49E-03	0,224	1,378
2	2	4	3	0,009830 M	1,1013 g	4,907	0,004907	4,82E-05	3,82E-05	1,36E-03	0,123	0,757
3	4	6	5	0,009830 M	1,1580 g	3,873	0,003873	3,81E-05	2,81E-05	9,96E-04	0,086	0,528
4	6	8	7	0,009830 M	1,0878 g	4,257	0,004257	4,18E-05	3,18E-05	1,13E-03	0,104	0,638
5	8	10	9	0,009830 M	1,1620 g	7,535	0,007535	7,41E-05	6,41E-05	2,27E-03	0,196	1,202
6	10	12	11	0,009830 M	1,1148 g	8,481	0,008481	8,34E-05	7,34E-05	2,60E-03	0,234	1,435
7	12	14	13	0,009830 M	1,0979 g	9,141	0,009141	8,99E-05	7,98E-05	2,83E-03	0,258	1,586
8	14	16	15	0,009830 M	1,1836 g	10,166	0,010166	9,99E-05	8,99E-05	3,19E-03	0,270	1,657
9	16	18	17	0,009830 M	1,0686 g	10,713	0,010713	1,05E-04	9,53E-05	3,38E-03	0,317	1,945
10	18	20	19	0,009830 M	1,1359 g	11,910	0,011910	1,17E-04	1,07E-04	3,80E-03	0,335	2,055
11	20	22	21	0,009830 M	1,1253 g	12,153	0,012153	1,19E-04	1,09E-04	3,89E-03	0,345	2,121
12	22	24	23	0,009830 M	1,0770 g	11,521	0,011521	1,13E-04	1,03E-04	3,66E-03	0,340	2,090
13	24	26	25	0,009830 M	1,0939 g	11,511	0,011511	1,13E-04	1,03E-04	3,66E-03	0,335	2,056
14	26	28	27	0,009830 M	1,0892 g	11,995	0,011995	1,18E-04	1,08E-04	3,83E-03	0,352	2,160
15	28	30	29	0,008370 M	1,0810 g	10,542	0,010542	8,82E-05	7,82E-05	2,78E-03	0,257	1,578
16	30	32	31	0,008370 M	1,1317 g	11,312	0,011312	9,47E-05	8,47E-05	3,01E-03	0,266	1,631
17	32	34	33	0,008370 M	1,1739 g	12,048	0,012048	1,01E-04	9,08E-05	3,22E-03	0,275	1,687
18	34	36	35	0,008370 M	1,0982 g	12,141	0,012141	1,02E-04	9,16E-05	3,25E-03	0,296	1,819
19	36	38	37	0,008370 M	1,1067 g	10,796	0,010796	9,04E-05	8,03E-05	2,85E-03	0,258	1,583
20	38	40	39	0,008370 M	1,1714 g	10,848	0,010848	9,08E-05	8,08E-05	2,87E-03	0,245	1,504
											PROMEDIO	1,581

Tabla 48. Perfil de contenido de Cl y perfil de eficiencia de la EEC (%). Ánodo de malla Ti-RuO₂ y riego continuo, testigo centro cara mayor.

Especímenes tipo soporte sección RECTANGULAR														
ÁNODO MALLA Ti-RuO ₂ CENTRO		PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,0E-05	Cont.cemento (kg/m ³)			350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2150		
Nº muestra	Prof. (mm)	Prof. Media	AgNO ₃	Masa muestra	Pto. equivalencia	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	Cl ⁻ % s/masa horm.)	(Cl ⁻)% s/masa cemento	PATRON (Cl ⁻ % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)	
1	0	2	1	0,009660 M	1,0227 g	2,469	0,00247	2,39E-05	1,38E-05	4,91E-04	0,0480	0,295	1,378	78,59%
2	2	4	3	0,009660 M	1,0423 g	2,165	0,00217	2,09E-05	1,09E-05	3,87E-04	0,0371	0,228	0,757	69,87%
3	4	6	5	0,009660 M	1,0027 g	2,497	0,00250	2,41E-05	1,41E-05	5,01E-04	0,0499	0,307	0,528	41,94%
4	6	8	7	0,009660 M	1,0246 g	3,734	0,00373	3,61E-05	2,61E-05	9,25E-04	0,0903	0,555	0,638	13,10%
5	8	10	9	0,009660 M	1,0156 g	5,227	0,00523	5,05E-05	4,05E-05	1,44E-03	0,1415	0,869	1,202	27,70%
6	10	12	11	0,009660 M	1,0322 g	5,825	0,00583	5,63E-05	4,63E-05	1,64E-03	0,1591	0,977	1,435	31,90%
7	12	14	13	0,009660 M	1,1454 g	6,982	0,00698	6,74E-05	5,74E-05	2,04E-03	0,1780	1,093	1,586	31,05%
8	14	16	15	0,009660 M	1,0456 g	6,627	0,00663	6,40E-05	5,40E-05	1,92E-03	0,1833	1,126	1,657	32,02%
9	16	18	17	0,009660 M	1,0348 g	6,915	0,00692	6,68E-05	5,68E-05	2,02E-03	0,1948	1,197	1,945	38,47%
10	18	20	19	0,009660 M	1,0070 g	6,799	0,00680	6,57E-05	5,57E-05	1,98E-03	0,1962	1,205	2,055	41,35%
11	20	22	21	0,009660 M	1,0390 g	6,378	0,00638	6,16E-05	5,16E-05	1,83E-03	0,1763	1,083	2,121	48,94%
12	22	24	23	0,009660 M	1,0066 g	6,197	0,00620	5,99E-05	4,98E-05	1,77E-03	0,1758	1,080	2,090	48,34%
13	24	26	25	0,009660 M	1,0091 g	6,470	0,00647	6,25E-05	5,25E-05	1,86E-03	0,1846	1,134	2,056	44,84%
14	26	28	27	0,009660 M	1,0247 g	5,835	0,00584	5,64E-05	4,64E-05	1,65E-03	0,1606	0,986	2,160	54,34%
15	28	30	29	0,009660 M	1,0291 g	5,943	0,00594	5,74E-05	4,74E-05	1,68E-03	0,1635	1,004	1,578	36,35%
16	30	32	31	0,009660 M	1,0748 g	5,928	0,00593	5,73E-05	4,72E-05	1,68E-03	0,1561	0,959	1,631	41,24%
17	32	34	33	0,009660 M	1,0318 g	6,215	0,00622	6,00E-05	5,00E-05	1,78E-03	0,1721	1,057	1,687	37,34%
18	34	36	35	0,009660 M	1,0407 g	6,164	0,00616	5,95E-05	4,95E-05	1,76E-03	0,1690	1,038	1,819	42,94%
19	36	38	37	0,009660 M	1,0253 g	6,751	0,00675	6,52E-05	5,52E-05	1,96E-03	0,1911	1,174	1,583	25,84%
20	38	40	39	0,009660 M	1,0530 g	6,248	0,00625	6,04E-05	5,03E-05	1,79E-03	0,1697	1,043	1,504	30,68%
PROMEDIOS										0,155	0,953	1,581	38,85%	

Pasta de grafito-cemento como ánodo

Tabla 49. Perfil de contenido de Cl⁻ y perfil de eficiencia de la EEC (%.) Ánodo de pasta grafito-cemento y riego continuo, testigo centro cara mayor.

ÁNODO PASTA GRAFITO-CEMENTO CAPAS ABSORB. HUM.CONSTANTE			Especímenes tipo soporte sección RECTANGULAR											
			PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m³)		350	Densidad hormigón (kg/m³)		2150		
Nº muestra	Prof. (mm)		Prof. Media	AgNO3	Masa muestra	Pto. Equival.	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	(Cl ⁻)%	(Cl ⁻)% s/masa cemento	PATRÓN (Cl ⁻) % s/masa cemento	EFICIENCIA (%)
1	0	2	1	0,008370 M	1,0685 g	1,9840	0,00198	1,66E-05	6,59E-06	0,0002	0,0219	0,135	1,378	90,24%
2	2	4	3	0,008370 M	1,0744 g	1,8540	0,00185	1,55E-05	5,50E-06	0,0002	0,0182	0,112	0,757	85,24%
3	4	6	5	0,008370 M	1,0590 g	1,8950	0,00190	1,59E-05	5,85E-06	0,0002	0,0196	0,120	0,528	77,22%
4	6	8	7	0,008370 M	1,1248 g	2,5660	0,00257	2,15E-05	1,15E-05	0,0004	0,0362	0,222	0,638	65,17%
5	8	10	9	0,008370 M	1,0573 g	3,2070	0,00321	2,68E-05	1,68E-05	0,0006	0,0565	0,347	1,202	71,13%
6	10	12	11	0,008370 M	1,0740 g	3,7570	0,00376	3,14E-05	2,14E-05	0,0008	0,0708	0,435	1,435	69,67%
7	12	14	13	0,008370 M	1,1256 g	5,2360	0,00524	4,38E-05	3,38E-05	0,0012	0,1066	0,655	1,586	58,70%
8	14	16	15	0,008370 M	1,0481 g	5,5730	0,00557	4,66E-05	3,66E-05	0,0013	0,1241	0,762	1,657	53,99%
9	16	18	17	0,008370 M	1,0923 g	5,9780	0,00598	5,00E-05	4,00E-05	0,0014	0,1301	0,799	1,945	58,91%
10	18	20	19	0,008370 M	1,0456 g	5,8890	0,00589	4,93E-05	3,93E-05	0,0014	0,1333	0,819	2,055	60,15%
11	20	22	21	0,008370 M	1,0781 g	6,1750	0,00618	5,17E-05	4,17E-05	0,0015	0,1372	0,843	2,121	60,26%
12	22	24	23	0,008370 M	1,0649 g	6,2110	0,00621	5,20E-05	4,20E-05	0,0015	0,1399	0,859	2,090	58,88%
13	24	26	25	0,008370 M	1,0609 g	5,9800	0,00598	5,01E-05	4,00E-05	0,0014	0,1340	0,823	2,056	59,97%
14	26	28	27	0,008370 M	1,0394 g	5,7620	0,00576	4,82E-05	3,82E-05	0,0014	0,1305	0,802	2,160	62,89%
15	28	30	29	0,009660 M	1,0820 g	6,4260	0,00643	6,21E-05	5,21E-05	0,0018	0,1708	1,049	1,578	33,51%
16	30	32	31	0,009660 M	1,0236 g	6,4590	0,00646	6,24E-05	5,24E-05	0,0019	0,1817	1,116	1,631	31,60%
17	32	34	33	0,009660 M	1,1038 g	6,5470	0,00655	6,32E-05	5,32E-05	0,0019	0,1712	1,052	1,687	37,67%
18	34	36	35	0,009660 M	1,1067 g	6,3070	0,00631	6,09E-05	5,09E-05	0,0018	0,1633	1,003	1,819	44,85%
19	36	38	37	0,009660 M	1,0504 g	6,0640	0,00606	5,86E-05	4,86E-05	0,0017	0,1641	1,008	1,583	36,32%
20	38	40	39	0,009660 M	1,1233 g	5,5840	0,00558	5,39E-05	4,39E-05	0,0016	0,1388	0,853	1,504	43,30%
PROMEDIOS											0,117	0,720	1,581	56,29%

Tabla 50. Perfil de contenido de Cl y perfil de eficiencia de la EEC (%) Ánodo de pasta grafito-cemento y riego periódico, testigo centro cara mayor.

ÁNODO PASTA GRAFITO-CEMENTO. RIEGO PERIÓDICO CENTRO			Especímenes tipo soporte sección RECTANGULAR										PATRÓN (Cl ⁻ % s/masa cemento)		EFICIENCIA (%)
			PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m ³)		350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2150			
Nº muestra	Prof. (mm)		Prof. Media	AgNO ₃	Masa muestra	Pto. Equival.	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	(Cl ⁻)%	(Cl ⁻)% s/masa cemento			
1	0	2	1	0,009660 M	1,0227 g	2,469	0,00247	2,39E-05	1,38E-05	4,91E-04	0,0480	0,295	1,378	78,59%	
2	2	4	3	0,009660 M	1,0423 g	2,165	0,00217	2,09E-05	1,09E-05	3,87E-04	0,0371	0,228	0,757	69,87%	
3	4	6	5	0,009660 M	1,0027 g	2,497	0,00250	2,41E-05	1,41E-05	5,01E-04	0,0499	0,307	0,528	41,94%	
4	6	8	7	0,009660 M	1,0246 g	3,734	0,00373	3,61E-05	2,61E-05	9,25E-04	0,0903	0,555	0,638	13,10%	
5	8	10	9	0,009660 M	1,0156 g	5,227	0,00523	5,05E-05	4,05E-05	1,44E-03	0,1415	0,869	1,202	27,70%	
6	10	12	11	0,009660 M	1,0322 g	5,825	0,00583	5,63E-05	4,63E-05	1,64E-03	0,1591	0,977	1,435	31,90%	
7	12	14	13	0,009660 M	1,1454 g	6,982	0,00698	6,74E-05	5,74E-05	2,04E-03	0,1780	1,093	1,586	31,05%	
8	14	16	15	0,009660 M	1,0456 g	6,627	0,00663	6,40E-05	5,40E-05	1,92E-03	0,1833	1,126	1,657	32,02%	
9	16	18	17	0,009660 M	1,0348 g	6,915	0,00692	6,68E-05	5,68E-05	2,02E-03	0,1948	1,197	1,945	38,47%	
10	18	20	19	0,009660 M	1,0070 g	6,799	0,00680	6,57E-05	5,57E-05	1,98E-03	0,1962	1,205	2,055	41,35%	
11	20	22	21	0,009660 M	1,0390 g	6,378	0,00638	6,16E-05	5,16E-05	1,83E-03	0,1763	1,083	2,121	48,94%	
12	22	24	23	0,009660 M	1,0066 g	6,197	0,00620	5,99E-05	4,98E-05	1,77E-03	0,1758	1,080	2,090	48,34%	
13	24	26	25	0,009660 M	1,0091 g	6,470	0,00647	6,25E-05	5,25E-05	1,86E-03	0,1846	1,134	2,056	44,84%	
14	26	28	27	0,009660 M	1,0247 g	5,835	0,00584	5,64E-05	4,64E-05	1,65E-03	0,1606	0,986	2,160	54,34%	
15	28	30	29	0,009660 M	1,0291 g	5,943	0,00594	5,74E-05	4,74E-05	1,68E-03	0,1635	1,004	1,578	36,35%	
16	30	32	31	0,009660 M	1,0748 g	5,928	0,00593	5,73E-05	4,72E-05	1,68E-03	0,1561	0,959	1,631	41,24%	
17	32	34	33	0,009660 M	1,0318 g	6,215	0,00622	6,00E-05	5,00E-05	1,78E-03	0,1721	1,057	1,687	37,34%	
18	34	36	35	0,009660 M	1,0407 g	6,164	0,00616	5,95E-05	4,95E-05	1,76E-03	0,1690	1,038	1,819	42,94%	
19	36	38	37	0,009660 M	1,0253 g	6,751	0,00675	6,52E-05	5,52E-05	1,96E-03	0,1911	1,174	1,583	25,84%	
20	38	40	39	0,009660 M	1,0530 g	6,248	0,00625	6,04E-05	5,03E-05	1,79E-03	0,1697	1,043	1,504	30,68%	
PROMEDIOS											0,155	0,953	1,581	38,85%	

Pasta de grafito-cemento como ánodo

Tabla 51. Perfil de contenido de Cl⁻ y perfil de eficiencia de la EEC (%). Ánodo de malla Ti-RuO₂ y riego continuo, testigo recubrimiento.

ÁNODO MALLA Ti-RuO ₂ (RECUBRIMIENTO)			Especímenes tipo soporte sección RECTANGULAR											
			PM Cl ⁻	35,5	Estándar	1,0E-05	Cont.cemento (kg/m ³)		350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2150	PATRÓN (Cl ⁻ % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)
Nº muestra	Prof. (mm)		Prof. Media	AgNO ₃	Masa muestra	Pto. equivalencia	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	Cl ⁻ % s/masa horm.)	(Cl ⁻) % s/masa cemento		
1	0	2	1	0,007520 M	1,0163 g	1,631	0,001631	1,23E-05	2,25E-06	7,99E-05	0,008	0,048	1,378	96,50%
2	2	4	3	0,007520 M	1,0017 g	1,570	0,001570	1,18E-05	1,79E-06	6,36E-05	0,006	0,039	0,757	94,85%
3	4	6	5	0,007520 M	1,0860 g	1,585	0,001585	1,19E-05	1,90E-06	6,76E-05	0,006	0,038	0,528	92,76%
4	6	8	7	0,007520 M	1,0154 g	1,738	0,001738	1,31E-05	3,05E-06	1,08E-04	0,011	0,066	0,638	89,72%
5	8	10	9	0,007520 M	1,0088 g	2,509	0,002509	1,89E-05	8,85E-06	3,14E-04	0,031	0,191	1,202	84,08%
6	10	12	11	0,007520 M	1,0565 g	3,717	0,003717	2,80E-05	1,79E-05	6,37E-04	0,060	0,370	1,435	74,20%
7	12	14	13	0,007520 M	1,0359 g	4,176	0,004176	3,14E-05	2,14E-05	7,59E-04	0,073	0,450	1,586	71,61%
8	14	16	15	0,007520 M	1,0503 g	4,229	0,004229	3,18E-05	2,18E-05	7,73E-04	0,074	0,452	1,657	72,69%
9	16	18	17	0,007520 M	1,0760 g	4,078	0,004078	3,07E-05	2,07E-05	7,33E-04	0,068	0,419	1,945	78,48%
10	18	20	19	0,007520 M	1,1013 g	4,153	0,004153	3,12E-05	2,12E-05	7,53E-04	0,068	0,420	2,055	79,56%
11	20	22	21	0,007520 M	1,0441 g	3,670	0,003670	2,76E-05	1,76E-05	6,24E-04	0,060	0,367	2,121	82,69%
12	22	24	23	0,007520 M	1,0299 g	3,490	0,003490	2,62E-05	1,62E-05	5,76E-04	0,056	0,344	2,090	83,56%
13	24	26	25	0,007520 M	1,0422 g	3,524	0,003524	2,65E-05	1,65E-05	5,85E-04	0,056	0,345	2,056	83,22%
14	26	28	27	0,007520 M	1,0835 g	3,640	0,003640	2,74E-05	1,74E-05	6,16E-04	0,057	0,349	2,160	83,83%
15	28	30	29	0,007520 M	1,0077 g	3,401	0,003401	2,56E-05	1,56E-05	5,52E-04	0,055	0,337	1,578	78,66%
16	30	32	31	0,007520 M	1,0812 g	3,386	0,003386	2,55E-05	1,54E-05	5,48E-04	0,051	0,312	1,631	80,90%
17	32	34	33	0,007520 M	1,0229 g	3,337	0,003337	2,51E-05	1,51E-05	5,35E-04	0,052	0,321	1,687	80,95%
18	34	36	35	0,007520 M	1,0160 g	3,208	0,003208	2,41E-05	1,41E-05	5,01E-04	0,049	0,303	1,819	83,35%
19	36	38	37	0,007520 M	1,0335 g	3,223	0,003223	2,42E-05	1,42E-05	5,05E-04	0,049	0,300	1,583	81,05%
20	38	40	39	0,007520 M	1,0048 g	2,929	0,002929	2,20E-05	1,20E-05	4,26E-04	0,042	0,261	1,504	82,67%
PROMEDIOS											0,049	0,299	1,581	82,04%

Tabla 52. Perfil de contenido de Cl y perfil de eficiencia de la EEC (%) Ánodo de pasta grafito-cemento y riego periódico, testigo recubrimiento.

ÁNODO PASTA GRAFITO-CEMENTO. RIEGO PERIÓDICO (RECUBRIMIENTO)		Especímenes tipo soporte sección RECTANGULAR												
		PM Cl	35,5	Estándar	1,00E-05	Cont.cemento (kg/m ³)		350	Densidad hormigón (kg/m ³)		2150	PATRÓN (Cl ⁻ % s/masa cemento)	EFICIENCIA (%)	
Nº muestra	Prof. (mm)	Prof. Media	AgNO3	Masa muestra	Pto. Equival.	Pto. Equival. (L)	Moles	Moles - estándar	g Cl ⁻	(Cl ⁻)%	(Cl ⁻)% s/masa cemento			
1	0	2	1	0,007520 M	1,0025 g	3,277	0,003277	2,46E-05	1,46E-05	5,19E-04	0,0518	0,318	1,378	76,91%
2	2	4	3	0,007520 M	1,0595 g	3,038	0,003038	2,28E-05	1,28E-05	4,55E-04	0,0430	0,264	0,757	65,11%
3	4	6	5	0,007520 M	1,0109 g	2,792	0,002792	2,10E-05	1,10E-05	3,90E-04	0,0386	0,237	0,528	55,17%
4	6	8	7	0,007520 M	1,0570 g	3,694	0,003694	2,78E-05	1,78E-05	6,31E-04	0,0597	0,366	0,638	42,57%
5	8	10	9	0,007520 M	1,0394 g	3,958	0,003958	2,98E-05	1,97E-05	7,01E-04	0,0675	0,414	1,202	65,53%
6	10	12	11	0,007520 M	1,1029 g	6,063	0,006063	4,56E-05	3,56E-05	1,26E-03	0,1145	0,703	1,435	50,97%
7	12	14	13	0,007520 M	1,0072 g	6,328	0,006328	4,76E-05	3,76E-05	1,33E-03	0,1324	0,813	1,586	48,70%
8	14	16	15	0,007520 M	1,1108 g	4,709	0,004709	3,54E-05	2,54E-05	9,02E-04	0,0812	0,499	1,657	69,90%
9	16	18	17	0,007520 M	1,0254 g	7,440	0,007440	5,59E-05	4,59E-05	1,63E-03	0,1590	0,977	1,945	49,77%
10	18	20	19	0,007520 M	1,0324 g	7,537	0,007537	5,67E-05	4,67E-05	1,66E-03	0,1605	0,986	2,055	52,04%
11	20	22	21	0,007520 M	1,0290 g	7,616	0,007616	5,73E-05	4,73E-05	1,68E-03	0,1630	1,002	2,121	52,78%
12	22	24	23	0,007520 M	1,0925 g	7,838	0,007838	5,89E-05	4,89E-05	1,74E-03	0,1590	0,977	2,090	53,28%
13	24	26	25	0,007520 M	1,0252 g	7,456	0,007456	5,61E-05	4,61E-05	1,63E-03	0,1595	0,980	2,056	52,35%
14	26	28	27	0,007520 M	1,0168 g	7,677	0,007677	5,77E-05	4,77E-05	1,69E-03	0,1666	1,023	2,160	52,63%
15	28	30	29	0,007520 M	1,1358 g	8,061	0,008061	6,06E-05	5,06E-05	1,80E-03	0,1582	0,972	1,578	38,43%
16	30	32	31	0,007520 M	1,0039 g	6,305	0,006305	4,74E-05	3,74E-05	1,33E-03	0,1322	0,812	1,631	50,21%
17	32	34	33	0,007520 M	1,1586 g	7,182	0,007182	5,40E-05	4,40E-05	1,56E-03	0,1348	0,828	1,687	50,92%
18	34	36	35	0,007520 M	1,0010 g	5,981	0,005981	4,50E-05	3,50E-05	1,24E-03	0,1240	0,762	1,819	58,13%
19	36	38	37	0,007520 M	1,0753 g	6,386	0,006386	4,80E-05	3,80E-05	1,35E-03	0,1255	0,771	1,583	51,31%
20	38	40	39	0,007520 M	1,0131 g	6,596	0,006596	4,96E-05	3,96E-05	1,41E-03	0,1387	0,852	1,504	43,34%
PROMEDIOS											0,122	0,749	1,581	52,80%

Anexos

	Cond.B NaCl 0,5 M	Efeed			0,403	0,516	0,516	0,626	0,681	0,734	0,676	0,743	0,762	0,781	0,814	0,798	0,816	0,817	0,813	0,826	0,878	0,759	0,811	0,808	0,653	0,756	0,735	0,858	0,907	0,834	0,861	0,823
	rociado	Ean			0,41	0,418	0,207	0,313	0,358	0,424	0,346	0,403	0,441	0,464	0,51	0,506	0,519	0,484	0,483	0,497	0,531	0,415	0,455	0,495	0,277	0,391	0,361	0,475	0,524	0,462	0,483	0,452
		Ecat 1			0,005	-0,34	0,341	-0,31	0,315	0,305	0,323	0,335	0,316	0,309	0,296	0,287	0,283	0,203	0,294	0,234	0,319	0,302	0,304	-0,264	0,335	0,323	0,329	0,343	0,333	0,323	-0,33	-0,314
		Ecorr	-0,3		0,285	0,217	-0,22	0,149	0,262	0,414	0,408	-0,4	0,399	0,404	0,375	0,421	-0,44	0,441	0,453	0,452	0,453	0,477	0,479	-0,483	0,461	0,454	0,467	0,491	0,485	0,478	-0,484	-0,49
		icorr								0,965	1,017	1,188	1,26	1,479	1,035	1,04	no co	1,861	1,423	1,81	1,094	0,849	0,873	1,1	2,81	3,245	5,298	2,188	1,348	1,808	2,078	1,628
		Ecat 2				0,267	-0,26	0,279		0,248	0,245	0,235	0,222	0,223	0,195	0,258	0,274	0,269	0,282	0,276	0,297	0,296	-0,281	0,308	-0,31	0,314	0,327	0,316	0,305	-0,315	-0,294	
		Inst.off	0	0	-	-	0,074	0,05	0,036		0,075	0,09	0,081	0,087	0,073	0,092	0,025	0,071	0,025	0,048	0,043	0,005	0,008	-0,017	0,027	0,013	0,015	0,016	0,017	0,018	0,015	0,02
	Cond.B	Efeed			0,6	0,366	0,491	0,802	0,827	0,887	0,755	0,888	1,008	1,042	1,074	1,072	1,024	0,939	0,96	1,013	0,962	0,815	1,038	0,95	1,117	1,02	1,052	0,947	0,999	0,89	1,031	1,064
	Previa EEC	Ean			0,28	0,164	0,218	0,478	0,479	0,638	0,498	0,601	0,733	0,766	0,813	0,827	0,793	0,69	0,729	0,767	0,692	0,55	0,721	0,645	0,724	0,649	0,675	0,556	0,602	0,486	0,633	0,697
		Ecat 1			0,312	0,153	0,262	0,282	0,312	-0,25	0,251	0,283	-0,26	0,253	0,241	0,231	0,216	-0,05	0,35	0,233	0,166	0,223	0,275	-0,25	0,364	0,353	-0,35	0,356	0,363	0,371	-0,359	-0,312
		Ecorr	0,165		0,035	0,069	0,068	0,05	0,135	0,017	0,029	0,046	0,264	0,141	0,083	0,024	0,295	0,041	0,364	0,361	0,394	0,407	0,425	-0,441	0,482	0,471	0,485	-0,49	0,496	0,489	-0,485	-0,451
		icorr								0,627	0,559	0,274	0,215	0,777	0,467	1,179	1,288	1,148	1,663	1,406	0,982	1,292	0,954	1,167	3,79	1,899	2,319	2,036	1,751	3,193	3,055	1,33
		Ecat 2				0,35	0,332	0,137		0,347	0,375	0,351	0,379	0,406	0,378	0,422	0,49	0,497	0,483	0,086	0,081	0,244	-0,251	0,357	0,344	0,345	0,354	0,352	0,356	-0,346	-0,309	
		Inst.off	0	0	-	-	0,612	0,614	0,175		0,598	0,658	0,611	0,632	0,647	0,609	0,638	0,54	0,147	0,716	-0,08	0,142	0,031	-0,001	0,007	0,009	0,005	0,002	0,011	0,015	0,013	0,003

Tabla 53. Toma de datos electroquímicos de las probetas prismáticas tipo losa durante la primera etapa del proceso de PC.

Pasta de grafito-cemento como ánodo

CONTROL DE MEDICIONES PROTECCIÓN CATÓDICA																			
SEGUNDA FASE: PC después de extracción de testigos:20 mA/m ²			2013				Desde el 5/12 25 mA/m ²				enero diciembre 2014				Desde el 30/01 40 mA/m ²				Sin paso corriente
		semana	08-15	15-22	22-29	29-06	06-13	13-20	20-27	27-03		03-09 feb	10-16 feb	17-23 feb	03-09 mar	10-16 mar			
		día	14	21	28	5	12	19	26	2	10	5	12	19	5	13			
PC	Cond.A NaCl 1 M	Efeed	499	1090	1086	1080	246	230	244	297	236	1310	1198	1258	1264				
	estanc.	Ean	179	697	674	656	-90	-128	-98	-47	-120	805	672	732	755				
	con paso c.	Ecat 1*	-319	-386	-399	-420	-337	-354	-343	-341	-361	-501	-498	-507	-506				
		Ecat 1	-318	-228	-270	-304	-313	-331	-321	-317	-338	-485	-512	-499	-513	-513			
		Ecat 2	-207	-192	7	-258	-264	-291	-274	-279	-305	-390	-404	-407	-383	-296			
		Inst.off	111	36	277	46	49	40	47	38	33	95	108	92	130	217			
	Cond.B NaCl 0,5 M	Efeed	665	1442	1350	1290	322	281	297	317	290	1594	1462	1499	1545				
	rociado	Ean	358	1003	869	799	-5	-19	-14	37	-62	1013	995	1022	1017				
	con paso c.	Ecat 1*	-307	-448	-460	-486	-330	-301	-314	-289	-346	-583	-440	-468	-525				
		Ecat 1	-200	-101	-118	-197	-233	-211	-206	-158	-226	-454	-433	-352	-500	-500			
		Ecat 2	-112	-40	-190	-218	-212	-200	-186	-152	-226	-346	-324	-330	-332	-289			
		Inst.off	88	61	-72	-21	21	11	20	6	0	108	109	22	168	211			
	Cond.B	Efeed	1158	1390	1402	1455	307	329	286	250	305	1885	1966	2012	2078				
	Previa EEC	Ean	700	1044	982	984	-64	-70	-90	-71	-54	1323	1403	1423	1567				
	con paso c.	Ecat 1*	-436	-360	-402	-467	-374	-392	-371	-323	-364	-560	-555	-568	-504				
		Ecat 1	-289	-216	-291	-333	-332	-357	-336	-283	-327	-497	-521	-514	-457	-455			
		Ecat 2	-268	-193	-270	-235	-280	-299	-282	-255	-289	-404	-393	-400	-336	-246			
		Inst.off	21	23	21	98	52	58	54	28	38	93	128	114	121	209			

CONTROL DE MEDICIONES PROTECCIÓN CATÓDICA																		
SEGUNDA FASE: PC después de extracción de testigos: 20 mA/m ²		2013				noviembre				Desde el 5, 25 mA/m ²				Desde el 30/01 40 mA/m ²				Sin paso corriente
	semana	08-15	15-22	22-29	29-06	06-13	13-20	20-27	27-03	6/12/2014	03-09 feb	10-16 feb	17-23 feb	03-09 mar	10-16 mar			
	día	14	21	28	5	12	19	26	2	10	5	12	19	5	13			
PrevC	Cond.A NaCl 1 M	Efeed	865	884	907	921	416	379	415	813	837	1631	1500	1583	1600			
	estanc.	Ean	448	483	488	463	-63	-92	-52	351	370	922	668	791	812			
	con paso c.	Ecat 1*	-416	-401	-413	-458	-477	-471	-464	-421	-460	-703	-782	-790	-787			
		Ecat 1	-385	-368	-398	-450	-473	-473	-466	-413	-451	-710	-801	-780	-796	-796		
		Ecat 2	-363	-344	-381	-399	-403	-409	-388	-380	-402	-512	-618	-601	-597	-309		
		Inst.off	22	24	17	51	70	64	78	33	49	198	183	179	199	487		
	Cond.B NaCl 0,5 M	Efeed	920	993	932	1020	1072	995	1030	413	1009	1565	1293	1378	1498			
	rociado	Ean	587	648	573	632	718	677	686	529	625	1008	940	955	1034			
	con paso c.	Ecat 1*	-347	-352	-348	-387	-353	-320	-358	-235	-373	-554	-358	-411	-461			
		Ecat 1	-173	-124	-243	-293	-271	-254	-275	-133	-268	-497	-349	-404	-420	-420		
		Ecat 2	-58	-42	-247	-242	-235	-234	-228	-229	-283	-277	-254	-262	-255	-267		
		Inst.off	115	82	-4	51	36	20	47	-96	-15	220	95	142	165	153		
	Cond.B	Efeed	1014	1092	1096	912	1205	1213	1180	881	1061	2088	2137	2092	2270			
	Previa EEC	Ean	575	730	605	460	747	738	800	626	659	1530	1623	1576	1776			
	con paso c.	Ecat 1*	-451	-366	-432	-454	-451	-451	-431	-367	-432	-550	-516	-514	-488			
		Ecat 1	-423	-320	-413	-422	-416	-427	-407	-340	-403	-497	-499	-493	-463	-463		
		Ecat 2	-430	-317	-403	-397	-385	-398	-378	-356	-399	-436	-438	-428	-377	-375		
		Inst.off	-7	3	10	25	31	29	29	-16	4	61	61	65	86	88		



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

10.2. ANEXO2.- FOTOGRAFÍAS

10.2.1. Colección 1. Especímenes tipo soporte de sección circular



Preparada para proyección de pasta de grafito-cemento



Inicio proyección pasta



Fin proyección pasta de grafito-cemento



Especímenes tipo soporte de sección circular preparados para la EEC



Práctica de perforación para obtención de testigo

10.2.2. Colección 2. Especímenes tipo soporte de sección rectangular



Montaje espécimen con ánodo $Ti-RuO_2$



Fundido simultáneo de 4 especímenes tipo soporte de sección rectangular para EEC



Montaje terminado espécimen con ánodo $Ti-RuO_2$



Detalle de conexión catódica



Detalle de deterioro de conexión entre fieltro de grafito y cable (tornillo y arandela)



Banda de conexión Ti-RuO₂ afectada por acidificación anódica



Detalle de conexión con fieltro de grafito y 20 cm. de malla Ti-RuO₂

10.2.3. Colección 3. Elaboración probetas prismáticas tipo losa



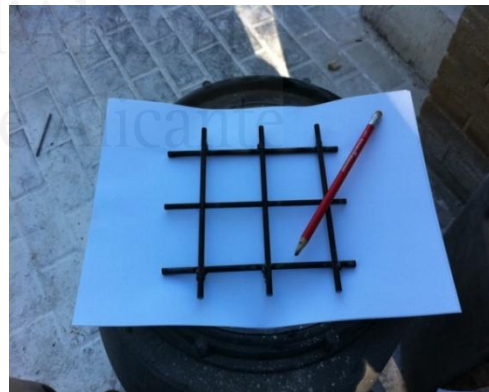
Detalle de encofrado de madera



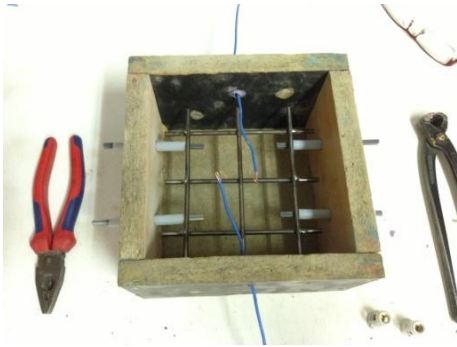
*Soportes de PVC para sujeción vertical de
armado*



*Pasadores para sujeción horizontal de
armado*



Armadura \varnothing 5 mm



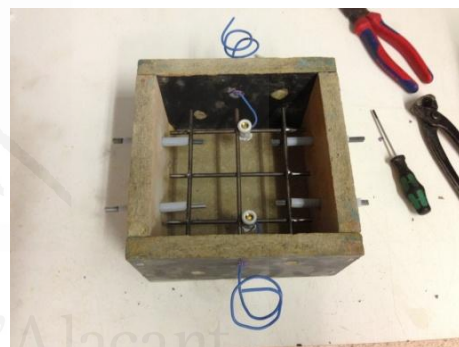
Colocación de armado y paso de cables



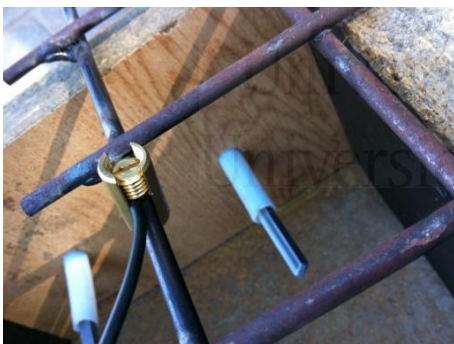
Realizando conexiones



Detalle de elemento de conexión catódica



Encofrado listo para hormigonar



Conexión armadura-cable a fuente



Operación de hormigonado



Probeta hormigonada



Serie de probetas hormigonadas



Mesa vibrante



Desencofrado de probetas cilíndricas para ensayo de resistencia a compresión



Desencofrado de probetas prismáticas tipo losa



Detalle de probeta prismática desencofrada



Serie de 5 probetas prismáticas recién desencofradas



Operación de corte de probetas prismáticas



Aspecto de corte de probeta prismática



Bastidor para aplicación de capa de pasta grafito-cemento



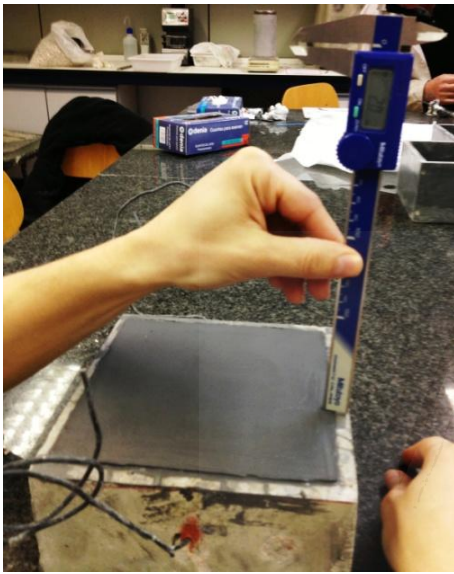
Pasta de grafito-cemento lista para ser aplicada



Aplicación de pasta grafito-cemento



Detalle de electrodos de grafito para conexión anódica



Capa para constituir el ánodo de 2 mm de espesor



Recubrimiento de electrodos de grafito con pasta grafito-cemento



Detalle de tubo para albergar electrodo de referencia



Conjunto de 5 probetas listas para servir de referencia a los tratamientos de EEC, PC y PrevC

10.2.4. Colección 4. Procesos de PC y PrevC



Conjunto de probetas dispuestas para procesos de PC (izquierda) y PrevC (derecha)



Disoluciones contaminantes y electrolito (KOH 0,2M) para electrodo de referencia (Ag -AgNO₃)



Conjunto de PC (inicial, con 15 mA/m²)



Aplicando disoluciones



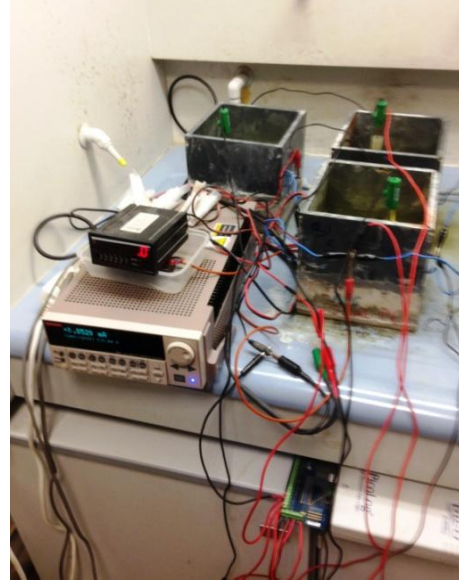
Conjunto de PrevC (2 mA/m²)



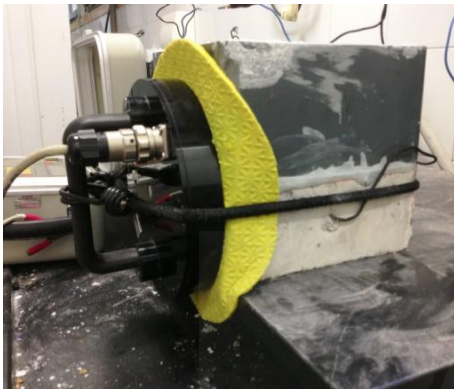
Electrodo de referencia Ag -AgNO₃



Equipo de medidas de corrosión Gecorr-6



Picolog instalado con sus tres electrodos de referencia para medición automática de Ecat2 a 1 s. del corte de la corriente (Instant Off). Serie inicial de PC



Realizando medición de E_{corr} e i_{corr}



Id. que anterior para la serie de probetas sometidas inicialmente a PrevC



Aparato para medición Ecat2

10.2.5. Colección 5. Extracción de testigos y muestras para análisis de Cl⁻



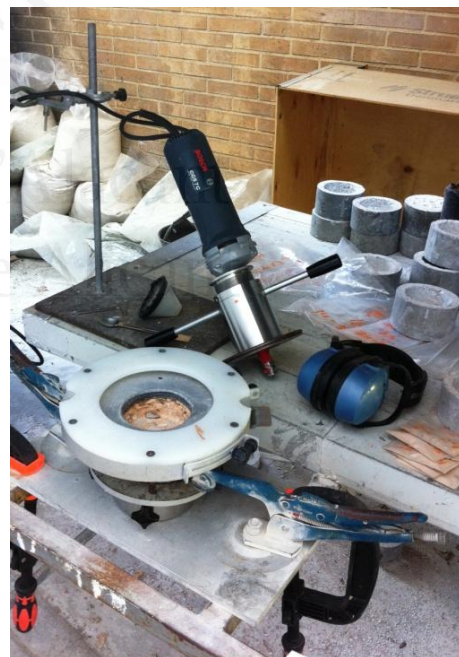
Extracción de testigo para análisis de contenido de Cl⁻



Probeta y testigo extraído



Marcado de testigo para análisis



Realizando abrasión al testigo para obtener muestras de polvo de hormigón para análisis de Cl⁻

10.2.6. Colección 6. Análisis de Cl⁻



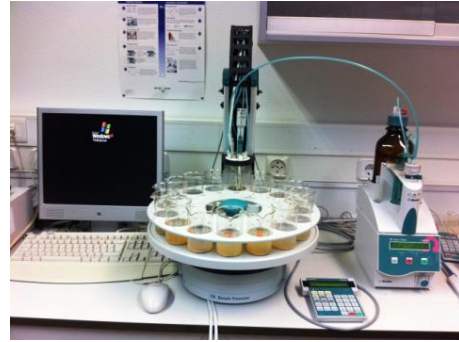
Vasos de análisis, vidrios de reloj y "moscas" de agitación



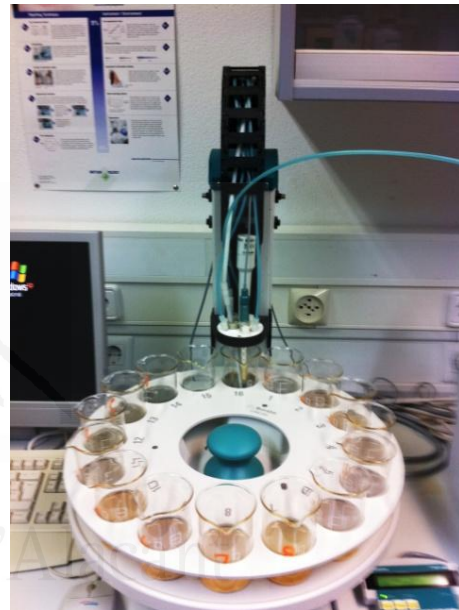
Báscula de precisión y HNO₃



Hornillos con agitación



Analizador de Cl⁻ con rueda preparada para etapa de valoración



Detalle de rueda de analizador

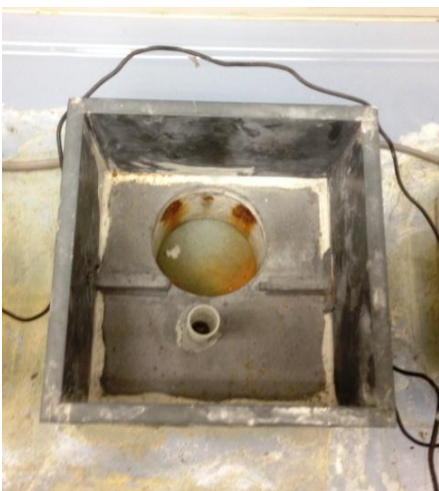
10.2.7. Colección 7. Aspecto de ánodos después de todo el proceso de tratamientos electroquímicos



Probeta BPC



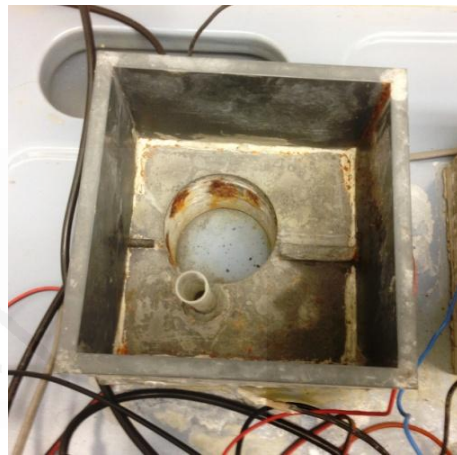
Probeta BPCREF



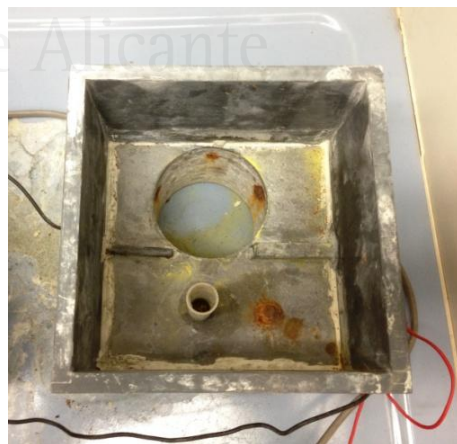
Probeta BPrevC



Probeta BPrevCREF



Probeta EECBPC



Probeta EECBPrevC



Probeta EECBREF



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE GENERAL

1.	RESUMEN.....	2
1.1.	SINOPSIS DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN, OBJETIVOS Y RESULTADOS.....	2
1.2.	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 1.....	5
2.	INTRODUCCIÓN.....	8
2.1	EL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN DE LOS METALES	8
2.2	CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN	8
2.3	EL HORMIGÓN ARMADO Y LA CORROSIÓN DE SUS ARMADURAS.....	11
2.4	LA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN EN LAS ARMADURAS DEL HORMIGÓN ARMADO	14
2.5	LOS PARÁMETROS FUNDAMENTALES EN LA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN	17
2.6	LA CORROSIÓN POR CLORUROS	21
2.7	LA CAPA PASIVANTE Y LA VIDA ÚTIL DE LAS ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO	24
2.8	MÉTODOS DE CONSERVACIÓN Y TÉCNICAS DE REPARACIÓN DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO ANTE LA CORROSIÓN DE ARMADURAS PROVOCADA POR LA INTRUSIÓN DE CLORUROS.....	29
2.9	EXTRACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLORUROS (EEC)	31
2.10	PROTECCIÓN CATÓDICA (PC).....	37
2.11	RECUBRIMIENTOS CONDUCTORES DE BASE CEMENTO	41
2.12	BIBLIOGRAFÍA CAPÍTULO 2.....	43
3.	REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	48
3.1.	EXTRACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLORUROS (EEC)	48
3.1.1.	De los orígenes a 1990	48
3.1.2.	La década de los 90.....	51
3.1.3.	Desde el año 2000 a la actualidad.	61
3.2.	PROTECCIÓN CATÓDICA (PC).....	74
3.3.	RECUBRIMIENTOS CONDUCTORES COMO ÁNODOS.....	89
4.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS CAP. 3 Y GENERALES.....	94
5.	OBJETIVO DEL ESTUDIO.....	106
6.	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	110
6.1.	PREPARACIÓN DE ELEMENTOS EN LABORATORIO.....	110
6.1.1.	Probetas tipo soporte de sección circular	110
6.1.2.	Probetas tipo soporte de sección rectangular	116
6.1.3.	Probetas prismáticas tipo losa.....	122
6.1.4.	Pasta conductora de grafito-cemento	128

6.1.5.Malla de Ti-RuO₂	131
6.2. PROCEDIMIENTO DE MEDICIÓN DEL CONTENIDO DE Cl- EN LAS MUESTRAS	131
6.2.1.Extracción de testigos	132
6.2.2.Obtención de muestras de polvo de hormigón a distintas profundidades de recubrimiento.	133
6.2.3.Análisis de las muestras	134
6.2.4.Método de análisis de Cl-	137
6.2.5.Cálculo de la eficiencia de la EEC	143
7. SECUENCIA DE TRABAJOS EXPERIMENTALES	146
7.1. ETAPA 1.- APLICACIÓN DE LA E.E.C. A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN CIRCULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-ÓXIDO DE RUTENIO	146
7.1.1.Estudio 1.a. Mediante sistema anódico compuesto por malla de Ti-RuO₂ con sistema de humectación constante	147
7.1.2.Estudio 1.b. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y sistema de humectación constante	149
7.1.3.Estudio 1.c. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación diaria manual sin capas de polipropileno para retención de la humedad	151
7.1.4.Estudio 1.d. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación automática cada 2 horas sin capas de polipropileno para retención de la humedad	151
7.2. ETAPA 2.- APLICACIÓN DE LA E.E.C. A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN RECTANGULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-ÓXIDO DE RUTENIO	153
7.2.1.Estudio 2.a. Mediante sistema anódico compuesto por malla de Ti-RuO₂ con sistema de humectación constante, y capas de polipropileno para retención de la humedad	153
7.2.2.Estudio 2.b. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y sistema de humectación constante, con capas de polipropileno para retención de la humedad	156
7.2.3.Estudio 2.c. Mediante sistema anódico compuesto por pasta de grafito-cemento proyectada y humectación 5 min. cada 4 horas, con capas de polipropileno para retención de la humedad	157
7.3. ETAPA 3.- VALORACIÓN DEL EFECTO FORMA: COMPARATIVO ENTRE ENSAYOS HOMOGÉNEOS SOBRE PROBETAS DE SECCIÓN CIRCULAR FRENTE A LOS REALIZADOS SOBRE PROBETAS DE SECCIÓN CUADRANGULAR SEGÚN LOS ESTUDIOS 1 Y 2	158
7.4. ETAPA 4.- APLICACIÓN DE PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN CATÓDICA A PROBETAS PRISMÁTICAS DE HORMIGÓN ARMADO CON PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO Y DISTINTAS VÍAS DE CONTAMINACIÓN POR CLORUROS. EFICIENCIA DE LOS MÉTODOS	160
7.4.1.Especímenes sometidos a Protección Catódica (PC)	160
7.4.2.Especímenes sometidos a Prevención Catódica (PrevC)	174

7.5. ETAPA 5.- APLICACIÓN DE MÉTODO COMBINADO DE E.E.C.-PROTECCIÓN CATÓDICA CON PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO. EFICIENCIA DEL MÉTODO.....	184
7.5.1.Proceso de EEC.....	184
7.5.2.Protección catódica.....	190
7.5.3.Prevenición catódica.....	194
7.5.4.Estudio comparativo entre Protección Catódica y Prevenición catódica de los especímenes sometidos previamente a EEC.....	199
8. DISCUSIÓN E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	208
8.1. ETAPA 1: APLICACIÓN DE EEC A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN CIRCULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-OXIDO DE RUTENIO.....	208
8.1.1.Estudio 1.a. Soportes sección circular con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO ₂ y humectación constante.....	208
8.1.2.Estudio 1.b. Soportes sección circular con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento y humectación constante.....	211
8.1.3.Estudio 1.c. Soportes sección circular con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento humedecido manualmente cada día sin capas absorbentes de polipropileno.....	212
8.1.4.Estudio 1.d. Soportes sección circular con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento humedecido periódicamente sin capas absorbentes de polipropileno.....	216
8.2. ETAPA 2: APLICACIÓN DE EEC A PROBETAS DE HORMIGÓN ARMADO TIPO SOPORTES DE SECCIÓN RECTANGULAR. COMPARATIVO DEL COMPORTAMIENTO DE ÁNODO COMPUESTO DE PASTA DE GRAFITO-CEMENTO FRENTE AL DE MALLA DE TITANIO-OXIDO DE RUTENIO.....	220
8.2.1.Estudio 2.a. Soportes sección rectangular con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO ₂ y humectación constante.....	220
8.2.2.Estudio 2.b. Soportes sección rectangular con sistema anódico de revestimiento con pasta grafito-cemento y humectación constante.....	224
8.2.3.Estudio 2.c. Soportes sección rectangular con sistema anódico de revestimiento con pasta grafito-cemento y humectación periódica 5 min cada 4 h.....	226
8.3. ETAPA 3.- VALORACIÓN DEL EFECTO FORMA: COMPARATIVO ENTRE ENSAYOS HOMOGÉNEOS DE LOS ESTUDIOS 1 Y 2.....	232
8.4. ETAPA 4.- APLICACIÓN DE PREVENCIÓN Y PROTECCIÓN CATÓDICA A PROBETAS PRISMÁTICAS DE HORMIGÓN ARMADO CON PASTA DE GRAFITO-CEMENTO COMO ÁNODO Y DISTINTAS VÍAS DE CONTAMINACIÓN POR CLORUROS. EFICIENCIA DEL MÉTODO.....	233
8.4.1.Especímenes sometidos a PC.....	234
8.4.2.Especímenes sometidos a PrevC.....	236
8.4.3.Especímenes sometidos previamente a EEC y después a PC y PrevC.....	239
9. CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y FUTURAS ACCIONES.....	248

9.1. EEC APLICADA A ESPECÍMENES TIPO SOPORTE. SECCIONES CURVAS Y POLIGONALES.....	248
9.2. EEC APLICADA A ESPECÍMENES PRISMÁTICOS TIPO LOSA.	250
9.3. PC y PrevC APLICADA A ESPECÍMENES PRISMÁTICOS TIPO LOSA.	251
9.4. COMBINACIÓN EEC – PC.....	251
9.5. FUTURAS ACCIONES.....	252
10. ANEXOS	256
10.1. ANEXO 1.- TABLAS	256
10.1.1.Colección de tablas con mediciones electroquímicas de las distintas probetas prismáticas tratadas con PC y PrevC durante la primera etapa (24 semanas)	256
10.1.2.Colección de tablas con mediciones de potencial durante la segunda fase de PC y tablas de análisis de contenido de Cl⁻ en las muestras (EEC).	274
10.1.3.Colección de tablas de toma de datos electroquímicos de las probetas prismáticas tipo losa.	286
10.1.4.Colección de tablas de toma de datos electroquímicos de las probetas prismáticas durante la segunda etapa del proceso de PC y PrevC.....	289
10.2. ANEXO2.- FOTOGRAFÍAS.....	293
10.2.1.Colección 1. Especímenes tipo soporte de sección circular	293
10.2.2.Colección 2. Especímenes tipo soporte de sección rectangular	294
10.2.3.Colección 3. Elaboración probetas prismáticas tipo losa	296
10.2.4.Colección 4. Procesos de PC y PrevC.....	301
10.2.5.Colección 5. Extracción de testigos y muestras para análisis de Cl⁻.....	303
10.2.6.Colección 6. Análisis de Cl⁻	304
10.2.7.Colección 7. Aspecto de ánodos después de todo el proceso de tratamientos electroquímicos	305

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.2. Funcionamiento de una pila electroquímica de corrosión del hierro.....	10
Figura 2.2. Micropila de oxidación causada por una fisura.....	11
Figura 3.2. Funcionamiento de una macropila por penetración de cloruros.....	25
Figura 1.6. Dimensiones y características de los especímenes tipo soporte de sección circular.	111
Figura 2.6. Dimensiones y características de las probetas tipo soporte de sección rectangular de hormigón armado.....	117
Figura 3.6. Esquema en alzado de la disposición del encofrado para la fabricación de 4 especímenes de sección rectangular 20x30 cm².....	117
Figura 4.6. Esquema dimensional de los especímenes tipo losa prismática.	122
Figura 5.6. Esquema de armado y conexiones eléctricas catódicas.	124
Figura 6.6. Extracción de testigo en un espécimen tipo soporte de sección circular.....	132
Figura 1.7. Detalle gráfico: montaje del sistema anódico con malla de Ti-RuO₂ y su red de goteo para humectación continua.	147
Figura 2.7. Detalle del espécimen con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento. .	149
Figura 3.7. Esquema de disposición de sistema anódico a base de malla Ti-RuO₂ en especímenes tipo soporte de sección rectangular. Vista de sección en planta.....	154
Figura 4.7. Esquema de disposición de sistema anódico a base de malla Ti-RuO₂ en especímenes tipo soporte de sección rectangular. Vista en perspectiva.	154
Figura 5.7. Esquema comparativo de líneas de flujo eléctrico entre elementos estructurales de sección circular y de sección cuadrangular, entre cátodo y ánodo durante la EEC. ...	159
Figura 6.7. Esquema de la disposición de la extracción de testigos en los especímenes tipo soporte de sección rectangular.....	160
Figura 7.7. Esquema de montaje de sistema anódico y monitorización en especímenes tipo losa prismática.....	161

INDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1.6. Disposición de los encofrados para recibir el hormigón	111
Fotografía 2.6. Hormigonera y encofrados después de vertido y vibrado	113
Fotografía 3.6. Disposición de los encofrados para recibir el hormigón	118
Fotografía 4.6. Hormigonado de probetas tipo soportes de sección rectangular 20 x 30 cm	120
Fotografía 5.6. Probetas tipo prismática 18x18x12 cm de hormigón armado.	123
Fotografía 6.6. Disposición de los encofrados para recibir el hormigón	124
Fotografía 7.6. Hormigonado de probetas tipo losa prismática 18 x 18 x 12 cm ³	126
Fotografía 8.6. Amasadora de laboratorio y recipiente contenedor.	129
Fotografía 9.6. Pistola de proyección.....	130
Fotografía 10.6. Extensión manual de capa anódica en las probetas prismáticas tipo losa.	131
Fotografía 11.6. Profile Grinder. Equipo de extracción de muestras sólidas	133
Fotografía 12.6. Balanza de precisión 0,0001 g y equipo	135
Fotografía 13.6. Calentamiento hasta ebullición con agitación de las muestras en los hornillos.....	136
Fotografía 14.6. Testeador pH-metro automático y bureta electrónica CRISON Micro BU 2031.	136
Fotografía 15.6. Equipo de valoración automático	142
Fotografía 1.7. Detalle de montaje del sistema anódico con malla de Ti-RuO ₂	148
Fotografía 2.7. Detalle de montaje del espécimen con sistema anódico a base de pasta de grafito-cemento.....	150
Fotografía 3.7. Montaje de espécimen tipo soporte de sección circular con riego periódico sin capas absorbentes estudio 1.d., junto a otro con protección (estudio 1.b.)	152
Fotografía 4.7. Montaje de espécimen tipo soporte de sección rectangular y sistema anódico don malla Ti-RuO ₂ . Detalle de ajuste con bandas de madera (estudio 2.a.)	155
Fotografía 5.7. Especímenes con sistema anódico pasta grafito-cemento. Proyectado y montado. Detalle de conexiones (estudios 2b y 2c).	156
Fotografía 6.7. Detalle de elementos de conexión anódica, vaso y receptáculo para electrodo de referencia.....	161
Fotografía 7.7. Conexión de juego de 3 probetas en serie con fuente eléctrica de corriente continua.	163
Fotografía 8.7. Extracción y testigo obtenido después de la EEC realizada a las probetas prismáticas tipo losa.....	188
Fotografía 1.8. Sistema anódico del Estudio 1.a donde se observa la primera capa de bayeta de polipropileno, sobre ella la malla de Ti-RuO ₂ y todo recubierto por la segunda capa de absorbente de polipropileno.	208

Fotografía 2.8. Detalle de sección superior 209

Fotografía 3.8. Probeta después del estudio 2.b, y en fase de montaje la del estudio 2.c.. 225

**Fotografía 4.8. Montaje de las seis probetas que, después de las 25 semanas de
tratamientos de PC (15 mA/m²) y PrevC (2 mA/m²) con contaminación simultánea, son
sometidas de nuevo a PC con densidades superiores de corriente, ya sin contaminación.233**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1.2. Diagrama de Pourbaix para el Fe.....	16
Gráfico 2.2: Curva característica anódica de un hormigón armado sano . (Fuente: “La durabilidad del calcestruzzo armado” P.Pedefferri- L. Bertolini. 2000).....	18
Gráfico 3.2: Curva característica catódica de hormigón armado. (Fuente: “La durabilidad del calcestruzzo armado” P.Pedefferri - L. Bertolini. 2000).....	19
Gráfico 4.2: Superposición de curvas características: condiciones relativas a la corrosión según distintas condiciones de aportación de oxígeno. (Fuente: “La durabilidad del calcestruzzo armado” P.Pedefferri - L. Bertolini. 2000).....	20
Gráfico 5.2. Curvas características anódicas para diferentes contenidos de cloruros, y con bajo nivel de pH. (Fuente: “La durabilidad del calcestruzzo armado” P.Pedefferri - L. Bertolini. 2000)	21
Gráfico 6.2. Zonas de potencial-contenido de cloruros. (Fuente: “La durabilidad del calcestruzzo armado” P.Pedefferri - L. Bertolini. 2000).....	23
Gráfico7.2. Modelo de vida útil de Tuutti	26
Gráfico 8.2. Evolución de potencial en la superficie de las armaduras de una estructura de hormigón armado expuesta a la atmósfera según diferentes tratamientos electroquímicos (Fuente: Corrosion of steel in concrete. Bertolini, Elsener el al. Wiley-VCH 2004)	39
Gráfico 1.3. Contenido de Cl- según profundidad y evolución con el tiempo y sucesivos tratamientos de EEC.....	74
Gráfico 1.6. Valoración potenciométrica con AgNO_3 de la disolución resultante del ataque ácido a una muestra de cemento mediante un electrodo selectivo a iones Ag^+ y electrodo de referencia Ag/AgCl	139
Gráfico 2.6. Cálculo del punto de inflexión de la curva de valoración por el método gráfico de la primera derivada.....	141
Gráfico 3.6. Cálculo del punto de inflexión de la curva de valoración por el método gráfico de la segunda derivada.....	141
Gráfico 1.7. Valores diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas APC y APCREF 20 primeros días.	164
Gráfico 2.7. Valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas APC y APCREF, primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.....	164
Gráfico 3.7. Valores diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas BPC y BPCREF 20 primeros días.	165
Gráfico 4.7. Valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas BPC y BPCREF primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.....	166
Gráfico 5.7. Valores semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas APC y APCREF.....	167
Gráfico 6.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para probetas APC y APCREF.....	168

Gráfico 7.7. Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas BPC y BPCREF	169
Gráfico 8.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPC y BPCREF	169
Gráfico 9.7. Valores semanales comparados de la corriente circulante en mV para el grupo de probetas sometido a PC, compuesto por APC, BPC y EECBPC, durante las 25 semanas de tratamiento	171
Gráfico 10.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para cada espécimen sometido a PC en condiciones de contaminación A y B.	172
Gráfico 11.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para cada espécimen sometido a PC en condiciones de contaminación A y B.	173
Gráfico 12.7. Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas APrevC y APrevCREf primeros 20 días de tratamiento	176
Gráfico 13.7. Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas APrevC y APrevCREf primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.	177
Gráfico 14.7. Datos diarios comparados de E_{corr} en mV para probetas BPrevC y BPrevCREf primeros 20 días de tratamiento	178
Gráfico 15.7. Datos diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPrevC y BPrevCREf primera semana de toma de datos, a 15 días de iniciado el tratamiento.	178
Gráfico 16.7. Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas APrevC y APrevCREf durante las 25 semanas de tratamientos.	179
Gráfico 17.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas APrevC y APrevCREf durante las 25 semanas de tratamientos.	180
Gráfico 18.7. Datos semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas BPrevC y BPrevCREf durante las 25 semanas de tratamientos.	180
Gráfico 19.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas BPrevC y BPrevCREf durante las 25 semanas de tratamientos.	181
Gráfico 20.7. Valores semanales comparados de la corriente circulante en mV para el grupo de probetas sometido a PC, compuesto por APC, BPC y EECBPC, durante las 25 semanas de tratamiento.	182
Gráfico 21.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para cada espécimen sometido a PrevC en condiciones de contaminación A y B.	183
Gráfico 22.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para cada espécimen sometido a PrevC, en condiciones de contaminación A y B.	184

Gráfico 23.7. Efeed en V de conjunto de probetas 2, 3, 4 y 5 durante la EEC. Paso de los primeros 18.690 C.	186
Gráfico 24.7. Efeed en V del conjunto y de cada una de las probetas 2 y 3 durante la EEC. Obsérvese la disminución del potencial en cada una de las paradas durante el tratamiento.	186
Gráfico 25.7. Efeed en V del conjunto y de cada una de las probetas 2 y 3 durante la EEC. Obsérvese la disminución del potencial en cada una de las paradas durante el tratamiento.	187
Gráfico 26.7. Perfil de contenido de Cl⁻ en las probetas prismáticas tipo losa antes y después de serles aplicado el tratamiento de EEC, y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias de la EEC con densidad de corriente de 2 A/m² y densidad de carga eléctrica total de 1,5.10⁶ C/m².	188
Gráfico 27.7. Eficiencia media de la EEC aplicada a las probetas prismáticas tipo losa, con densidad de corriente de 2 A/m² y densidad de carga eléctrica total de 1,5.10⁶ C/m².	189
Gráfico 28.7. Valores diarios comparados de Ecorr medidos con Gcorr en mV para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, primeros 20 días de tratamiento....	190
Gráfico 29.7. Valores diarios comparados de icorr medidos con Gcorr en μA/cm² para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, primera semana de mediciones a los 15 días de iniciado el tratamiento.	191
Gráfico 30.7. Valores diarios comparados de icorr medidos con Gcorr en μA/cm² para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, durante las 25 semanas de tratamiento.....	191
Gráfico 31.7. Valores semanales comparados de i_{corr} medidos con Gcorr en μA/cm² para las probetas EECBPC y EECBREF, sometidas previamente a EEC, durante el posterior proceso de PC a la EECBPC, con contaminación B, hasta completar las 25 semanas de tratamiento.....	192
Gráfico 32.7. Valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPC) comparado con el que no lo fue (BPC), ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación B.	193
Gráfico 33.7. Datos semanales comparados de la diferencia de potencial .. eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC comparado con el que no lo fue, ambos sometidos a PC en condiciones de contaminación B.	194
Gráfico 34.7. Valores diarios comparados de Ecorr en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), primeros 20 días de tratamiento.	195
Gráfico 35.7. Valores diarios comparados de icorr en μA/cm² para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin	

tratar como referencia (EECBREF), semana a partir de los 15 días de iniciado el tratamiento.....	196
Gráfico 36.7. Valores semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante las 25 semanas de tratamiento.	197
Gráfico 37.7. Datos semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$ para probetas sometidas previamente a EEC, contaminación B, una tratada con PrevC (EECBPrevC) y otra sin tratar como referencia (EECBREF), durante las 25 semanas de tratamiento.	197
Gráfico 38.7. Mediciones semanales comparadas de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPrevC) comparado con el que no lo fue (BPrevC), ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B.....	198
Gráfico 39.7. Mediciones semanales comparadas de la diferencia de potencial eléctrico medido en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para el espécimen que se sometió previamente a EEC (EECBPrevC) comparado con el que no lo fue (BPrevC), ambos sometidos a PrevC en condiciones de contaminación B.....	199
Gráfico 40.7. Valores diarios iniciales comparados de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, primeros 20 días de tratamientos.	200
Gráfico 41.7. Mediciones de valores diarios comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$, primera semana de toma de datos entre los días 15 y 20 de iniciado el tratamiento para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF) contaminación B.	201
Gráfico 42.7. Valores semanales comparados de E_{corr} en mV para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF), contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.....	202
Gráfico 43.7. Mediciones de valores semanales comparados de i_{corr} en $\mu A/cm^2$, para probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC (EECBPC) o bien PrevC (EECBPrevC), más la de referencia sin tratamiento posterior (EECBREF) contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.....	203
Gráfico 44.7. Valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico de la corriente circulante Efeed; potencial anódico Ean, y potencial catódico Ecat* al paso de la corriente, todo ello para los especímenes que se sometieron previamente a EEC, durante el proceso de PC en uno de ellos (EECBPC), y de PrevC en el otro (EECBPrevC), ambos en condiciones de contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.	204
Gráfico 45.7. Mediciones de valores semanales comparados de la diferencia de potencial eléctrico en mV medidos en el cátodo a 1 segundo del corte de la corriente Ecat1, a las 4 horas del corte de la corriente Ecat2 y su diferencia, la despolarización, todo ello para los especímenes sometidos previamente a EEC, uno tratado con PC (EECPC) y el otro con	

PrevC (EECBPrevC), ambos en condiciones de contaminación B, durante las 25 semanas de tratamientos.	205
Gráfico1.8. Estudio 1.a.. EEC con sistema anódico malla Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.....	209
Gráfico 2.8. Estudio 1.a. eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen. EEC con sistema anódico a base de malla Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m².	210
Gráfico3.8. Estudio 1.b. EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.....	211
Gráfico 4.8. Estudio 1.b. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación constante, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m².....	212
Gráfico 5.8. Evolución del voltaje con el tiempo el décimo día del tratamiento de EEC en las condiciones del Estudio 1.c cuando se deja sin humedecer el sistema anódico.	213
Gráfico 6.8. Evolución del voltaje con el tiempo el decimoséptimo día del tratamiento de EEC en las condiciones del Estudio 1.c cuando se deja sin humedecer el sistema anódico.	214
Gráfico 7.8. Estudio 1.c. EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación manual diaria sin capas de polipropileno, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 3*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.	215
Gráfico 8.8. Estudio 1.c. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación manual diaria sin capas de polipropileno, densidad de corriente de 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 3*10⁶ C/m².	216
Gráfico 9.8. Perfil de eficiencias comparadas entre los Estudios 1.a, 1.b y 1.c.....	217
Gráfico 10.8. Estudio 1.d. EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento con humectación automática 5 min. cada 4 h. sin capas de polipropileno, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias.....	217
Gráfico 11.8. Estudio 1.d. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento de pasta grafito-cemento	

con humectación automática 5 min. c/4 h. sin capas de polipropileno, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m²..... 218

Gráfico 12.8. Estudio 2.a.1. EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído del centro de la cara mayor. 221

Gráfico 13.8. Estudio 2.a.1. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído del eje central de la cara mayor. 222

Gráfico 14.8. Estudio 2.a.2. EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona de recubrimiento de las armaduras. 223

Gráfico 15.8. Estudio 2.a.2. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de malla de Ti-RuO₂ con humectación constante, densidad de corriente variable entre 3 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído de la zona de recubrimiento de las armaduras. 224

Gráfico 16.8. Estudio 2.b. EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación constante, densidad de corriente variable entre 2 y 3 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor. 225

Gráfico 17.8. Estudio 2.b. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación constante, densidad de corriente variable entre 2 y 3 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor. 226

Gráfico 18.8. Estudio 2.c.1. EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor..... 227

Gráfico 19.8. Estudio 2.c.1. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído de la zona del centro de la cara mayor. 228

Gráfico 20.8. Estudio 2.c.2. EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m². Perfiles de concentración de cloruros antes y después de la EEC y su diferencia porcentual, el perfil de eficiencias, para el testigo extraído de la zona del recubrimiento de armaduras.....	229
Gráfico 21.8. Estudio 2.c.2. Eficiencia media de la EEC expresada en porcentaje de Cl⁻ extraídos del espécimen sobre los inicialmente existentes, y porcentaje de Cl⁻ que permanecen, EEC con sistema anódico a base de revestimiento pasta grafito-cemento proyectada con humectación periódica 5 min c/ 4 horas, densidad de corriente variable entre 2 y 5 A/m² y densidad total de carga eléctrica de 5*10⁶ C/m², testigo extraído de recubrimiento de las armaduras.....	230
Gráfico 22.8. Comparativo de eficiencias de la EEC sobre especímenes tipo soporte de sección rectangular, según tipo de sistema anódico, lugar de extracción de testigo y modo de humectación.....	231
Gráfico 23.8. Comparativo de Efeed en mV entre APC y BPC durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².	235
Gráfico 24.8. Comparativo de Ecat2 y Despolarización entre APC y BPC en mV durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².....	235
Gráfico 25.8. Comparativo de Efeed en mV entre APrevC y BPrevC durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².	237
Gráfico 26.8. Comparativo de Ecat2 y despolarización entre APrevC y BPrevC en mV durante la segunda etapa de PC, con datos de los escalones de 20 y 40 mA/m².	238
Gráfico 27.8. Comparativa de perfiles de Cl⁻ en probetas prismáticas sometidas previamente a EEC y después a PrevC (EECBPrevC) y PC (EECBPC), comparados con el de referencia que sufre contaminación B y no tratamiento electroquímico (EECBREF), después de las primeras 24 semanas de tratamientos electroquímicos, así como las de antes y después de la EEC previa.	240
Gráfico 28.8. Comparativa de evolución de perfiles de Cl⁻ entre probetas contaminadas en condición B, con y sin previa EEC, y sus referencias sin tratamiento de PC al cabo de la 1ª fase de 25 semanas de tratamiento.....	243
Gráfico 29.8. Ecat2 y despolarización en mV de las probetas EECBPC y EECBPrevC, durante las 4+4 semanas de la 2ª etapa de PC.	244

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.2. Efectos de protección mediante corrientes impresas (Fuente: “Corrosion of Steel in Concrete”. Bertolini, Elsener et al. Wiley-Vch 2004).....	31
Tabla 1.3: Tratamientos electroquímicos realizados a infraestructuras de hormigón armado mediante la patente NORCURE hasta el año 2000.....	61
Tabla 1.6. Dosificación empleada en la fabricación de probetas tipo soporte de sección circular	112
Tabla 2.6. Resultados del ensayo a compresión de hormigón para probetas tipo soporte de sección circular.....	114
Tabla 3.6. Parámetros de Porosidad, Densidad Aparente y Densidad Relativa de hormigón para probetas tipo soporte de sección circular.....	116
Tabla 4.6. Dosificación empleada en la fabricación de probetas tipo soporte de sección rectangular.....	119
Tabla 5.6. Resultados del ensayo a compresión de las probetas de Ø15x30 cm. tomadas de las amasadas para fabricar los especímenes tipo soporte de sección rectangular.....	121
Tabla 6.6. Parámetros de Porosidad, Densidad Aparente y Densidad Relativa hormigón para probetas tipo soporte de sección rectangular.....	122
Tabla 7.6. Dosificación empleada en la fabricación de probetas prismáticas tipo losa contaminadas con un 2% de Cl ⁻ s/masa de cemento.....	125
Tabla 8.6. Resultados del ensayo a compresión de probetas Ø15 x 30 cm para caracterizar el hormigón con y sin NaCl en el agua de amasado para fabricar especímenes tipo losa prismática.....	127
Tabla 9.6. Relación de datos obtenidos para el hormigón de las probetas tipo losa prismática.....	128
Tabla 10.6. Dosificación de la pasta de grafito-cemento.....	130
Tabla 1.7. Resumen de características del Estudio 1.a de la Etapa1.....	148
Tabla 2.7. Resumen de características del Estudio 1.b de la Etapa1.....	150
Tabla 3.7. Resumen de características del Estudio 1.c de la Etapa1	151
Tabla 4.7. Resumen de características del Estudio 1.d de la Etapa1.....	153
Tabla 5.7. Resumen de características del Estudio 2a de la Etapa2.....	155
Tabla 6.7. Resumen de características del Estudio 2b de la Etapa2.....	157
Tabla 7.7. Resumen de características del Estudio 2c de la Etapa2	158
Tabla 8.7. Denominación de las probetas sometidas a PC.....	162
Tabla 9.7. Datos iniciales de E _{corr} en mV.....	163
Tabla 10.7. Denominación de las probetas que experimentaron previamente EEC y que luego son sometidas a PC.....	170
Tabla 10.7. Denominación de las probetas sometidas a PrevC.....	175
Tabla 11.7. Datos iniciales de E _{corr}	176

Tabla 12.7. Resumen de datos de la EEC a conjuntos de probetas prismáticas que luego serán sometidas a PC y PrevC.	185
Tabla 12.7. Denominación de las probetas sometidas previamente a EEC y a continuación a PC y PrevC.....	190
Tabla 13.7. Denominación de las probetas sometidas previamente a EEC.	195
Tabla 14.7. Datos iniciales de E_{corr}.....	195
Tabla 15.7. Denominación de las probetas sometidas previamente a EEC.	200
Tabla 1.8. Eficiencias comparadas de EEC sobre especímenes tipo soporte de sección cuadrangular, según tipo de sistema anódico, lugar de extracción de testigo y modo de humectación.....	231
Tabla 2.8. Resumen de parámetros descriptivos de los distintos procesos aplicados a las probetas fabricadas con un 2% de Cl⁻ s/peso cemento y sometidas a PC.	236
Tabla 3.8. Resumen de parámetros descriptivos de los distintos procesos aplicados a las probetas fabricadas sin Cl⁻ y sometidas primero a PrevC y después a PC.....	238
Tabla 4.8. Perfiles de Cl⁻ y eficiencia de la EEC en probetas prismáticas con referencia a patrón inicial fabricado con 2% Cl⁻ s/masa cemento.....	239
Tabla 5.8. Evolución de los perfiles de Cl⁻ en probetas prismáticas sometidas previamente a EEC y después a PrevC (EECBPrevC) y PC (EECBPC), comparadas con la de referencia que sufre contaminación B y no tratamiento electroquímico (EECBREF).....	240
Tabla 6.8. Resumen de resultados al final de la primera fase de 24 semanas de tratamiento en probetas sometidas previamente a EEC.....	241
Tabla 7.8. Perfiles de Cl⁻ de probetas contaminadas en condición B y tratadas con PC, con y sin EEC previa, al cabo de las 24 semanas de la 1ª fase de tratamiento.....	242
Tabla 8.8. Toma de datos durante la 2ª etapa de PC, de las probetas que previamente fueron tratadas con EEC. Se recogen los datos de los escalones 1 (20 mA/m²) y 3 (40 mA/m²).....	244
Tabla 9.8. Resumen de datos más significativos de los estudios de PC y PrevC	245



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departament d'Enginyeria Civil
Departamento de Ingeniería Civil



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante