UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
NAVALES**

**ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A
LA CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN
HORMIGÓN EN AMBIENTE MARINO**

Tesis Doctoral

Agustín Sánchez Deza

Ingeniero Naval

2017

"ARQUITECTURA, CONSTRUCCIÓN Y SISTEMAS OCEÁNICOS Y NAVALES (DACSON)"

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales

“ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN HORMIGÓN EN AMBIENTE MARINO”

Agustín Sánchez Deza

Ingeniero Naval

Dr. JOSÉ MARÍA BASTIDAS RULL (Centro Nacional de
Investigaciones Metalúrgicas, CSIC). Doctor en Ciencias Químicas

Dr. ELEUTERIO MORA PEÑA (E.T.S. Ingenieros Navales, Universidad
Politécnica de Madrid, UPM). Doctor en Ciencias Químicas

2017

*Centro Nacional de
Investigaciones
Metalúrgicas (CENIM)*

ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN HORMIGÓN EN AMBIENTE MARINO

AGUSTÍN SÁNCHEZ DEZA

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS NAVALES

**Dr. JOSÉ MARÍA BASTIDAS RULL (Centro Nacional de
Investigaciones Metalúrgicas, CSIC). Doctor en Ciencias Químicas**

**Dr. ELEUTERIO MORA PEÑA (E.T.S. Ingenieros Navales, Universidad
Politécnica de Madrid, UPM). Doctor en Ciencias Químicas**

2017

A Marga

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis dos directores de tesis así como el privilegio de poder contar con su ayuda: en primer lugar al Dr. José María Bastidas Rull por su tiempo, su motivación, su entrega, su apoyo y sus enseñanzas, ya que sin su constante ayuda el desarrollo de esta Tesis no hubiera sido posible.

En segundo lugar al Dr. Eleuterio Mora Peña por su dedicación, su paciencia, su criterio, su motivación, su respuesta a todas mis dudas y el esfuerzo que ha realizado en la dirección de esta Tesis.

No puedo olvidarme de agradecer a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Navales, al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas y a los miembros de ambas las facilidades dadas para el desarrollo de esta Tesis.

Por último, quiero agradecer al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (MINECO) y Fondos FEDER por la financiación de los Proyectos de Investigación Números DPI2011–26480 y MAT2015–71761–R.

Índice

AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE	III
RESUMEN	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTOS BÁSICOS DE CINÉTICA DE CORROSIÓN	15
2.1. POLARIZACIÓN Y TIPOS DE POLARIZACIÓN	17
2.2. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE CORRIENTE CONTINÚA	24
2.3. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA	26
2.4. APLICACIÓN DE LAS MEDIDAS DE CAPACIDAD	34
2.5. TRANSPORTE DE MATERIA	40
2.6. EL FENÓMENO DE LA PASIVIDAD	41
3. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	43
3.1. MOTIVACIÓN	45
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA INVESTIGACIÓN	45
4. ENSAYO ACELERADO DE LABORATORIO EN PRESENCIA DE CLORUROS	49
4.1. INTRODUCCIÓN	51
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL ENSAYO ACELERADO DE LABORATORIO	55
4.3. RESULTADO DEL ENSAYO ACELERADO DE LABORATORIO Y DISCUSIÓN	60

5. AGRIETAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO DE HORMIGÓN	83
5.1. INTRODUCCIÓN AL AGRIETAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO	85
5.2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN DE LA HERRUMBRE	89
5.2.1. <i>Actividad de las Soluciones Saturadas y Sobresaturadas</i>	91
5.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS SOBRE LA PRESIÓN GENERADA EN EL PROCESO DE CRECIDIMIENTO DE UNA FASE CRISTALINA	96
6. PREDICCIÓN DE LA VIDA EN SERVICIO DE UNA ARMADURA EN PRESENCIA DE HERRUMBRE	107
6.1. INTRODUCCIÓN	109
6.2. TIEMPO NECESARIO PARA QUE SE PRODUZCA EL AGRIETAMIENTO DE UN RECUBRIMIENTO DE HORMIGÓN	115
6.3. PROPIEDADES DE LA HERRUMBRE	117
6.4. CONSUMO DE ARMADURA DE ACERO Y PRODUCCIÓN DE HERRUMBRE	118
6.5. PRESIÓN SOBRE EL RECUBRIMIENTO DE HORMIGÓN	120
6.5.1. <i>Fase 1: Anillo Grueso de Hormigón con Comportamiento Elástico</i>	122
6.5.2. <i>Fase 2: Anillo Grueso de Hormigón Parcialmente Agrietado</i>	128
6.5.3. <i>Fase 3: Fallo del Recubrimiento de Hormigón</i>	133
6.6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN Y ADQUISICIÓN DE MUESTRAS	139
6.7. RESULTADO DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA, SIMULACIÓN NÚMERICA Y DISCUSIÓN	141
7. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	163
7.1. CONCLUSIONES	165

7.1.1. Ensayo Acelerado de Laboratorio -----	165
7.1.2. Agrietamiento del Recubrimiento de Hormigón -----	166
7.1.3. Predicción de la Vida en Servicio de una Armadura en Presencia de Herrumbre-----	166
7.2. SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN -----	168
7.2.1. Análisis de Medidas de Impedancia-----	168
7.2.2. Cálculo de la Fuerza Generada por una Fase Sólida -----	168
7.2.3. Métodos Numéricos Avanzados para Estudiar el Sistema Acero/Hormigón----	168
8. BIBLIOGRAFÍA -----	171

Resumen

En un ensayo acelerado de laboratorio, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión de acero de refuerzo embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente y contaminado con cloruro de sodio, durante dos años de ensayo. Las medidas de impedancia se han interpretado mediante un modelo de línea de transmisión (TLM) y los parámetros de la interfase de óxidos/hidróxidos se determinaron utilizando un modelo de poro cilíndrico. Adicionalmente, los datos de impedancia obtenidos durante los primeros días de ensayo (hasta 30 días) se interpretaron utilizando un modelo que contenía una sola constante de tiempo, un circuito eléctrico equivalente (CEEq) R-C en paralelo. Las capas de óxidos/hidróxidos de la herrumbre generadas sobre la superficie del acero se estudiaron al final del ensayo (dos años) utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

Con frecuencia las armaduras de acero de refuerzo del hormigón están recubiertas de productos de corrosión formados durante su exposición a la atmósfera, previo a ser embebidas en el hormigón y/o durante su servicio en la estructura de hormigón reforzado. El crecimiento de las capas de óxidos/hidróxidos de hierro

sobre las armaduras induce tensiones expansivas debidas a la presión de cristalización, que causan el agrietamiento y desconchado del recubrimiento de hormigón. En la presente investigación se utilizan datos termodinámicos para determinar la presión de cristalización originada por la formación de capas de óxidos/hidróxidos de hierro, siguiendo el modelo propuesto por Correns y Steinborn, basado en la sobresaturación de la fase acuosa contenida en la red de poros del hormigón. Los datos termodinámicos utilizados fueron la energía libre estándar de formación y el volumen molar de la goethita, lepidocrocita, magnetita, hematita, y wüstita, descritos en la bibliografía como los constituyentes en fase sólida más frecuentes de la herrumbre.

Como se ha indicado, las capas de óxidos/hidróxidos de la herrumbre formados sobre el acero inducen presiones expansivas que causan el agrietamiento del recubrimiento de hormigón. En la presente investigación se utilizan resultados de velocidad de corrosión de armaduras de acero obtenidos en edificios de hormigón armado de más de 50 años de edad ubicados en medio marino, y se analiza mediante simulación numérica cómo la presión generada por la expansión del volumen de las capas de productos de corrosión afecta a la vida útil de una estructura de hormigón armado (HA), evaluando el tiempo para que se produzca el agrietamiento del recubrimiento de hormigón. Los constituyentes de las fases cristalinas de las capas de la herrumbre, identificados mediante difracción de rayos X (XRD), fueron akaganeíta, goethita, lepidocrocita, hematita, magnetita, y maghemita.

Title: **ANALYSIS OF CORROSION BEHAVIOR OF STEEL REBAR
EMBEDDED IN CONCRETE EXPOSED TO A MARINE ENVIRONMENT**

by

AGUSTÍN SÁNCHEZ DEZA

Abstract

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to study the corrosion behaviour of reinforcing steel embedded in alkaline activated fly ash mortar with chloride pollution. The porous nature of the rust layer was studied using a transmission line model and the parameters of the interfacial oxide/hydroxide film were determined by interpretation of the impedance data using a cylindrical pore. The rust layer generated on the steel surface was studied at the end of the experiment (two years) using scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

Steel reinforcing bars are often coated with natural oxides (rust) formed during exposure to the atmosphere prior to embedding in concrete and/or during service in reinforced concrete structures. Rust layers growing on steel rebars induce expansive stresses generated by their crystallization pressure and cause cracking and spalling of the cover concrete. This Memory uses thermodynamic data to study the crystallization pressure caused by the formation of iron oxide/hydroxide layers, following the model proposed by Correns and Steinborn based on supersaturation of the pore aqueous solution. Standard free energy and molar volume thermodynamic

data have been analyzed for goethite, lepidocrocite, magnetite, hematite and wüstite, which are described in the literature as the most frequently found solid phase constituents of rust.

As described above, rust layers growing on steel rebars induce expansive stresses and cause cracking of the concrete cover. The present study uses steel corrosion rate results measured on reinforced concrete buildings of more than 50 years of age located in marine environments and considers the pressure generated by the volume expansion of corrosion product layers to calculate the service life of the RC structures using a numerical simulation, estimating the time to corrosion cracking of the concrete cover. Akaganeite, goethite, lepidocrocite, hematite, magnetite and maghemite were identified by X-ray diffraction as crystalline phase constituents of the rust layers.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1 Introducción

Todos los átomos de oxígeno presentes en el universo proceden bien del final del proceso de combustión del helio, o bien del proceso de combustión del neón. Ambos casos corresponden a procesos de tipo de fusión nuclear que solo ocurre en estrellas masivas, estrellas con al menos 8 veces la masa solar [1].

El oxígeno es el elemento químico más abundante de la corteza terrestre y asimismo el tercero más abundante en el universo tras el hidrógeno y el helio. Alrededor el 0,9% de la masa del Sol es oxígeno y constituye un 49,2% de la masa de la corteza terrestre y es el principal componente de los océanos (88,8% de su masa total) [2]. El oxígeno gaseoso no combinado (O_2), es el segundo componente más abundante de la atmósfera siendo el 23,1% de su masa total, unas 1015 toneladas.

Pero la Tierra es una excepción, entre los planetas y satélites, del Sistema Solar por su alta concentración de O_2 en su atmósfera. Basta decir que en el siguiente planeta, nuestro vecino Marte, solo el 0,15% de la fracción molar de su atmósfera es O_2 [3], las concentraciones en Venus son aún mucho menores. No obstante, cabe señalar que el O_2 que rodea a estos planetas, proviene únicamente de reacciones de moléculas de dióxido de carbono (CO_2) por efecto de las radiaciones ultravioletas.

Se estima que la edad de la Tierra es de aproximadamente 4500 millones de años. Pero pese a que el oxígeno era (y previsiblemente seguirá siendo) uno de los elementos mayoritarios en la corteza terrestre, no será hasta hace unos 2700 millones de años, durante el periodo Paleoproterozoico, cuando empezará a aparecer el O_2 .

Hasta entonces, las concentraciones de O₂ no debían distar mucho de las de nuestros planetas vecinos.

Una vez que las arqueobacterias fotosintéticas comenzaron a producir oxígeno molecular, este se comenzó a combinar con el hierro disuelto en los océanos dando lugar a formaciones de hierro bandeado. Tras lo cual, los océanos comenzaron a exhalar oxígeno, alcanzando el 10% de su nivel actual hace unos 1700 millones de años [4].

Se cree que la presencia de grandes cantidades de O₂ disuelto en los océanos y la atmósfera, fue la causante de la extinción de la mayoría de los organismos anaerobios que hasta entonces (hace unos 2400 millones de años) poblaban la Tierra. Muchos autores definen este fenómeno como la Gran Oxidación o Primera Gran Extinción. Pero gracias al O₂ gaseoso, los organismos aerobios, en la respiración celular pueden producir ATP (Adenosin Trifosfato, que es el nucleótido fundamental en la obtención de energía celular) en un porcentaje mucho mayor (del orden de 13 veces) que los organismos anaerobios, por lo que estos primeros acabaron por ser predominantes.

La fotosíntesis y la respiración celular del O₂ permitieron la evolución de las células eucariotas y la aparición de organismos multicelulares complejos, como las plantas y animales.

La anteriormente indicada “inusual” alta concentración de O₂ en la Tierra es el resultado de un ciclo bio-geo-químico del oxígeno en sus tres principales reservas, que no son otras que la atmósfera, la litosfera y la biosfera. El factor más determinante del ciclo es la fotosíntesis en la que se libera O₂ en la atmósfera, mientras que los procesos como la respiración, combustión, corrosión y descomposición lo eliminan. En el equilibrio actual del ciclo, el O₂ producido y consumido anualmente es de aproximadamente 1/2000 del total del oxígeno atmosférico [2].

Los niveles de O₂ en la atmósfera, que no siempre han sido constantes, han fluctuado entre el 15 y 30% en el periodo Cámbrico, llegando su máximo al 35% en el periodo Carbonífero (hace unos 300 millones de años), cuando se cree que pudo contribuir al gran tamaño de los insectos y anfibios de esa época [5].

La fotosíntesis es un proceso complejo y hasta hace unas pocas décadas no se conocía con detalle. De hecho, su estudio supuso en 1961 el Premio Nobel para Melvin Calvin. Si bien se puede resumir en que, la fotosíntesis es la conversión (en una cadena de reacciones de unas 100 etapas secuenciales) de 6 moles de CO₂ y 6 moles de H₂O a 1 mol de glucosa C₆H₁₂O₆ y 6 moles de O₂, según la siguiente reacción:

La reacción neta es extremadamente endotérmica y la energía necesaria para la misma procede de la luz solar. La clorofila juega un papel crucial como catalizador de la reacción.

Gracias a la fotosíntesis, la mayor parte de los elementos de la corteza terrestre se encuentran combinados con el oxígeno, ya que este proceso hizo que nuestra atmósfera tenga un elevado contenido de O_2 . Solamente los gases nobles son la excepción.

El oxígeno, tras el flúor, es el elemento con mayor electronegatividad de todos los elementos, lo que le confiere un carácter altamente reactivo. Debido a su elevada reactividad, el oxígeno no puede permanecer en la atmósfera como elemento libre sin que sea reabastecido constantemente por la acción fotosintética.

En la actualidad, los astrónomos buscan una presencia significativa de O_2 en las atmósferas de los exoplanetas como indicador inequívoco de presencia de vida en los mismos. Recientemente, en agosto de 2016, se ha detectado que en la atmósfera del planeta GJ1132b situado a 39 años-luz de la Tierra, hay presencia de O_2 , pero con una temperatura estimada de unos 260 °C. El origen de O_2 no puede ser otro que la disociación de moléculas de agua por rayos ultravioleta. Tampoco se puede olvidar que el ozono estratosférico (O_3) juega un papel vital en la protección de la vida en la Tierra.

Etimológicamente, el nombre de oxígeno (dado por Antoine Lavoisier en 1777) proviene de la combinación de las raíces griegas Oxys (ácido, de sabor ácido) y de Gonos (productor o engendrador), ya que en aquella época se pensaba erróneamente que los ácidos requerían del oxígeno para su formación. Actualmente, si se tuviera que dar un nuevo nombre con raíces griegas, sería más acertado usar otras como Eros (dios de la atracción y la fertilidad) y Tánatos (dios de la muerte sin violencia).

Exceptuando unos pocos metales como el oro y la plata que se pueden encontrar en la naturaleza en forma de elementos nativos, el resto de los metales que son elementos reductores, tienen tendencia a ceder electrones de la “nube” electrónica de su capa de valencia, por lo que se encuentran en forma de óxidos como el corindón (Al_2O_3) o la hematita (Fe_2O_3). Mediante procesos físicos y químicos con un elevado coste energético, por ser procesos endotérmicos, el hombre pudo conseguir a partir de los óxidos metálicos la obtención de aleaciones que son tan útiles en el día a día, debido a las propiedades físicas, en especial su gran resistencia mecánica y tenacidad. Estos procesos sobre el hierro se remontan hasta la época de los Hititas (hacia el 1400 a.C.), quienes desarrollaron y utilizaron los fuelles para construir hornos capaces de alcanzar la temperatura de fusión del hierro (unos 1535 °C) y así poder fabricar armas y espadas, mientras el resto de las civilizaciones estaban aún en la Edad del Bronce.

Pero, las leyes de la física prevalecen y la tendencia natural del universo hacia estados de máxima entropía, que junto con la elevada presencia de oxígeno (como

elemento oxidante) y del agua (como medio) hace que los fenómenos de corrosión retornen a los metales a su estado natural. Si además existe la presencia de iones cloruro, como en los ambientes marinos, mayor será la velocidad de corrosión.

El coste directo de los fenómenos de corrosión de los metales ha sido estimado en diversos estudios entorno al 2-3% de PIB de los países industrializados, al que habría que añadir los costes indirectos, los cuales se estiman en el mismo orden de magnitud.

Al hilo de estos costes indirectos, durante 6 años trabajando como Comisario de Averías, ha sido en múltiples ocasiones en las que el fenómeno de corrosión ha sido causa de siniestros que supusieron significativos costes económicos para las compañías aseguradoras. Desde la corrosión de bobinas de acero galvanizado durante su transporte marítimo entre India y España, hasta corrosión en planchas de fondo de sentinas de cámara de máquinas de buques mercantes. A continuación se presenta una muestra de algunos de estos siniestros.

Las Figuras 1 y 2 muestran corrosión en bobinas de acero galvanizado tras un transporte marítimo de unos 20 días entre un puerto de la India y Lisboa. Además de los costes adicionales en la planta procesadora de las bobinas para la reparación de las zonas contaminadas, habría que añadir aproximadamente el 85-90% del valor del acero contaminado, ya que este pasa a ser tratado como material para achatarramiento.

Figura 1. Muestra de una bobina de acero galvanizado.

Figura 2. Foto de una bobina de acero galvanizado.

Como en la mayoría de los siniestros, la determinación de las causas y responsabilidades del siniestro suele ser compleja y ser debida a una combinación de posibles causas. En este caso, la contaminación por agua de mar fue descartada tras realizar un ensayo con nitrato de plata y concluirse que no había presencia de iones cloruro. Tras el análisis, se atribuyó el origen de la corrosión a una fuerte condensación en las bodegas de transporte, debido a un inadecuado control de las condiciones de ventilación y humedad.

En otros casos, como en la regala de una embarcación de recreo de unos 35 años de antigüedad construida en acero, que se muestra en la Figura 3, la pérdida de espesor se puso de manifiesto al realizarse una varada y verse sometida dicha regala a los esfuerzos de compresión de las eslingas del carro móvil de varada (travel-lift). Como en la mayoría de los casos, los efectos de la corrosión permanecen ocultos y son detectados cuando falla el material y los daños ocasionados son relevantes.

Figura 3. Regala de una embarcación de recreo de unos 35 años de antigüedad.

No solamente el acero es el único metal expuesto en las embarcaciones a procesos de corrosión. También las aleaciones de aluminio pueden verse sometidas a los efectos de la corrosión, como puede observarse en un transom (fabricado en aluminio) de la cola de un motor cuya perforación ocasionó una vía de agua que provocó el hundimiento parcial de la embarcación en puerto, tras agotarse la batería de la bomba de achique. En las Figuras 4 y 5 se puede observar la perforación que fue atribuida a fenómenos de corrosión galvánica, la cual se pudo ver acelerada y agravada por diversas causas como unos ánodos de sacrificio mal instalados, alta temperatura ocasionada por los gases de escape, toma de puerto con conexión a tierra inadecuada, cables sueltos en la sentina y otras embarcaciones o cuerpos metálicos (como los refuerzos metálicos de los muelles) próximos a la embarcación.

Figura 4. Perforación de una plancha de acero ocasionada por un fenómeno de corrosión galvánica.

Figura 5. Perforación de una plancha de acero galvanizado ocasionada por un fenómeno de corrosión galvánica.

También es tristemente habitual que tras las varadas de los buques se detecte que aguas oleosas salen a través del casco, debido a la pérdida de espesor de las planchas de fondo y en algunos casos llega a ser pasante en puntos donde la corrosión se viese acelerada. Las Figuras 6 y 7 muestran una plancha de fondo ubicada en crujía de un remolcador que tuvo que ser renovada debido tanto a su elevado grado de corrosión generalizado en toda la plancha (con pérdidas de espesor superiores a las reglamentadas por la clase y bandera) como por la presencia de agujeros ocasionados por corrosión por picadura (“pitting”), donde se puede observar claramente la conicidad habitual de este tipo de corrosión.

Figura 6. Picadura en una plancha de acero al carbono.

Figura 7. Picadura en una plancha de acero al carbono.

La presente Memoria de Tesis Doctoral es una investigación de los fenómenos de corrosión del acero embebido en hormigón y los efectos sobre el mismo utilizando diferentes líneas de trabajo: estudio de la naturaleza porosa de la capa de óxido mediante un modelo de línea de transmisión, estudio termodinámico de la presión de cristalización originada por la formación de capas de óxidos/hidróxidos de hierro y estudio de la predicción de la vida de servicio usando simulación numérica.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS BÁSICOS DE CINÉTICA DE CORROSIÓN

2.1 POLARIZACIÓN Y TIPOS DE POLARIZACIÓN

La variación del potencial motivada por el paso de una densidad de corriente (i) se conoce como polarización. En general, una curva de polarización es la representación del potencial (E) frente al logaritmo de la densidad de corriente ($\log(i)$). La diferencia de potencial de polarización entre el ánodo y el cátodo es la fuerza electromotriz (FEM) de la pila de corrosión. La corriente en el potencial de corrosión (E_{corr}), se define como densidad corriente de corrosión (i_{corr}) del sistema material metálico/electrólito. La Figura 8 muestra la curva de polarización obtenida utilizando acero al carbono en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N, a temperatura de 30 °C. La Figura 8 incluye, también, el diagrama de Evans (línea discontinua) obtenido a partir de la curva de polarización [6].

Figura 8. Curva de polarización del acero al carbono en ácido sulfúrico 1.0 N a 30 °C y diagrama de Evans (línea discontinua sombreada) [6].

El diagrama de Evans de la Figura 9 muestra el concepto de polarización de la pila de corrosión. Los potenciales en circuito abierto ($E_{c,oc}$) y ($E_{a,oc}$) son los potenciales del cátodo y del ánodo, respectivamente. En el potencial en circuito abierto el único flujo de corriente es la densidad de corriente de intercambio (i_0). La i_0 es la cantidad de cargas que llegan o abandonan la superficie del electrodo metálico, cuando éste alcanza el equilibrio dinámico [6,7].

Figura 9. Diagrama de Evans típico mostrando comportamiento de Tafel.

El desplazamiento del potencial de equilibrio de un sistema electroquímico, en ausencia de corriente externa, puede obedecer a distintos tipos de polarización (resistencia, activación y difusión) que, si bien se pueden presentar de forma combinada, lo habitual es que una de ellas domine sobre el resto.

Polarización de resistencia— La polarización de resistencia (η_{RE}) (V), también llamada polarización óhmica, se origina en cualquier caída óhmica (IR) en la inmediata vecindad del electrodo, por la formación de capas de precipitados sobre la superficie del electrodo, que impiden el paso de la corriente.

Polarización de activación— La polarización de activación (η_{AC}) (V) se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción de electrodo se verifique a una determinada velocidad y es el resultado de la barrera de energía en la interfase metal/electrólito. El fenómeno plantea una relación $E-i$ no lineal, de tipo semilogarítmico, $E-\log(i)$, ver Figura 8, descrito por Tafel, en 1906, Ecuación (1):

$$\eta_{AC} = \pm \beta \log(i) \quad (1)$$

donde β es la pendiente de Tafel (mV) ($+\beta$ es la pendiente anódica y $-\beta$ es la pendiente catódica); e i es la densidad de corriente (A/cm^2). El valor de la pendiente de Tafel depende de la reacción electroquímica, de la superficie del electrodo y del electrolito. La β es positiva cuando el sentido de la corriente es del electrodo al electrolito y la β es negativa cuando el sentido de la corriente es del electrolito al electrodo [8]. La Figura 10 muestra la rama catódica de una curva de polarización controlada por activación. Se observa que se define una i_0 de valor $1,0 \mu A/cm^2$ y una β_c de valor -120 mV.

Figura 10. Curva de polarización catódica con control de activación (η_{AC}).

Polarización de concentración– La polarización de concentración (η_{CO}) (V) es la variación del potencial de un electrodo debido a cambios de concentración en la inmediata vecindad del electrodo, motivados por el flujo de la corriente. La variación del potencial, así originada, se deduce de la ecuación de Nernst, Ecuación (2), [7]:

$$\eta_{CO} = 2,303 \left(\frac{RT}{nF} \right) \log \left(\frac{C_i}{C_0} \right) \quad (2)$$

donde R es la constante de los gases (8,314 J/K mol); T es la temperatura absoluta (K); n es el número de electrones que intervienen en la reacción de corrosión; F es la constante de Faraday ($9,649 \times 10^4$ C/mol); C_i y C_0 son, respectivamente, las concentraciones efectivas de las especies que participan en la reacción de corrosión en la inmediata vecindad del electrodo y del electrolito. La Figura 11 muestra la influencia de la densidad de corriente límite (i_L) de difusión ($i_L = 3,10$ mA/cm²) sobre la η_{CO} .

Figura 11. Curva de polarización catódica con control de concentración (η_{CO}).

Tiene interés analizar la situación en la que η_{AC} y η_{CO} actúan de forma combinada, la polarización total (η_{total}) es la suma de η_{AC} y η_{CO} . En un sistema de protección catódica, si se aplica una densidad de corriente de protección a una estructura y suponiendo la existencia de una sola reacción catódica, al principio, la velocidad de reacción es relativamente lenta, los reactivos son abundantes y los productos de reacción se mueven con facilidad. Por tanto, la reacción catódica está controlada por activación (η_{AC}). Sin embargo, con el aumento de la densidad de corriente de protección aplicada, la velocidad de reacción continúa aumentando hasta que la disponibilidad de reactivos disminuye y los productos de reacción comienzan a precipitar. En esta situación, la η_{CO} controla el proceso, y la corriente se aproxima a la i_L de difusión. La Figura 12 muestra el efecto combinado de η_{AC} y η_{CO} ($i_L=3,10 \text{ mA/cm}^2$) [8].

Figura 12. Curva de polarización catódica mostrando el efecto combinado de polarización por activación (η_{AC}) y de polarización por concentración (η_{CO}).

En procesos controlados por polarización de concentración (η_{CO}) es útil utilizar un electrodo de disco rotatorio (RDE), en el que la intensidad límite de difusión por unidad de superficie (i_L) depende de la velocidad de giro del electrodo (Ω) según el modelo propuesto por Levich y definido por la Ecuación (3) [7]:

$$i_L = \frac{0,620nFAD^{2/3}C\sqrt{\Omega}}{\nu^{1/6}} \quad (3)$$

donde Ω es la velocidad de giro del electrodo (rpm); y ν es la velocidad de polarización (V/s); los demás parámetros tienen el significado habitual. La Figura 13 muestra un diagrama de Levich (i_L vs. $\sqrt{\Omega}$). En dicho diagrama, se observa que a baja velocidad de giro del electrodo existe una relación lineal entre i_L y $\sqrt{\Omega}$. Posteriormente, a medida que la velocidad de giro del electrodo aumenta, se define un rellano en el que la i_L es independiente de Ω .

La Figura 13 muestra la variación de la desviación estándar de la fluctuación del potencial de corrosión (ruido electroquímico) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de giro (Ω) de un electrodo de hierro en ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1,0 N [9]. Se observa cómo a medida que aumenta la velocidad de giro aumenta la desviación estándar de la fluctuación del potencial (aumenta el nivel de ruido), mostrando a bajas velocidades de giro un comportamiento lineal que se puede asimilar a un comportamiento de Levich (i_L vs. $\sqrt{\Omega}$). La técnica electroquímica que se acaba de introducir, ruido electroquímico (1/f), se define como la fluctuación del potencial o de la corriente de un metal que se corroe sin introducir modificación externa al sistema metal/electrólito, solo ‘escuchando el sistema’.

Figura 13. Variación de la desviación estándar de las fluctuaciones del potencial frente a la velocidad de giro de un electrodo de hierro en H_2SO_4 1,0 N [9].

2.2 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE CORRIENTE CONTINUA

La determinación de la velocidad de corrosión, como densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), se puede realizar de dos formas distintas [6,10]: (1) mediante el trazado completo de las curvas de polarización y definir la intersección, por extrapolación de las pendientes anódica y catódica, en la zona correspondiente a la polarización de activación (η_{AC}), ver Figura 8; y (2) mediante la medida de la pendiente de la curva de polarización en las proximidades del potencial de corrosión (E_{corr}), término conocido como resistencia de polarización lineal (RPL o R_p) definido por la Ecuación (4):

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \quad (4)$$

La RPL o, mejor aún, su inversa (la conductancia) se puede utilizar, en primera aproximación, como parámetro estimativo de la densidad de corriente de corrosión o bien como procedimiento para calcular el valor de i_{corr} a partir de la Ecuación (5):

$$i_{corr} = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E \rightarrow 0} \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (5)$$

donde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente.

Habitualmente, para la realización de estas medidas electroquímicas se utiliza una configuración de tres electrodos (técnica conocida como de tres electrodos) sumergidos en una solución electrolítica. El metal objeto de estudio actúa como

electrodo de trabajo, colocado frente a un electrodo que actúa como referencia, por ejemplo, de calomelanos saturado (ECS), y un tercer electrodo (o contra electrodo) que presenta mayor resistencia a la corrosión que el electrodo de trabajo, por ejemplo, de platino que cierra el circuito eléctrico. La técnica consiste en la alteración progresiva del equilibrio electrolítico del electrodo metálico mediante una modificación externa y el consiguiente registro de la respuesta del electrodo metálico. La cuantificación del proceso se puede conseguir mediante dos procedimientos: (a) modificando el potencial del metal, con medida del paso de la corriente generada (procedimiento potencioestático); y (b) modificando la corriente en la celda electroquímica y midiendo el cambio del potencial del metal (procedimiento galvanostático o intensioestático).

2.3 DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

En general, la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión: (1) la velocidad de corrosión, mediante la determinación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) ($\Omega \text{ cm}^2$) o, también, R_p , como se le denomina habitualmente en similitud con el método R_p de corriente continua, que se acaba de indicar (ver Apartado 2.2); (2) la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}) (F/cm^2) de la interfase metal/medio acuoso; y finalmente (3), el coeficiente de difusión de Warburg (σ_w) ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$) en un fenómeno de transporte de masa.

En la práctica, el valor de R_p se determina mediante el valor del diámetro del semicírculo en un diagrama de Nyquist (Z_{real} vs. $-Z_{\text{imaginaria}}$).

La impedancia (Z), en notación compleja, se define como:

$$Z = Z' - jZ'' \quad (6)$$

donde Z' es la parte real de la impedancia (Z_{real}); Z'' es la parte imaginaria de la impedancia ($Z_{\text{imaginaria}}$); y $j^2 = (-1)$ es el número complejo, ver Figura 14.

Figura 14. Diagrama de Nyquist del cobre en solución de ácido cítrico 5,0% después de 96 horas de inmersión.

El valor de C_{dl} se determina mediante la siguiente Ecuación (7):

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z''_{m\acute{a}x}} \quad (7)$$

donde f es la frecuencia aplicada (Hz) del punto del semicírculo en el que la parte imaginaria de la impedancia es máxima ($Z''_{m\acute{a}x}$) (1,37 Hz) en el diagrama de Nyquist de la Figura 14; y 2π es la constante de conversión habitual [11]. El valor de σ_w se determina de los puntos definidos a baja frecuencia que forman un ángulo de 45° con la parte real de la impedancia, en un diagrama de Nyquist, las llamadas ‘colas de difusión’ [12].

De forma general, las medidas de impedancia se obtienen en el $E_{corr.}$. Posteriormente, se interpretan mediante la utilización de un circuito eléctrico

equivalente (CEEq) que simula los datos experimentales obtenidos. Básicamente, hay tres CEEq de interés en los estudios de corrosión: (a) el circuito de Randles con una constante de tiempo; (b) el circuito propuesto por Mikhailovskii y col. con dos constantes de tiempo; y (c) la utilización de una línea de transmisión.

(a) Circuito de Randles– Utilizando el circuito eléctrico equivalente (CEEq) propuesto por Randles de la Figura 15a, para simular la interfase metal/electrólito [13]. Se puede observar que el potencial a través de dicha interfase es combinación del condensador definido por la doble capa electroquímica (C_{dl}) (en general, en un proceso electroquímico controlado por activación, C_{dl} es del orden de 10–90 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), en paralelo con la resistencia de polarización (R_p) (proceso de corrosión), ésta última en serie con la impedancia de Warburg (W) ($\Omega \text{ cm}^2$) consecuencia de los productos precipitados sobre el electrodo (transporte de masa), y todo ello en serie con la resistencia del electrolito (R_s). Este CEEq se utiliza en sistemas sencillos caracterizados por una sola constante de tiempo (τ) definida por el producto de C_{dl} por R_p ($\tau=C_{dl}R_p$) [14].

La impedancia del sistema definido por el CEEq de la Figura 15a está dada por la Ecuación (8):

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \left(\omega C_{dl} R_{ct}^2 + 2\sqrt{\omega} C_{dl} R_{ct} \sigma + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + 2C_{dl} \sigma^2 \right)}{\left(1 + \sqrt{\omega} C_{dl} \sigma \right)^2 + \left(\omega C_{dl} R_{ct} + \sqrt{\omega} C_{dl} \sigma \right)^2} \quad (8)$$

Figura 15. (a) Circuito eléctrico equivalente (CEEq) para modelar la interfase metal/electrolito. R_s es la resistencia del electrolito; C_{dl} es el condensador asociado a la doble capa electroquímica; R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga (también llamada R_p) asociada al proceso de corrosión; y W es la resistencia de los productos formados o depositados sobre el electrodo asociada a los procesos de transporte de masa (difusión). (b) Circuito eléctrico equivalente (CEEq) para modelar la interfase metal/revestimiento/electrolito propuesto por Mikhailovskii y col. [15]. R_s es la resistencia del electrolito; C_{re} es la capacidad del revestimiento protector; R_{re} es la resistencia del revestimiento protector; C_{dl} es la doble capa electroquímica; y R_p es la resistencia de polarización. (c) Circuito eléctrico equivalente (CEEq) para modelar una línea de transmisión (TLM) forma por n subcircuitos R_iC_i en paralelo.

(b) Circuito de Mikhailovskii y col.— La Figura 15b muestra el circuito eléctrico equivalente (CEEq) propuesto por Mikhailovskii y col. para un electrodo con un recubrimiento protector o la existencia de algún tipo de precipitado sobre el electrodo [15]. Consta de dos constantes de tiempo, una a elevadas frecuencias (τ_1) que caracteriza al sistema electrodo/recubrimiento ($\tau_1 = C_{re}R_{re}$), donde C_{re} es la capacidad del recubrimiento; y R_{re} es la resistencia de recubrimiento (poros y defectos); y otra constante de tiempo a bajas frecuencias (τ_2) que caracteriza al sistema electrodo/medio acuoso ($\tau_2 = C_{dl}R_p$) (proceso de corrosión), y es consecuencia de que el recubrimiento presenta poros o defectos a través de los cuales el electrólito accede hasta la superficie del electrodo. Este circuito es similar al circuito de Randles pero, adicionalmente, incluye un segundo circuito en serie con la resistencia del recubrimiento (R_{re}) y que consta de la capacidad (C_{dl}) en paralelo con una resistencia (R_p) [16].

La impedancia del sistema definido por el CEEq de la Figura 15b está dada por la Ecuación (9):

$$Z(\omega) = R_s + \frac{R_{re}}{\frac{1}{1 + \left(\frac{Z_2(\omega)}{R_{re}} \right)} + (j\omega R_{re} C_{re})^{\alpha_1}} \quad (9)$$

donde

$$Z_2(\omega) = \frac{R_p}{1 + (j\omega R_p C_{dl})^{\alpha_2}}$$

(c) Línea de transmisión– En situaciones más complicadas el circuito eléctrico equivalente (CEEq) utilizado es el definido por una línea de transmisión, ver Figura 15c. Por ejemplo, Park y Macdonald utilizaron una línea de transmisión para interpretar los datos de impedancia de un electrodo constituido por poros con forma cilíndrica, el crecimiento de una capa de magnetita (Fe_3O_4) sobre acero [17]. Park y Macdonald utilizaron la línea de transmisión uniforme propuesta por De Levie [18,19], en la que la impedancia de un poro (Z_{poro}), de longitud L (profundidad del poro) está dada por la Ecuación (10):

$$Z_{\text{poro}} = \sqrt{R_s Z} \coth\left(L \sqrt{\frac{R_s}{Z}}\right) \quad (10)$$

donde R_s es la resistencia dentro del poro; y Z es la impedancia de la interfase electrodo/electrólito a lo largo de la pared del poro. Si en el intervalo de frecuencias de interés, la longitud de penetración de la señal eléctrica aplicada (λ) es muy pequeña frente a la longitud del poro ($L > \lambda$), éste se comporta como si tuviera longitud infinita, la Ecuación (10) queda reducida a $Z_{\text{poro}} = \sqrt{R_s Z}$, dado que: $\coth\left(L \sqrt{R_s / Z}\right) \approx 1$ [20,21]. Park y Macdonald supusieron que la impedancia del material electródico (Z_m) está definida por una resistencia (R_m): $Z_m \approx R_m$, y que la impedancia de la interfase electrodo/electrólito en la base del poro (Z_u) tiene un valor finito [17]. Bajo estos supuestos, la impedancia del poro (Z_{poro}) del modelo de línea de transmisión uniforme descrito por De Levie [18,19] está dada por la Ecuación (11):

$$Z_{\text{poro}} = \frac{R_m R_s}{R_m + R_s} L + \frac{2 R_m R_s \sqrt{\gamma} + \sqrt{\gamma} (R_m^2 + R_s^2) C + S \delta R_s^2}{\sqrt{\gamma} (R_m + R_s) (S \sqrt{\gamma} + C \gamma)} \quad (11)$$

donde $C = \cosh(L\sqrt{\gamma})$; $S = \sinh(L\sqrt{\gamma})$; $\gamma = \frac{R_m + R_s}{Z}$; y $\delta = \frac{R_m + R_s}{Z'}$.

Una vez determinado el valor de R_p , mediante corriente continua o mediante corriente alterna (impedancia), se supone, como una aproximación, que R_p es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), de acuerdo con Stern-Geary, Ecuación (12) [22]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (12)$$

donde $B = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)}$. Posteriormente y asumiendo que el material se corroe de forma uniforme en toda su superficie (corrosión generalizada), mediante la ley de Faraday se calcula la pérdida de masa (penetración) por corrosión ($\mu\text{m/año}$). Por ejemplo, el cobre en ácido cítrico 0,1 M tiene una $R_p \approx 4780 \Omega \text{ cm}^2$, una constante $B = 29 \text{ mV}$ y para un tiempo de ensayo de 96 horas, la pérdida de masa por corrosión es $\approx 69 \text{ mg/dm}^2$.

Cuando se utilizan técnicas electroquímicas, la conversión de los parámetros electroquímicos en pérdida de peso (m) se pueden realizar mediante la ley de Faraday:

$$m = \left(\frac{M}{Fz} \right) i_{\text{corr}} t \quad (13)$$

donde m es la pérdida de peso debido a corrosión (g); M es el peso atómico del metal (55,8 g/mol para el Fe); F es la constante de Faraday (96485 C/mol); z es la carga iónica del metal ($z=2$ para el hierro: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$); i_{corr} es la densidad de corriente

de corrosión (A/cm^2); y t es el tiempo (s) de ensayo. Para el acero, se obtiene un factor de conversión de: $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 11,6 \mu\text{m}/\text{año}$, considerando que la corrosión es uniforme.

2.4 APLICACIÓN DE LAS MEDIDAS DE CAPACIDAD

A continuación se analizan tres ejemplos de aplicación en los estudios de corrosión del parámetro capacidad (C), determinado utilizando la técnica de impedancia.

(1) Determinación del poder de captación de agua (water uptake) de un recubrimiento de pintura aplicado sobre un material metálico. De acuerdo con el modelo propuesto por Brasher-Kingsbury y definido por la fórmula empírica descrita por la Ecuación (14):

$$V_{H_2O} = \frac{\log(C_t / C_{t=0})}{\log 80} \times 100 \quad (14)$$

permite calcular el poder de captación de agua de un recubrimiento de pintura, donde V_{H_2O} es el porcentaje del volumen de agua absorbida; C_t es la capacidad para un tiempo t ; y $C_{t=0}$ es la capacidad al comienzo del ensayo (tiempo cero de exposición) [23]. La capacidad de un recubrimiento es función de la frecuencia aplicada, como se muestra en la Ecuación (7).

Se podría indicar que la Ecuación (14) la han deducido los autores suponiendo [23], (a) una relación lineal entre la permitividad (ϵ) del sistema polímero/agua y referida a componentes puros; (b) una distribución aleatoria del agua en el polímero; y (c) una relación lineal entre ϵ y la capacidad (C_{dl}).

Finalmente, es posible obtener una expresión para el cálculo del coeficiente de difusión (D) (cm^2/s) del agua en el polímero, la Ecuación (15) permite calcular el coeficiente D para un comportamiento ideal de Fick [24]:

$$\frac{\log C_t - \log C_0}{\log C_\infty - \log C_0} = \frac{2\sqrt{t}}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{D} \quad (15)$$

donde C_∞ es la capacidad en el equilibrio; L el espesor del polímero; los demás parámetros se han definido anteriormente.

La porosidad de un recubrimiento se puede determinar a partir de la fórmula empírica propuesta por Elsener y col. [25], descrita por la Ecuación (16):

$$F = \left(\frac{R_{p,m}}{R_p} \right) \times 10^{\left(\frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta_a} \right)} \quad (16)$$

donde F es la porosidad total del recubrimiento; $R_{p,m}$ la resistencia de polarización del material base; R_p la resistencia de polarización; ΔE_{corr} la diferencia entre los potenciales de corrosión con y sin recubrimiento; y β_a la pendiente anódica de Tafel del material base.

(2) Determinación de la carga de una superficie metálica (zeta potential, ξ) mediante el concepto del potencial de cero carga (E_{pzc}) (potential of zero charge, PZC) y su aplicación, por ejemplo, en el estudio del mecanismo de actuación de un inhibidor de corrosión. A partir de las curvas de capacidad frente al potencial (C vs. E) y de acuerdo con el modelo propuesto por Luo y col. [26], se determina la carga de una superficie metálica mediante la diferencia (ξ) entre el E_{corr} y el E_{pzc} ($\xi = E_{\text{corr}} - E_{\text{pzc}}$). Por ejemplo, hojalata con un tratamiento de conversión utilizando nitrato de cerio

(Ce(NO₃)₃), en presencia del inhibidor de corrosión 2-butoxietanol, en solución desaireada tampón cítrico-citrato 0,1 M, pH 4,3 y a temperatura ambiente, el valor de ξ es: $\xi = -0,474 \text{ V}_{\text{ECS}} - (-0,950 \text{ V}_{\text{ECS}}) = +0,476 \text{ V}_{\text{ECS}}$ ($E_{\text{corr}} = -0,474 \text{ V}_{\text{ECS}}$; y $E_{\text{pzc}} = -0,950 \text{ V}_{\text{ECS}}$). Este resultado indica que la hojalata, en estas condiciones experimentales, está cargada positivamente en el E_{corr} . Por otra parte, el momento dipolar del 2-butoxietanol es 1,6 D [27]. Se concluye que el proceso de inhibición de la corrosión está favorecido por una atracción electrostática entre el 2-butoxietanol y la hojalata. Este mecanismo de inhibición fue corroborado por el modelo de adsorción definido por la ecuación de Frumkin, Ecuación (17):

$$kc = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(-f\theta) \quad (17)$$

donde k es la constante de equilibrio termodinámico de la reacción de adsorción dada por la expresión, $k = \left(\frac{1}{55,5} \right) \left[\exp \left(\frac{-\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT} \right) \right]$, el valor de 55,5 es la concentración de agua en la solución (mol/L), ΔG_{ads}^0 es la energía de adsorción (kJ/mol), R y T han sido definidas anteriormente; c es la concentración del inhibidor (mol/L); f es el parámetro de interacción electrostática, $f < 0$ indica fuerza de repulsión entre moléculas orgánicas adsorbidas y $f > 0$ indica fuerza de atracción entre moléculas orgánicas adsorbidas [28]; y θ es el grado de recubrimiento de la superficie metálica.

Se podría indicar que el concepto del potencial de cero carga (PZC) es muy útil en el estudio del comportamiento de biomateriales. En este campo científico, el concepto utilizado es el de punto isoelectrico (isoelectric point, IEP), el cual permite estudiar los factores electrostáticos sobre la superficie de un biomaterial [29,30], y en

centrales térmicas [31]. También se ha calculado ξ para analizar la influencia del electrolito externo en el flujo electroosmótico inducido por la realcalinización en el hormigón armado [32–34]; y en el tratamiento de aguas en centrales nucleares [35,36].

(3) Finalmente, se describe un tercer ejemplo sobre la utilización de la capacidad (C) en el estudio de las propiedades semiconductoras de una capa pasiva utilizando el modelo propuesto por Mott-Schottky (MS) y definido por la Ecuación (18):

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{1,41 \times 10^{20}}{\varepsilon \varepsilon_0 q N_d} \right) \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right) \quad (18)$$

donde ε es la constante dieléctrica del semiconductor; ε_0 es la constante de permitividad del vacío ($8,854 \times 10^{-14}$ F/cm²); q la carga elemental ($+e$ para electrones y $-e$ para huecos); N_d es la concentración o densidad (doping densities) de los portadores de carga (agentes dopantes o impurezas donantes) (cm⁻³); E_{fb} es el potencial de banda plana (flat band potential) (V); E es el potencial aplicado externamente (V); κ es la constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23}$ J/K); y T es la temperatura absoluta (K). El concepto de E_{fb} se utiliza como potencial característico de un electrodo para definir sus propiedades semiconductoras. En electrodos metálicos este concepto se utiliza como potencial de cero carga (E_{pzc}). El E_{pzc} indica la posición de la banda de valencia (BV) en una escala de potencial relativa a los niveles de energía del sistema redox, y significa la condición en la que la caída de potencial dentro del electrodo es nula. En un diagrama MS (Mott-Schottky), la

inversa de la capacidad al cuadrado frente al potencial aplicado externamente ($\frac{1}{C^2}$ vs, E), una pendiente positiva indica conducción tipo-n (conducción por electrones: ‘donantes’) y una pendiente negativa indica conducción tipo-p (conducción por huecos o vacantes: ‘aceptores’). Por ejemplo, la hojalata con un tratamiento de conversión a base de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) y en presencia del inhibidor de corrosión, 2-butoxietanol, se forma una capa interna de óxido de cerio (IV) (CeO_2) tipo-n (conducción por electrones) y una capa externa de óxido de cerio (III) (Ce_2O_3) tipo-p (conducción por huecos). Cuanto mayor es el valor de N_d (donor density) la capa pasiva es más susceptible a sufrir corrosión por picadura [37].

Finalmente, intentando generalizar el concepto de doble capa electroquímica utilizado en las medidas de impedancia, se debería indicar que hay situaciones, muy frecuentes en la práctica, en las que el semicírculo del diagrama de Nyquist (ver Figura 14) está aplanado (el centro del semicírculo está situado por debajo del eje real) y para su interpretación es necesario recurrir al concepto de sustituir la capacidad (C) del CEEq por un elemento de fase constante (constant phase element, CPE), un elemento eléctrico distribuido [38]. En estas situaciones, es necesario realizar aproximaciones para calcular la capacidad (C).

Un CPE es una función empírica de la admitancia definida por la Ecuación (19):

$$Y_{CPE} = Y_p(j\omega)^\alpha \quad (19)$$

donde Y_P es una constante, un número real, que es independiente de la frecuencia ($F/cm^2 s^{(1-\alpha)}$) o ($\Omega^{-1} cm^{-2} s^\alpha$); el exponente fraccional α es adimensional ($-1 \leq \alpha \leq 1$) y está relacionado con la amplitud de la distribución del tiempo de relajación [39,40]. En superficies rugosas se habla de ‘dispersión de la capacidad’. La impedancia no es puramente capacitiva, pero la define una función que tiene una forma como si la doble capa electroquímica (C_{dl}) fuese dependiente de la frecuencia [41]:

$$C_{dl}(\omega) \propto Y_P(j\omega)^{\alpha-1} \quad (20)$$

Cuando $\alpha=0$ el parámetro CPE es una resistencia, $R=1/Y_P$; cuando $\alpha=1$ es un condensador, $C_{dl}=Y_P$; y cuando $\alpha=-1$ es una inductancia, $L=1/Y_P$. Finalmente, si $\alpha=0.5$, el CPE se puede escribir como: $Y_{CPE} = Y_P \sqrt{j\omega}$ y el CPE es la admitancia de Warburg [42]. En este caso, la relación entre el parámetro Y_P y el coeficiente de Warburg (σ_w) es:

$$\sigma_w = \frac{1}{Y_P \sqrt{2}} \quad (21)$$

En la bibliografía existen diferentes aproximaciones para la conversión del parámetro Y_P en el parámetro capacidad (C_{dl}):

$$C_{dl} = Y_P (\omega_m'')^{\alpha-1} \quad (22)$$

donde ω_m'' es la frecuencia angular a la cual la parte imaginaria de la impedancia (Z'') es máxima en un diagrama de Nyquist [43,44]. Otros autores han propuesto la expresión dada en la Ecuación (23) [45–49]:

$$C_{dl} = \sqrt[\alpha]{Y_P (R_{CT})^{1-\alpha}} \quad (23)$$

2.5 TRANSPORTE DE MATERIA

El coeficiente de Warburg (σ_w) ($\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$) se define como se indica en la Ecuación (24):

$$\sigma_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C \sqrt{D}} \right) \quad (24)$$

donde R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J/K mol}$); T es la temperatura absoluta (K); n es el cambio de valencia en el proceso redox; F es la constante de Faraday; A es el área de la superficie del electrodo (cm^2); D es el coeficiente de difusión de la especie controlante (cm^2/s); y C su concentración en el electrolito soporte (mol/L). Utilizando la Ecuación (24) se puede determinar el valor de $C \sqrt{D}$. Si se supone que el valor de n es la unidad. Para la difusión en la solución se puede aceptar que $C \sqrt{D} \approx 2 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}^{1/2}$ [50]. Finalmente, si se supone que D para una solución acuosa tiene un valor clásico del orden de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y que, aproximadamente, es del mismo orden de magnitud que D , un valor tentativo de $C \approx 10^{-6} \text{ mol/L}$ se puede obtener para la concentración de equilibrio de las especies disolviéndose en la solución [50]. En otras palabras, si C permanece constante, entonces el parámetro σ_w solo depende del coeficiente de difusión (D). En este supuesto, cuanto mayor sea el valor de σ_w más impedido está el proceso de difusión.

2.6 EL FENÓMENO DE LA PASIVIDAD

Se entiende por pasividad, la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en medios en los cuales, de acuerdo con conceptos termodinámicos, se deberían comportar como metales activos y, por tanto, disolverse a través de un mecanismo de disolución electroquímica [51]. Aunque las primeras informaciones sobre el fenómeno de pasividad datan de mediados del siglo XVIII fue Christian Schönbein, casi un siglo después, en 1836, el que publicó los primeros resultados de experimentos relacionados con el fenómeno de la pasividad.

Durante mucho tiempo se mantuvo una disparidad de criterios en cuanto a cuál es la razón de la pasividad. En la actualidad, se acepta que el fenómeno de la pasividad puede ser consecuencia de la formación de una capa de óxidos de espesor muy pequeño pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio [52]. Así, la capa pasiva es una barrera a la difusión formada por una capa de productos de reacción, por ejemplo, un óxido metálico u otro compuesto que separa al metal del medio que le rodea y reduce la velocidad de corrosión. A esta teoría se le denomina, algunas veces, ‘teoría de la película de óxido’.

En muchos casos, se conoce que inicialmente se forman pequeños núcleos del producto oxidado pasivante y que, posteriormente, crecen extendiéndose a lo largo de toda la superficie. En otros, como ocurre en el caso de las aleaciones de mayor interés tecnológico, como los aceros inoxidable, el proceso transcurre a través de la formación de una monocapa de óxido que se genera simultáneamente a lo largo de toda la

superficie expuesta. La presencia de agua condiciona, a menudo, el que se forme o no la capa pasiva [50,53–59].

Una vez formada la capa pasiva inicial, constituida por una capa de óxido mono o diatómico, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo, fundamentalmente, como consecuencia de fenómenos de migración iónica a su través, propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre la interfase metal/película rica en catión y, por tanto, cargada positivamente y a la interfase película pasiva/electrólito rica en anión y cargada negativamente.

La naturaleza electroquímica del proceso de pasivación, explica por qué la polarización anódica, utilizando corriente aplicada o incrementando el área catódica o la velocidad de la reacción catódica (que incrementa la polarización de las restantes áreas anódicas), favorece la formación y mantenimiento de la pasividad [60].

Capitulo 3

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 MOTIVACIÓN

La corrosión de armaduras de acero de refuerzo en estructuras de hormigón armado (HA) situadas en ambiente marino, causa el deterioro de dichas estructuras en cortos espacios de tiempo. Los cloruros, tanto para estructuras sumergidas como para estructuras que reciben el impacto de los aerosoles/spray marino producen la ruptura de la capa pasiva formada sobre una armadura de acero. Estas situaciones motivaron la realización de la presente investigación en la que se pretende analizar las causas de deterioro de las estructuras de HA en medio marino y cuantificar el proceso de corrosión.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA INVESTIGACIÓN

Los objetivos específicos de la presente investigación son los tres siguientes. Un primer objetivo de la investigación, consiste en que utilizando electrodos rugosos y/o porosos, electrodos coplanares, electrodos con mayor superficie que el contra electrodo y, en general, en los procesos de corrosión interfacial, la distribución de corriente alterna (CA) sobre el electrodo no es uniforme. Este hecho ha inducido a realizar el presente estudio sobre la respuesta a una excitación eléctrica de un electrodo poroso, ocasionado por la formación de herrumbre sobre una armadura de acero de refuerzo embebida en hormigón, fabricado con ceniza volante activada alcalinamente y contaminada con cloruro de sodio, utilizando medidas de impedancia electroquímica (EIS). A la luz de la información obtenida, este trabajo presenta un análisis cuantitativo de los elementos de un circuito eléctrico equivalente (CEEq) para describir la evolución de la corrosión del acero como una función del tiempo y

para dilucidar las características interfaciales del sistema mortero de ceniza volante/electrodo poroso/acero al carbono.

Un segundo objetivo de la investigación, consiste en estudiar el fundamento termodinámico del proceso de oxidación (corrosión) del hierro para formar óxidos/hidróxidos de hierro y su relación con el agrietamiento y desconchado de un recubrimiento de hormigón armado (HA). La información sobre la presión generada por las fases de óxidos/hidróxidos de hierro presentes en las capas de la herrumbre es de importancia práctica, y es un problema poco estudiado en el campo de la durabilidad de una estructura de HA. La presente investigación pretende arrojar luz sobre esta cuestión, mediante el cálculo de la presión generada por la cristalización de las capas de la herrumbre. Se ha propuesto un método sencillo, tomando como referencia el modelo Correns-Steinborn que se basa en la sobresaturación de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón.

Finalmente, un tercer objetivo de la investigación es determinar el tiempo de vida útil de una estructura de hormigón armado (HA) en la que se produce corrosión, y aplicar diferentes técnicas para analizar la vida útil en servicio, mediante el análisis de los productos de corrosión formados sobre estructuras de HA de más de 50 años de edad, ubicadas en el ambiente marino de la costa mediterránea, Barcelona y Alicante, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), y fluorescencia de rayos X (XRF). Se ha utilizado un modelo numérico para predecir el momento en el que se produce el agrietamiento del recubrimiento de hormigón basado en velocidades de corrosión a largo plazo del acero de las

estructuras de HA, determinados por medio de técnicas de microscopía óptica y la presión generada por la expansión de volumen de las capas de productos de corrosión de las armaduras de acero.

Capítulo 4

ENSAYO ACELERADO DE LABORATORIO EN PRESENCIA DE CLORUROS

4.1 INTRODUCCIÓN

El acero embebido en hormigón se pasiva mediante la formación de una capa delgada de óxido, que se mantiene en el tiempo debido a la naturaleza alcalina ($\text{pH} > 12$) de la solución acuosa existente en la red de poros del hormigón [61]. El inicio de la corrosión en una estructura de hormigón armado puede ocurrir cuando la alcalinidad del medio circundante de los poros es neutralizada por la carbonatación, debida a la penetración de dióxido de carbono (CO_2) en el hormigón, o bien, por la presencia de altas concentraciones de iones agresivos, principalmente cloruros, que penetran a través de la red de poros del hormigón, causando la destrucción local de la capa pasiva. El resultado de la corrosión de la armadura es el ampollamiento y la deslaminación del recubrimiento de hormigón, debido a las fuerzas expansivas generadas por los productos de corrosión del acero, que ocupan un volumen mayor que el del propio acero. Una penetración por corrosión del acero de tan sólo $10\text{ }\mu\text{m}$ puede ser suficiente para causar problemas de durabilidad [62].

Cabe indicar que la pérdida de espesor del acero no es la misma que el espesor de los productos de corrosión formados, ya que dependiendo del nivel de oxidación, el volumen de óxidos de hierro puede ser de hasta aproximadamente 6,5 veces el volumen de hierro original [63].

El deterioro de una estructura de hormigón armado es, a menudo, analizado en términos del denominado modelo de Tuutti [64], en el que el grado de corrosión del hormigón se describe como una función del tiempo, ver Figura 16.

Figura 16. Modelo esquemático cualitativo del diagrama de Tuutti de la vida útil de una estructura de hormigón armado [64].

La corrosión de una armadura de acero implica la conversión del hierro en óxidos e hidróxidos bajo la presencia de agua y oxígeno. Suda y col. han estudiado los productos de la corrosión inducida por iones cloruro en una armadura de acero al carbono embebida en hormigón expuesto durante 5 años a un ambiente marino, detectando magnetita (Fe_3O_4), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) [65]. Otros investigadores han indicado que los productos de corrosión pueden difundir en una fase de pasta/aglomerante en el hormigón, encontrando magnetita junto al aglomerante y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) junto a la pasta de cemento [66–71].

Duffó y col. caracterizaron los productos de corrosión del acero embebido en hormigón en muestras de 65 años de edad sometidas a un ambiente marino,

identificando la presencia de magnetita junto a la armadura y una mezcla de goethita y calcita (CaCO_3) en la zona externa [72].

Chitty y col. realizaron un estudio de resistencia a la corrosión a largo plazo de tiempo de armaduras bimetálicas en hormigón e indicaron que la interfase acero/aglomerante presentaba un patrón similar en todos los puntos de estudio [73], consistente en: substrato metálico, capa densa de producto, medio transformado y aglomerante. La capa densa de producto consistía principalmente en un “marmolado” de goethita, magnetita, y/o magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

La necesidad de aumentar la durabilidad del hormigón ha llevado a la utilización de diferentes mezclas de materiales cementantes, con la consiguiente modificación en la composición del hormigón [74,75]. A este respecto, una aproximación muy prometedora es la que utiliza nuevas materias primas disponibles para una activación alcalina, principalmente ceniza volante (Fly Ash, FA) y escoria, lo que se conoce como nuevos materiales aglomerantes, generalmente conocidos como cementos alcalinos [76].

Es de suponer que, dada su alta alcalinidad, incluso más alta que la del cemento Portland ordinario (CPO), y su posición en el diagrama de Pourbaix, los morteros fabricados con FA y hormigones activados alcalinamente deben pasivar el refuerzo de acero, lo que mejora la durabilidad de una estructura de hormigón armado construido usando estos nuevos materiales cementantes. La activación alcalina de la ceniza volante tipo F (AAFA) se consigue mediante la mezcla de FA

con una solución altamente alcalina ($\text{pH} > 13$) y el posterior curado de la pasta resultante para producir un material sólido.

El principal producto de la reacción de una AAFA es un gel de hidrato-alumino-silicato de sodio (N-A-S-H) [77,78]. La capacidad para pasivar la armadura de acero y para conservar el estado pasivo, una vez que este se ha alcanzado, depende de la naturaleza y de la dosis del aglutinante, del tipo de activador, y de los factores ambientales [79]. Lamentablemente, existe poca información disponible en la bibliografía sobre los productos de corrosión de la armadura de acero en hormigón armado fabricado con ceniza volante [80].

Es conocido que en electrodos rugosos y/o porosos, electrodos coplanares, electrodos con mayor superficie que el contra electrodo y, en general, en los procesos de corrosión interfacial, la distribución de corriente alterna (CA) sobre el electrodo, cuando se realizan medidas electroquímicas para determinar la velocidad de corrosión, no es uniforme. Este hecho ha inducido a realizar el estudio mostrado en el presente Capítulo 4, sobre la respuesta de la corrosión en un electrodo poroso, generado sobre el acero de refuerzo embebido en hormigón, fabricado con ceniza volante activada alcalinamente, utilizando medidas de impedancia electroquímica (EIS). A la luz de la información obtenida, el presente Capítulo 4 presenta un análisis cuantitativo de los elementos de un circuito eléctrico equivalente (CEEq) para describir la evolución de la corrosión del acero como una función del tiempo y para dilucidar las características interfaciales del sistema mortero de ceniza volante/electrodo poroso/armadura de acero al carbono.

4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL ENSAYO ACELERADO DE LABORATORIO

Las armaduras de refuerzo se obtuvieron de chapa de acero al carbono con la composición química siguiente: 0,45% C; 0,22% Si; 0,72% Mn; <0,010% P; 0,022% S; 0,13% Cr; 0,13% Ni; 0,18% Cu; y el resto Fe. La superficie de las muestras se pulió con papel de lija de carburo de silicio (SiC) hasta el grado 600, posteriormente las probetas se lavaron con agua doblemente destilada y se desengrasaron con acetona.

El material cementante utilizado fue ceniza volante (tipo F), procedente de la planta térmica de carbón de Aboño, Asturias. La composición química de la ceniza volante se muestra en la Tabla 1. El porcentaje de sílice reactiva (SiO_2) en la ceniza volante se determinó de acuerdo con la norma UNE 80-225-93 [81], y fue del 39,33%, el contenido de fase vítrea fue del 60,67%.

El procedimiento utilizado para determinar el contenido de fase vítrea fue similar al descrito por Arjuman y col. [82]. De forma resumida, se añadió 1 g de ceniza volante a 100 mL de ácido fluorhídrico (HF) al 1% en un recipiente de plástico, y se agitó durante 6 h a temperatura ambiente. La distribución de granulometría, determinada por difracción de rayos láser, mostró sólo un modelo en el que aproximadamente el 85% de las partículas eran más pequeñas de 45 μm y el 15% más pequeñas de 13 μm .

Tabla 1. Composición química de la ceniza volante utilizada (% en masa).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	LOI	Otros	Total
51.78	27.80	6.18	4.59	1.52	0.71	0.59	2.51	0.06	0.62	1.35	2.23	0.06	100

La ceniza volante se activó con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 8,0 M (pH 13,9) con un contenido de óxido de sodio (Na₂O) de aproximadamente el 20%. Los productos utilizados para preparar la solución fueron reactivos de calidad reactivo para análisis.

El mortero de ceniza volante activada alcalinamente se fabricó utilizando una solución de NaOH con una relación líquido/sólido de 0,45. La relación de agregado:ceniza volante activada alcalinamente utilizada para fabricar el mortero fue de 2:1. Se utilizó una arena silícea normalizada y uniformemente graduada, el contenido de SiO₂ fue del 99%, donde el 66% de las partículas eran de tamaño <1 mm y el 34% restante <0,5 mm.

Los moldes que contenían el mortero de ceniza volante activada alcalinamente frescos fueron curados, posteriormente, en un horno a 85 °C de temperatura en una atmósfera saturada de vapor de agua durante 20 h. Se añadió un 2% (en relación con el peso del aglutinante) de cloruro de sodio (NaCl, de pureza 99% de la marca Panreac) a la ceniza volante, que se mezcló seguidamente con la solución alcalina. Los ensayos se realizaron por duplicado, se prepararon dos probetas prismáticas del mortero. Posteriormente, y durante el estudio las muestras se

almacenaron a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa (HR), de aproximadamente el 95%, durante 730 días.

Las probetas prismáticas eran de dimensiones de $8 \times 5,5 \times 2 \text{ cm}^3$, (longitud $\times$ anchura $\times$ grosor), similares a las utilizadas en estudios previos [83]. Dos chapas de acero al carbono de 6 mm de ancho, embebidas simétricamente en los prismas, se utilizaron como electrodos de trabajo durante las mediciones, utilizando un cilindro exterior de acero inoxidable de 5 cm de diámetro como contra electrodo provisto de un agujero central para introducir un electrodo de calomelanos saturado (ECS) como electrodo de referencia.

En las probetas de acero se marcó un área de superficie activa (A) de $5,6 \text{ cm}^2$ mediante una cinta adhesiva, aislando así la interfase triple de mortero/acero/atmósfera y evitar un posible ataque por corrosión localizada, debida a un fenómeno de aireación diferencial. Se utilizó una esponja humedecida con agua para realizar las medidas de conductividad eléctrica. En la Figura 17 se muestra una representación esquemática del sistema experimental utilizado.

Figura 17. (a) Preparación del electrodo y las dimensiones de las muestras de mortero. (b) Configuración del sistema para la realización de las medidas electroquímicas de impedancia.

La velocidad de corrosión del acero se determinó a distintos tiempos de ensayo utilizando la técnica de impedancia electroquímica (EIS). Se utilizó un potenciostato PARC modelo 273A y un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) Solartron modelo 1250. Las medidas se obtuvieron en el potencial de corrosión (E_{corr}) en un intervalo de frecuencia entre 64×10^3 Hz y 1×10^{-3} Hz con un barrido logarítmico de frecuencia de 5 puntos por década. El método EIS implica la imposición de una excitación de voltaje de amplitud 10 mV rms (raíz media cuadrática). El E_{corr} se midió antes de cada ensayo de EIS y una vez que el sistema se había estabilizado.

El ajuste de los datos de EIS se realizó utilizando un modelo de línea de transmisión (TLM), mediante programación utilizando el Programa MATLAB (Matrix Laboratory). En algunos casos (los más sencillos), el ajuste de las medidas de impedancia se realizó utilizando el Programa comercial ZView.

La capa de productos de corrosión formada sobre las probetas de acero, después de 730 días de experimentación, se examinó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-6400 equipado con un microanalizador de dispersión de energía de rayos X (EDX) Link System, a un voltaje de aceleración 15 kV y una corriente de haz de 3 nA, funcionando en los modos de electrones secundarios y de electrones retro dispersados.

Las fases cristalinas presentes en las probetas de acero se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Bruker D8

Advance con un detector Sol-X. Los difractogramas de rayos X se adquirieron entre 5 y 65 grados (2θ) en el modo de escaneado por saltos, tamaño del salto $0,02^\circ$ (2θ) y 1 s de conteo.

4.3 RESULTADOS DEL ENSAYO ACELERADO DE LABORATORIO Y

DISCUSIÓN

La Figura 18 muestra la evolución del E_{corr} frente al tiempo de ensayo para el acero al carbono embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente y contaminado con 2% de NaCl. Se puede observar una caída del E_{corr} tipo exponencial y su estabilización en valores de potencial menos nobles, como se observa en la meseta definida a aproximadamente $-0,650$ V vs. ESC. La disminución observada del E_{corr} es coherente con una activación de la interfase mortero de ceniza volante activada alcalinamente/acero [80]. Se observa que, incluso en los primeros días de ensayo el acero sufre corrosión, muy probablemente debido a la presencia de los iones cloruro en el mortero, lo que lleva al descenso observado en el E_{corr} . Cabe señalar, que incluso en las condiciones altamente alcalinas que la ceniza volante activada alcalinamente proporciona al mortero, la presencia de iones cloruro impide la formación de una capa de óxido protectora sobre la superficie del acero. La evolución del E_{corr} con el tiempo indica que el acero, en las condiciones experimentales ensayadas, alcanzó un estado de disolución activa estable pasados los 350 días de experimentación.

Figura 18. Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) frente al tiempo (t) para el acero al carbono embebido en mortero con ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa (~95%).

La Figura 19 muestra los diagramas de Nyquist para el acero embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente y contaminado con 2% de NaCl a diferentes tiempos de ensayo. Al comienzo del ensayo, para 7, 15, y 30 días de ensayo, los diagramas de Nyquist definen un comportamiento capacitivo con una única constante de tiempo, definiendo un semicírculo que a medida que aumenta el tiempo de ensayo presenta un mayor aplanamiento. Probablemente asociado con una pérdida de homogeneidad en la superficie del acero, como consecuencia de la activación de la armadura de acero.

De 60 a 730 días de ensayo, los diagramas de Nyquist cambian para definir más de una única constante de tiempo. Cabe señalar, que a medida que aumenta el tiempo de ensayo, los diagramas de Nyquist definen a bajas frecuencias una cola de difusión, con una pendiente de aproximadamente 45° , característica de un electrodo poroso [84].

Figura 19. Diagramas de Nyquist para el acero al carbono embebido en mortero activado alcalinamente con ceniza volante, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa ($\sim 95\%$).

Al final del ensayo (730 días) las probetas de mortero se rompieron, se retiraron las armaduras de acero y éstas se analizaron mediante SEM y XRD.

La Figura 20 muestra una micrografía obtenida mediante SEM de una muestra de una de las armaduras de acero al carbono después de 730 días de ensayo. Se puede observar la presencia de un conglomerado de partículas laminares de

aspecto cristalino y un tamaño superior a $50\ \mu\text{m}$. Así mismo, se puede observar que los productos de corrosión generados son de naturaleza porosa, la relación entre átomos Fe/O está entre 0,41 y 1,00. Los resultados del XRD indican que esta capa de óxido poroso contiene bajos porcentajes de componentes cristalinos, menos del 30%, por lo que la mayoría son de naturaleza amorfa (ver Figura 21).

Figura 20. Micrografía de SEM de los productos de corrosión del acero al carbono generado en la interfase acero/mortero de ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa ($\sim 95\%$) después de 730 días de ensayo.

La Figura 21 muestra el difractograma de XRD del mortero de ceniza volante activada alcalinamente y contaminado con 2% de NaCl. Se observa una amplia banda entre los 18 y 45° (2θ) (radiación $\text{CuK}\alpha$) sin picos claros de magnetita, goethita o lepidocrocita.

Figura 21. Difractograma de rayos X (XRD) de la muestra de la Figura 20, mortero de ceniza volante activada alcalinamente y con 2% de NaCl, después de 730 días de ensayo. go: Goethita; le: Lepidocrocita; y ma: Magnetita.

La Figura 22 muestra la formación de protuberancias tubulares similares a burbujas y con una estructura parecida a geodas generadas sobre la superficie del acero al carbono. El diámetro de estas estructuras tubulares es entre $40\ \mu\text{m}$ y $100\ \mu\text{m}$, y las estructuras estaban parcialmente llenas de partículas laminares de tamaño pequeño (de $10\ \mu\text{m}$ a $20\ \mu\text{m}$) y con una apariencia más cristalina que la pared externa, ver Figura 23. La relación entre átomos Fe/O es de 0,39–0,84 para la pared externa y 0,70–1,00 para el relleno de partículas laminares. Como hipótesis de trabajo, se supone que la estructura tubular puede contribuir a la formación de la red de poros del gel de hidrato-alumino-silicato de sodio (N-A-S-H), de manera parecida al gel C-S-H del cemento Portland ordinario (CPO), según el modelo de

Feldman-Sereda, como una vía para que el electrolito contaminado con cloruros pueda acceder hasta a la superficie del acero base.

Figura 22. Micrografía de SEM de los productos de corrosión del acero al carbono generado en la interfase acero/mortero de ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa (~95%) después de 730 días de ensayo. Se puede observar una estructura tubular similar a una geoda parcialmente rellena con minerales precipitados.

Figura 23. Micrografía de SEM mostrando las partículas laminares de un tamaño pequeño (10–20 µm) que llenan la red de poros de la estructura de la Figura 22.

La Figura 24 muestra los diagramas de Nyquist para el acero embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente y contaminado con 2% de NaCl después de 7, 15, y 30 días de ensayo. Los datos de impedancia se ajustaron utilizando el circuito eléctrico equivalente (CEEq) indicado en la Figura 24 (ver CEEq interior) y el Programa comercial ZView. El CEEq está formado por un elemento de fase constante (CPE), en paralelo con la resistencia de polarización (R_p) y en serie con la resistencia de electrolito (R_e). Los parámetros del ajuste se incluyen en la Tabla 2. Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de ensayo, el valor de R_p disminuye. Se puede suponer, como una aproximación, que la R_p es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en el E_{corr} , mediante la ecuación de Stern-Geary, Ecuación (12) ($i_{\text{corr}}=B/R_p$) [22], donde B es una

constante determinada por las pendientes de Tafel, que para el caso del acero embebido en hormigón tipo cemento Portland ordinario (CPO) tiene un valor entre 26 y 52 mV para el estado activo y pasivo, respectivamente [85]. El parámetro i_{corr} representa la densidad de corriente de corrosión y es análogo a la constante de velocidad de la cinética química. Sobre la base de esta suposición, la i_{corr} informa sobre la velocidad de corrosión y su evaluación es muy importante. En un intento de comparar los resultados de i_{corr} obtenidos en la presente investigación con el comportamiento del sistema tradicional de mortero de cemento Portland ordinario (OPC)/acero carbono, se ha utilizado la especificación de la bibliografía de la norma ASTM C-876 [86]. Esta especificación indica que para $i_{\text{corr}} < 0,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, el acero permanece en un estado pasivo; para $0,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{\text{corr}} < 0,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, el acero está sometido a una corrosión leve; para $0,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{\text{corr}} < 1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, el acero sufre elevada corrosión; y para $i_{\text{corr}} > 1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ el acero sufre una corrosión muy elevada.

Tabla 2. Parámetros del ajuste para acero al carbón embebido en mortero fabricado con ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% NaCl y almacenado a temperatura ambiente en un ambiente de elevada humedad relativa (~95%). El circuito eléctrico equivalente (CEEq) utilizado fue el de la Figura 24.

Día	$R_e, \Omega \text{ cm}^2$	$Y_p, \mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^a$	α	$R_p, \text{k}\Omega \text{ cm}^2$	χ^2
7	68	157	0,872	120,92	3×10^{-3}
15	54	175	0,844	96,98	2×10^{-3}
30	79	258	0,790	30,74	2×10^{-3}

Figura 24. Diagramas de Nyquist experimentales y simulados para el acero al carbono embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa (~95%). El circuito eléctrico equivalente (CEEq) utilizado está constituido por un elemento de fase constante (CPE), en paralelo con la resistencia de polarización (R_p) y en serie con la resistencia del electrolito (R_e).

Para 7, 15, y 30 días de ensayo, los valores de i_{corr} fueron de 0,21; 0,27; y 0,84 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, lo que indica que durante los primeros 15 días de ensayo la armadura de acero estuvo sometida a un proceso de leve corrosión que aumentó ligeramente tras los 7 primeros días. Después de 30 días de ensayo, el acero estuvo sometido a un proceso de elevada corrosión. Estos resultados son consistentes con las observaciones cualitativas mostradas por el E_{corr} , comentado anteriormente (ver Figura 18).

El CPE (elemento de fase constante) de la Figura 24 es un elemento eléctrico distribuido, definido por una función empírica de la admitancia, definido por la Ecuación (19), indicada anteriormente: $Y_{\text{CPE}} = Y_p(j\omega)^\alpha$, donde Y_p es una constante, un número real independiente de la frecuencia ($\text{F}/\text{cm}^2 \text{ s}^{(1-\alpha)}$) o ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$); el exponente adimensional α está comprendido entre $-1 < \alpha < 1$ y su significado físico no está claro [40]. Cuando $\alpha=0$ el elemento CPE es una resistencia, $R=1/Y_p$; cuando $\alpha=1$ el CPE es un condensador, $C=Y_p$; y cuando $\alpha=-1$ el CPE es una inductancia, $L=1/Y_p$. Finalmente, si $\alpha=0,5$ la Ecuación (19) se puede escribir como:

$$Y_{\text{CPE}} = Y_p(j\omega)^{1/2} \quad (25)$$

y el CPE es la admitancia de Warburg [42]. En este caso, la relación entre el parámetro Y_p , de la Ecuación (19) y el coeficiente de Warburg (σ_w) ($\Omega \text{ cm}^2$) está dado por la Ecuación (26):

$$\sigma_w = \frac{1}{Y_p \sqrt{2}} \quad (26)$$

La disminución del E_{corr} (ver Figura 18) y el cambio (mejor definido el semicírculo a medida que aumenta el tiempo de ensayo) en la forma de los diagramas de Nyquist (Figura 24) se pueden atribuir al proceso de corrosión en la interfase entre el mortero de ceniza volante activada alcalinamente/acero al carbono en la que se ha generado una capa de óxido.

La Figura 25 muestra los diagramas de Nyquist para el acero al carbono embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de HR aproximada de 95%, después de 240 y 730 días de ensayo. Los cambios en la forma de los diagramas se puede atribuir, también, al proceso de corrosión en la interfase acero/mortero. Adicionalmente, la pendiente próxima a definir 45° en el rango de las bajas frecuencias de los diagramas de Nyquist de la Figura 25, según se indicó anteriormente, es una característica de un electrodo poroso, por lo que la utilización de un modelo de línea de transmisión (TLM) es apropiado para interpretar las medidas de impedancia [87].

Figura 25. Diagramas de Nyquist experimentales y simulados para el acero al carbono embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa (~95%).

Por ejemplo, la Figura 26 muestra los diagramas de Bode (consiste en dos diagramas: módulo de la impedancia ($|Z|$) frente a la frecuencia, y ángulo de fase frente a la frecuencia) para 7, 30, 240, y 730 días de ensayo. Se observa que el ajuste de los datos, utilizando el CEEq de la Figura 24, es adecuado sólo para 7 y 30 días de ensayo.

Figura 26. Diagramas de Bode experimentales y con el ajuste realizado para el acero embebido en mortero de ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% de NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de aproximadamente 95% de HR, después de 7, 30, 240, y 730 días de ensayo.

En un intento de simplificar la interpretación de los diagramas de impedancia debido a la formación de un electrodo poroso, que complica enormemente la interpretación, se ha supuesto que el electrodo poroso formado se puede asimilar al modelo propuesto por De Levie [18,19] y desarrollado, posteriormente, en la bibliografía [17,21,87].

La impedancia de un poro con forma cilíndrica se puede modelar de una manera sencilla mediante un modelo de línea de transmisión (TLM) que contenga parámetros (elementos) distribuidos, de modo que la impedancia este distribuida uniformemente por unidad de longitud a lo largo del eje de simetría del cilindro formado por el poro, ver Figura 27, donde el parámetro R_e es la resistencia del electrolito; Z_i es la impedancia de la superficie del electrodo alrededor de la boca del poro; Z_m es un parámetro distribuido uniformemente a lo largo del eje de simetría del poro, que modela la impedancia del electrodo alrededor del poro; y Z es la impedancia de la interfase electrodo/electrolito a lo largo de la pared del poro. Cabe señalar que la admitancia se distribuye uniformemente por unidad de longitud a lo largo del poro. R_s es la resistencia del electrolito dentro del poro; Z' es la impedancia de la interfase electrodo/electrolito en la base del poro; y finalmente, Z_b es la impedancia del material de la base del electrodo. Los parámetros R_e y Z_b no corresponden directamente con la impedancia del poro, pero se han incluido en la Figura 27 para completar el CEEq.

Figura 27. Modelo de línea de transmisión (TLM), como un circuito eléctrico equivalente (CEEq) para modelar un poro con forma cilíndrica. Representación esquemática de la región interior ($0 < x < L$) de un electrodo poroso consistente en la capa porosa generada sobre el acero. La línea de puntos representa la interfase líquido/ Fe_xO_y dentro del poro.

De Levie analizó la respuesta en frecuencia de electrodos porosos (poros con forma cilíndrica) y electrodos rugosos (cavidades con forma de uve, V) [18]. Este autor propuso un modelo basado en la idea de que los poros llenos de electrolito tienen una forma cilíndrica y que la impedancia del electrodo es despreciable, $Z_m \approx 0$. Además, la superficie del electrodo alrededor de la boca del poro y de la interfase electrodo/electrolito en la base del poro consideró que eran aislantes, no conductores de la electricidad, $Z_i \rightarrow \infty$ y $Z' \rightarrow \infty$ (ver Figura 19).

El modelo de línea de transmisión (TLM) propuesto por De Levie muestra que la impedancia total de un único poro unidimensional (Z_{poro}) de una longitud conocida (L) (la profundidad de poro) está dada por la Ecuación (10):

$$Z_{\text{poro}} = \left(\sqrt{R_s Z_w} \right) \coth \left(L \sqrt{\frac{R_s}{Z_w}} \right), \text{ descrita anteriormente en el Apartado 2.3.}$$

Raistrick [88] y Ohmori y col. [89] utilizaron la Ecuación (10) para calcular la impedancia de un electrodo poroso. Los autores supusieron que la impedancia (Z) de la interfase electrodo/electrolito a lo largo de la pared del poro es exclusivamente capacitiva [88,89]:

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (27)$$

Park y Macdonald consideraron que el parámetro Z está definido por una resistencia (R_w) combinada en paralelo con una capacidad (C_w) que modelan la resistencia y la capacidad de la interfase electrodo/electrolito, respectivamente, a lo

largo de la pared del poro [17]. Estos autores consideraron que la impedancia del electrodo está definida por una resistencia ($Z_m \approx R_m$) y un valor finito para el parámetro Z .

La impedancia del poro (Z_{poro}) está dada por la Ecuación (11):

$$Z_{\text{poro}} = \frac{R_m R_s}{R_m + R_s} L + \frac{2R_m R_s \sqrt{\gamma} + \sqrt{\gamma} (R_m^2 + R_s^2) C + S \delta R_s^2}{\sqrt{\gamma} (R_m + R_s) (S \sqrt{\gamma} + C \gamma)}, \text{ ver Apartado 2.3,}$$

donde, como ya se ha indicado, $C = \cosh(L\sqrt{\gamma})$; $S = \sinh(L\sqrt{\gamma})$; $\gamma = \frac{R_m + R_s}{Z}$; y

$$\delta = \frac{R_m + R_s}{Z'}.$$

Se puede observar en la Ecuación (11) que si la resistencia del electrodo es despreciable ($R_m \approx 0$) y si la interfase electrodo/electrólito en la base del poro es un aislante ($Z_u \rightarrow \infty$), la impedancia definida por la Ecuación (11) coincide con la impedancia del poro calculada por De Levie, Ecuación (10).

Se supone que las impedancias Z_w y Z_u de la interfase electrodo/electrólito a lo largo de la pared y en la base del poro, respectivamente, están descritas por una resistencia en serie con una impedancia de Warburg (W), y ambas están combinadas en paralelo con un condensador, $((R_w + W) - C_w)$ o $((R_u + W) - C_u)$. La impedancia de

Warburg se define mediante la siguiente función: $W = \left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{j\omega}} \right) \sqrt{2}$. Por lo tanto, la

impedancia específica de la pared del poro es: $Z = \frac{Z_w}{2\pi L}$, con

$$Z_w = \frac{R_m(j\omega)^2 + \sigma_w \sqrt{2}}{(j\omega)^2 + j\omega C_w(R_w(j\omega)^2 + \sigma_w \sqrt{2})}, \text{ y la impedancia específica de la base del}$$

poro es: $Z' = \frac{Z_w}{\pi a^2}$; el radio medio de los poros es: $r = \sqrt{\frac{(1-\theta)A}{n\pi}}$, donde θ es la

fracción del área total recubierta de óxido de hierro (Fe_xO_y) (el grado de recubrimiento de la superficie metálica); y A es el área de la probeta de acero al carbono ensayada, en la presente investigación fue de $5,6 \text{ cm}^2$.

La impedancia total del electrodo (Z_{total}) se define mediante la combinación en paralelo de las impedancias de cada poro, por lo que para n poros es:

$$\frac{1}{Z_{\text{total}}} = \frac{n}{Z_{\text{poro}}}.$$

$$\text{Así, la impedancia total es [21]: } Z_{\text{total}} = \frac{Z_{\text{poro}}}{n}$$

Con el fin de obtener la impedancia del sistema mortero/poro/acero (Z_{mpa}), se ha supuesto que Z_{total} está conectado en serie con un circuito en paralelo CPE- R_{mortero} que simula el mortero de ceniza volante activada alcalinamente y conectado en serie con R_e , correspondiente a la resistencia eléctrica a través de la esponja empapada utilizada para realizar las medidas eléctricas de impedancia, ver Figura 27. Así, Z_{mpa} se define mediante la función de transferencia definida por la Ecuación (28):

$$Z_{\text{mpa}} = R_s + \frac{R_{\text{mortero}}}{1 + R_{\text{mortero}} Y_0(j\omega)^\alpha} + Z_t \quad (28)$$

La Figura 28 muestra el CEEq para el sistema mortero de ceniza volante activada alcalinamente/electrodo poroso/acero al carbono. Adicionalmente, incluye la estructura del gel del poro N-A-S-H (parte superior de la figura) propuesto por Criado y col. [77,78] (ver Figura 28a), se ha supuesto que esta estructura es similar a la del gel C-S-H (parte intermedia de la figura) del modelo de Feldman-Sereda propuesto para el cemento Portland ordinario (CPO) [90], ver Figura 28b.

Figura 28. (a) Modelo de Criado y colaboradores para la estructura del gel de hidrato-alumino-silicato de sodio (N-A-S-H) en un mortero de ceniza volante activada alcalinamente [78], similar al modelo de Feldman-Sereda para el cemento Portland ordinario (CPO) [90]. (b) Modelo de Feldman-Sereda para el cemento Portland ordinario (CPO). (c) Modelo de línea de transmisión (TLM) como circuito eléctrico equivalente (CEEq) para modelar un poro cilíndrico. Representación esquemática de la región interior ($0 < x < L$) de un electrodo poroso consistente en la capa porosa de óxido formada sobre el acero.

Como se ha indicado anteriormente, la Figura 25 muestra los diagramas de Nyquist para un poro cilíndrico de mortero de ceniza volante activada alcalinamente a diferentes tiempos de ensayo, 240 y 730 días. Los datos de impedancia de la Figura 25 se ajustaron utilizando la Ecuación (28), donde los parámetros R_m y R_s se definen como sigue: $R_m = \frac{\rho_m n}{\theta A}$ (Ω/cm), en la que ρ_m es la resistividad del óxido; n es el número de poros; A es la superficie de la probeta; θ es la fracción del área total cubierta de óxido de hierro (recubrimiento de la superficie de hierro/acero); y $R_s = \frac{\rho_s n}{(1-\theta)A}$ (Ω/cm), en la que ρ_s es la resistividad del electrólito; y el resto de los parámetros tienen el significado físico descrito anteriormente. Los parámetros del ajuste se incluyen en la Tabla 3 [87].

Tabla 3. Parámetros del ajuste para acero al carbono embebido en mortero fabricado con ceniza volante activada alcalinamente, contaminado con 2% NaCl y almacenado a temperatura ambiente en una atmósfera de elevada humedad relativa (~95%). El circuito eléctrico equivalente (CEEq) utilizado fue el de la línea de transmisión de la Figura 27.

Día	R_e $\Omega \text{ cm}^2$	R_w $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	C_w $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	L μm	θ	R_u $\Omega \text{ cm}^2$	C_u $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	R_{mor} $\Omega \text{ cm}^2$	Y_{mor} $\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^a$	α	n	σ_w $\Omega \text{ cm}^2/\text{s}^{1/2}$
240	400	10	30	30	0,20	20	0,20	1200	190	0,64	10800	55
730	1050	10	0,8	30	0,90	11	0,002	1200	190	0,64	6000	45

Los parámetros utilizados en el ajuste para 730 días de ensayo son: $\rho_m=1100 \Omega \text{ cm}$, $\rho_s=45 \Omega \text{ cm}$, $n=6000$ poros, $\theta=0,90$, $A=5,6 \text{ cm}^2$, y $L=30 \mu\text{m}$. Se puede observar que ambos parámetros ρ_m y ρ_s , son distribuidos por unidad de longitud y, por este motivo, las unidades son $\Omega \text{ cm}$. Los parámetros Z_w y Z_u se han modelado utilizando circuitos resistivos-capacitivos $[(R_w+W)-C_w]$ y $[(R_u+W)-C_u]$ en

combinación en paralelo, respectivamente, dada por $R_w=10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, $C_w=0,8 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$, $R_u=11 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$, y $C_u=0,002 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$, $Y_{\text{mor}}=190 \text{ }\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$, y $\alpha=0,64$. Para 240 días se utilizaron unos valores de $\rho_m=1100 \text{ }\Omega \text{ cm}$, $\rho_s=45 \text{ }\Omega \text{ cm}$, $n=10800$ poros, $\theta=0,82$, $A=5,6 \text{ cm}^2$, $L=30 \text{ }\mu\text{m}$, $R_w=10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, $C_w=30 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$, $R_u=20 \text{ }\Omega \text{ cm}^2$, $C_u=0,2 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$, $Y_{\text{mor}}=190 \text{ }\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$, y $\alpha=0,64$.

Se observa en la Tabla 3 que a medida que el tiempo de ensayo aumenta, se produce un aumento en el valor de R_e , lo que indica una pérdida de conductividad en el electrólito fuera de la capa de óxido porosa formada sobre la superficie del acero. Suponiendo que la resistencia al paso de la corriente en la esponja empapada con agua es aproximadamente constante para todas las medidas de impedancia, este supuesto puede ser ignorado cuando se analiza la variación de R_e con el tiempo. Los aluminosilicatos originalmente disueltos en la ceniza volante, forman una serie de especies iónicas. Las especies más pequeñas (aluminatos y silicatos) se aglutinan para formar moléculas más grandes que precipitan en forma de gel N-A-S-H. Con el aumento del tiempo de ensayo, la polimerización de este gel continúa y la porosidad disminuye. Este hecho es probablemente el responsable del aumento progresivo de R_e (ver Tabla 3). El pequeño arco definido a elevadas frecuencias está relacionado con la respuesta del mortero de ceniza volante activada alcalinamente y los parámetros utilizados en el CEEq fueron considerados constantes.

En la Tabla 3 se puede observar que el número de poros en la capa de óxido disminuye con el tiempo de ensayo (240 y 730 días). Se ha supuesto que cuando el acero llega a un estado de disolución activa y se ha formado la capa de óxido porosa,

la red de poros comienza gradualmente a saturarse con óxidos de hierro que se depositan sobre las paredes de los poros, causando una reducción en el diámetro del poro. De esta manera, la fracción del área total recubierta con óxidos de hierro (θ) aumenta (ver Tabla 3).

El valor de la resistividad del óxido (ρ_m) es mayor que el de la resistividad del electrólito (ρ_s) debido a que los óxidos, como se indicó anteriormente en las Figuras 20 y 22, son menos conductores que el electrólito, que es una suposición básica del presente modelo utilizado. La resistencia de la base de los poros (R_u) es menor que la resistencia de la pared de los poros (R_w), favoreciendo el proceso de corrosión en la base del poro. Una pequeña disminución en los dos valores de resistencia (R_u) se puede observar en la Tabla 3, lo que indica la evolución del proceso de corrosión con el tiempo, bajo condiciones de disolución activa del acero.

En cuanto a las capacidades de la base y de la pared del poro, C_u y C_w , respectivamente, se puede observar que C_w presenta valores más altos para 240 días que para 730 días de ensayo. Estas capacidades están asociadas con el comportamiento capacitivo de la doble capa electroquímica. Adoptando el modelo de un condensador simple de láminas paralelas, una mayor área de la pared de los poros en comparación con la de la base de poro explica esta diferencia entre C_u y C_w con el tiempo. Además, se puede observar que tanto C_u como C_w disminuyen con el tiempo de ensayo, que está de acuerdo con la reducción en el diámetro de poro asumida previamente. Por último, el arco definido a las frecuencias intermedias está

relacionado con la respuesta del electrodo poroso definiendo un proceso de difusión (‘cola’) a bajas frecuencias.

Según los valores de i_{corr} obtenidos, para 7, 15, y 30 días, la velocidad de corrosión (penetración) fue de 2,49; 3,11; y 9,73 $\mu\text{m/año}$, respectivamente, ver Tabla 4. Como se indicó anteriormente, en el Apartado 2.3 (Ecuación (13)), en el caso del acero: $1,0 \mu\text{A/cm}^2 = 11,6 \mu\text{m/año}$.

Tabla 4. Velocidad de corrosión (penetración) ($\mu\text{m/año}$) en los distintos tiempos 7, 15, 30, 240, y 730 días de ensayo.

Tiempo, días	7	15	30	240	730
$i_{\text{corr}}, \mu\text{A/cm}^2$	0,43	0,54	0,84	2,55	2,60
Penetración, $\mu\text{m/año}$	2,49	3,11	9,73	29,57	30,13

Por último, para 240 y 730 días de ensayo los valores de i_{corr} calculados mediante la aplicación de la ecuación de Stern-Geary, Ecuación (12), fueron de 2,55 y 2,60 $\mu\text{A/cm}^2$ (donde R_p fue la suma de R_w y R_u , y la constante B fue 26 mV), respectivamente. Estos valores de i_{corr} corresponden a una velocidad de corrosión (penetración) de 29,57 y 30,13 $\mu\text{m/año}$ para 240 y 730 días, respectivamente, ver Tabla 4. Como se puede observar, la velocidad de corrosión de la armadura de acero después de 240 y 730 días de ensayo presenta valores muy estables, de conformidad con el rellano de pasividad mostrado en la Figura 18 (E_{corr} vs. Tiempo). Esto es debido, probablemente, a que para esos tiempos de experimentación el acceso de oxígeno al acero constituye el parámetro que controla la cinética del proceso de corrosión de la armadura de acero embebida en mortero. Si se considera la reducción

del oxígeno ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$) como el único proceso catódico posible (imponiendo un elevado pH a la solución acuosa de los poros del mortero y los valores de potencial presentados para el electrodo en el E_{corr} , ver Figura 18), la corrosión del acero estaría controlada por la limitación de la reacción de reducción del oxígeno, lo cual es coherente con los valores estables de i_{corr} mostradas por el sistema acero/mortero de ceniza volante activada alcalinamente.

Capítulo 5

AGRIETAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO DE HORMIGÓN

5.1 INTRODUCCION AL AGRIETAMIENTO DEL RECUBRIMIENTO

La degradación del hormigón armado (HA) es un fenómeno de gran importancia práctica para predecir la vida útil de una estructura de HA. En cementos alcalinos ($\text{pH} \sim 12,5$), se forma una capa delgada (en el intervalo de 10 a 100 nm) sobre el acero que le confiere pasividad y asegura una velocidad de corrosión por debajo del umbral aceptado de $1,16 \mu\text{m/año}$ ($<0,10 \mu\text{A/cm}^2$) [91,92]. Sin embargo, esta capa pasiva se puede ver alterada cuando el pH de la fase acuosa en la solución contenida en la red de poros del hormigón disminuye, por ejemplo, por la carbonatación (CO_2) inducida por el medio ambiente, o cuando los iones agresivos, como los cloruros procedentes de las sales de deshielo, de los procesos de fabricación del hormigón, o de los aerosoles/spray procedentes del mar en zonas costeras, penetran a través del recubrimiento de hormigón y alcanzan la superficie del acero [87].

Con anterioridad a ser embebidas las armaduras de acero en el hormigón, a menudo ya están recubiertas por capas de óxidos/hidróxidos (herrumbre) debido a su exposición a la atmósfera. El acero de las estructuras de HA también se corroe durante la etapa de servicio ocasionando la formación de herrumbre. Esta herrumbre, generalmente, es un producto tosco, poroso y escamoso [93].

La formación de herrumbre en el hierro y el acero es un proceso químico complejo [94,95]. De acuerdo con Graedel y Frankenthal [96], se han identificado hasta tres etapas en la formación de las capas de herrumbre. En la primera etapa, suponiendo condiciones de ausencia de contaminación atmosférica, que la humedad

relativa (HR) no sea elevada, o bien la inexistencia de una capa acuosa sobre la superficie metálica, tiene lugar la formación de una película delgada de óxidos e hidróxidos de 1–4 nm de espesor que es estable y que confiere al acero un poder pasivante. En la segunda etapa, se indica que en ambientes húmedos próximos a la neutralidad, dicha película delgada se transforma en compuestos intermedios (transitorios) de color verdoso, identificados por Misawa y col. como $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(7-2x-y)}$ y $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(5-2x-y)}$ [97]. Finalmente, en la tercera etapa, los compuestos intermedios de color verdoso se transforman en una capa frágil de color pardusco de óxidos e hidróxidos de hierro, principalmente lepidocrocita, goethita, magnetita, y hematita (polimorfo de la magemita). La presencia de lepidocrocita es un indicador del inicio de la tercera y última etapa [96].

El proceso de fragmentación del recubrimiento de hormigón sobre una armadura de acero, causado por la diferencia de volumen entre los óxidos/hidróxidos de hierro y el hierro metálico original, ha sido estudiado de forma sistemática en la bibliografía [65,70,98–100]. Así, con el avance de la corrosión, la mayor cantidad de productos de corrosión da lugar a mayores fuerzas de expansión en la estructura de HA, ocasionando agrietamiento longitudinal, desconchado y deslaminación del recubrimiento de hormigón, con la consiguiente pérdida de unión entre el recubrimiento de hormigón y la armadura de acero [65,101–103].

En la bibliografía, se ha descrito que la pérdida de metal requerida para la formación de grietas varía en un amplio intervalo, entre 3–94 μm [104–106]. La cantidad de pérdida de metal y la producción de herrumbre dependen en gran medida

de parámetros tales como el espesor del recubrimiento de hormigón, las propiedades de la herrumbre, y de las características del propio hormigón.

Para intentar resolver los problemas relacionados con la naturaleza incierta y aleatoria del proceso de corrosión y así como sus efectos sobre el comportamiento de una estructura de HA, se han realizado estudios con un enfoque probabilístico y de lógica difusa [107,108]. Otros autores [109–113], han simplificado el modelo de agrietamiento del recubrimiento de hormigón debido a corrosión, considerando solamente los esfuerzos ocasionados por la expansión de los productos de corrosión, asumiendo que dichos productos formados alrededor de la superficie del acero son uniformes. El volumen de la zona porosa alrededor de la interfase acero/hormigón, causada por la transición de la pasta de cemento al acero, atrapando o arrastrando huecos con aire, y productos de corrosión que difunden en los huecos capilares en la pasta de cemento, se ve afectada por el área de la superficie del refuerzo, la relación agua/cemento (a/c), y el grado de consolidación e hidratación del hormigón [114,115].

En la bibliografía, se han publicado resultados contradictorios sobre el efecto de la herrumbre en el comportamiento de una estructura de hormigón armado (HA). Para algunos autores, la presencia de capas de óxido no tiene ningún efecto significativo sobre el comportamiento frente a la corrosión [116,117], mientras que para otros autores la presencia de óxido tiene un efecto beneficioso, ya que se forma una barrera física que impide el acceso de los iones agresivos [118]. Sin embargo, la capa de óxido, también, puede actuar como una barrera que obstaculiza la difusión de

iones hidroxilo (OH^-) y prevenir la re-alkalinización de la estructura de HA [93]. La mayoría de los autores coinciden en indicar que las armaduras de acero precorroídas muestran un alto riesgo, ocasionando un proceso de deterioro grave de la estructura de acero de refuerzo [100,119–123].

Desafortunadamente, en la bibliografía se ha dedicado poca atención al estudio del fundamento termodinámico del proceso de corrosión del hierro para formar óxido/hidróxido de hierro y su relación con el agrietamiento y desconchado de un recubrimiento de hormigón. La información sobre la presión generada por las fases de óxido de hierro presentes en estas capas de la herrumbre es de importancia práctica. Este Capítulo 5 pretende arrojar luz sobre esta cuestión, mediante el cálculo de la presión generada por la cristalización de las capas de óxido. Se ha propuesto un método sencillo, tomando como referencia el modelo Correns-Steinborn que se basa en la sobresaturación de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón.

Las fases cristalinas consideradas en la presente Memoria son las encontradas con mayor frecuencia en la bibliografía de los constituyentes de la herrumbre, es decir, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y wüstita (en general óxido de hierro, FeO , sintético).

5.2 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA FORMACIÓN DE LA HERRUMBRE

Es conocido que durante el proceso de crecimiento de la cara de un cristal se produce una fuerza perpendicular a la dirección del crecimiento, y que ésta fuerza se transmite al medio exterior en forma de presión (Δp). Este fenómeno es característico del crecimiento de cualquier fase cristalina. Sin embargo, no se produce durante la formación de una fase amorfa. La Figura 29 muestra un esquema de la presión generada por la cara de un cristal, bajo condiciones de una solución sobresaturada. Esta figura muestra, de manera esquemática, la difusión de agua y de oxígeno a través del recubrimiento de hormigón, las cuales pueden originar corrosión en la armadura de acero. Como se indicó anteriormente, la presencia de iones cloruro y/o carbonatación (CO_2) acelera el proceso de corrosión [87,124].

Figura 29. Esquema de formación de la presión de cristalización generada por una solución sobresaturada. La solución sobresaturada presenta, como un ejemplo, la presión generada en un espacio confinado por la cara de carga del cristal.

Correns y Steinborn, en 1939 [125,126], dedujeron la ecuación de la presión máxima ejercida por la cristalización de una fase sólida como una función de la solución sobresaturada, de la fase acuosa contenida en la red de poros del hormigón. Según estos autores [125,126]:

$$\Delta p = \left(\frac{RT}{V_m} \right) \ln S \quad (29)$$

donde $\Delta p = p_c - p_l$ es la presión de cristalización, siendo p_l la presión ambiental y p_c la presión ejercida sobre la cara del cristal en el proceso de crecimiento; R es la constante de los gases (8,3145 MPa cm³/mol K); T es la temperatura absoluta (K); y V_m es el volumen molar de la fase cristalina (cm³/mol).

En el trabajo de referencia, Correns y Steinborn [125,126] definieron la sobresaturación de la solución en contacto con un cristal en proceso de crecimiento como: $S = c/c_0$, donde c_0 y c son las concentraciones de soluto de las soluciones saturadas y sobresaturadas, respectivamente [127–130]. Neugebauer, en 1973, sugirió el uso de actividades en lugar de concentraciones [131]. Por tanto, $S = a/a_0$, donde a_0 y a son las actividades de soluto para las soluciones saturadas y sobresaturadas, respectivamente.

El modelo que se presenta en el presente Capítulo 5 considera que el electrólito (fase acuosa) presente en la red de poros del hormigón está en estado líquido, que no contiene otros iones contaminantes distintos al agua, que contiene iones hierro (Fe²⁺ y Fe³⁺), y que contiene oxígeno disuelto.

Los compuestos intermedios/transitorios (segunda etapa de formación de la herrumbre en el modelo de Graedel-Frankenthal) identificados por Misawa y col. como: $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(7-2x-y)}$ y $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(5-2x-y)}$ son los compuestos más solubles de la herrumbre [97], y pueden conducir a la formación de soluciones sobresaturadas. Desafortunadamente, la solubilidad de estos compuestos no se conoce y no se puede calcular, debido a la ausencia de información en la bibliografía. Los únicos compuestos similares con ΔG_f^0 definidos en la bibliografía son $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{precipitado})}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{precipitado})}$.

5.2.1 Actividad de las Soluciones Saturadas y Sobresaturadas

Se supone que las actividades de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} ($a_{\text{Fe}^{3+}}$ y $a_{\text{Fe}^{2+}}$) en la disolución de las fases que se acaban de indicar, son similares a los compuestos de la herrumbre identificados por Misawa y col., $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(7-2x-y)}$ y $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(5-2x-y)}$ [97].

En las soluciones saturadas se ha considerado el equilibrio del proceso de disolución de la fase sólida correspondiente. Por ejemplo, en el caso del $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{precipitado})}$ el proceso de disolución se puede expresar por el siguiente equilibrio:

En el que la constante de equilibrio (K_2), como una función de la actividad del componente j (a_j), se puede expresar mediante la siguiente fórmula:

$$K_2 = a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3 \quad (31)$$

De acuerdo con la Ecuación (31), $3a_{Fe^{3+}} = a_{OH^-}$, es posible calcular $a_{Fe^{3+}}$:

$$a_{Fe^{3+}} = \left(\frac{K_2}{3^3} \right)^{\frac{1}{4}}. \text{ Utilizando los valores de energía libre estándar de la bibliografía}$$

[132,133], es posible calcular la variación de energía libre estándar (ΔG_c^0) de la Ecuación (30) y, en consecuencia, el valor de $\log K_2$.

La siguiente Ecuación (32) representa el proceso de disolución del compuesto $Fe(OH)_2$ (precipitado):

considerando que $2a_{Fe^{2+}} = a_{OH^-}$, se puede calcular $a_{Fe^{2+}} : a_{Fe^{2+}} = \left(\frac{K_3}{4} \right)^{1/3}$.

De manera similar, se pueden considerar los siguientes equilibrios y las actividades iónicas del hierro para las soluciones saturadas de la goethita, lepidocrocita, magnetita, hematita (polimorfo de la maghemita), y FeO (fase sintética que no está presente en la herrumbre, pero que en la presente investigación se ha utilizado como una referencia):

$$a_{Fe^{3+}} = \left(\frac{K_4}{3^3} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$a_{Fe^{3+}} = \left(\frac{K_5}{3^3} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$a_{Fe^{3+}} = \left(\frac{2K_6}{4^8} \right)^{\frac{1}{11}}$$

$$a_{Fe^{3+}} = \left(\frac{K_7}{3^6} \right)^{\frac{1}{8}}$$

$$a_{Fe^{2+}} = \left(\frac{K_8}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La Tabla 5 incluye los valores de ΔG_c^0 ; de $\log K$; y de la actividad: $a_{Fe^{3+}}$ y $a_{Fe^{2+}}$ para los equilibrios de las Ecuaciones (30) y (32)–(37), obtenidos de la bibliografía [132–134].

Tabla 5. Cambio de energía libre estándar (ΔG_c^0), constante de equilibrio ($\log K$) y actividad química ($\log(a_{Fe^{3+}}$ o $a_{Fe^{2+}}$) para las siete fases cristalinas estudiadas.

Equilibrio	ΔG_c^0 kJ/mol	$\log K$	$\log a_{Fe^{3+}}$ mol/L	$\log a_{Fe^{2+}}$ mol/L
$Fe(OH)_3(\text{precipitado}) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	220,07	−38,56	−10,00	−5,64
$Fe(OH)_2(\text{precipitado}) \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$	93,11	−16,31	—	—
$FeOOH(\text{goethita}) + H_2O \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	249,25	−43,67	−11,27	—
$FeOOH(\text{lepidocrocita}) + H_2O \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$	247,05	−43,27	−11,18	—
$Fe_3O_4(\text{magnetita}) + 4H_2O \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 8OH^-$	617,66	−108,21	−10,25	—
$Fe_2O_3(\text{hematita}) + 3H_2O \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 6OH^-$	501,21	−87,81	−11,33	—
$FeO(\text{sintético}) + H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$	94,90	−16,63	—	−5,74

Utilizando las actividades del hierro calculadas a través de las Ecuaciones (30) y (32) como las soluciones sobresaturadas, y las Ecuaciones (33)–(37) como las soluciones saturadas, conjuntamente con los valores de los volúmenes molares (V_m) de la goethita, lepidocrocita, magnetita, y hematita obtenidos de la bibliografía [133], y de la base de datos JCPDS, ver la Tabla 6 y la Figura 30, es posible calcular la presión generada (Δp) en el proceso de cristalización utilizado la Ecuación (29). Los resultados de dicho cálculo se incluyen en la Tabla 7.

El valor medio del incremento del volumen molar (ΔV_m) para los cinco compuestos estudiados es de 128,1%, y el coeficiente de la relación de expansión volumétrica ($\alpha = V_{m(\text{Oxido})}/V_{m(\text{Fe})}$) es de 2,40 para los promedios calculados, ver la Tabla 6 y la Figura 30. Resultados similares se han publicado en la bibliografía, en función de las diferentes condiciones experimentales ensayadas [65].

Tabla 6. Sistema cristalino, estructura cristalina y (entre paréntesis: grupo espacial), volumen molar (V_m) coeficiente, relación volumétrica de expansión ($\alpha = V_{m(\text{Oxido})}/V_{m(\text{Fe})}$), e incremento en volumen molar (ΔV_m), $\Delta V_m (\%) = [(V_{m(\text{Oxido})} - V_{m(\text{Fe})})/V_{m(\text{Fe})}] \times 100$, donde $V_{m(\text{Oxido})}$ es el volumen molar al final del proceso de crecimiento del cristal; y $V_{m(\text{Fe})}$ es el volumen molar del hierro, para las cinco fases cristalinas estudiadas, según la base de datos JCPDS y [133].

Fase Cristalina	Fórmula Química	Sistema Cristalino (Grupo Espacial)	V_m cm ³ /mol	$\alpha = V_{m(\text{Oxido})}/V_{m(\text{Fe})}$	ΔV_m %
Hierro	Fe	Cúbico (Im3m)	7,09	—	—
Goethita	α -FeOOH	Ortorrómbico (Pbnm)	20,82	2,94	193,7
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Ortorrómbico (Cmcn)	22,42	3,16	216,2
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cúbico (Fd3m)	44,52	2,09	109,3
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Hexagonal (R3c)	30,27	2,13	43,7
FeO sintético	FeO	Cúbico (Fm3m)	12,04	1,70	77,6

Figura 30. Volumen molar (V_m) y relación volumétrica de expansión ($\alpha = V_{m(\text{Óxido})} / V_{m(\text{Fe})}$) para los compuestos magnetita, lepidocrocita, hematita, goethita, FeO sintético, y hierro estudiados.

5.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS SOBRE LA PRESIÓN GENERADA EN EL PROCESO DE CRECIMIENTO DE UNA FASE CRISTALINA

Se observa (ver Figura 30) que la lepidocrocita produce la mayor expansión en el coeficiente (α) de la relación de volumen ($\alpha=V_{m(\text{Oxido})}/V_{m(\text{Fe})}$) con un valor de 3,16, seguido por la goethita, la hematita, y la magnetita. Esta secuencia es muy próxima a la obtenida para la presión de cristalización (Δp), ver Tabla 7.

Tabla 7. Incremento de presión (Δp) para las cinco fases cristalinas estudiadas.

Fase Cristalina	Δp , MPa
Goethita	350,37
Lepidocrocita	301,24
Magnetita	32,23
Hematita	252,15
FeO	49,58

La Figura 31 muestra que la presión calculada (Δp) y el parámetro $\alpha=V_{m(\text{Oxido})}/V_{m(\text{Fe})}$ presentan una relación lineal aceptable, con un coeficiente de correlación, $R^2=0,688$.

Figura 31. Variación del volumen de expansión ($\alpha=V_{m(\text{Oxido})}/V_{m(\text{Fe})}$) frente a la presión de cristalización (Δp) para las cinco fases cristalinas estudiadas, goethita, lepidocrocita, magnetita, hematita, y la fase sintética: FeO, también, estudiada.

Los valores calculados de Δp son coherentes y diferencian el comportamiento de los distintos compuesto de la herrumbre considerados. Por tanto, el modelo sencillo propuesto por Correns-Steinborn en 1939 y definido por la Ecuación (29), puede ser utilizado para calcular la presión generada (Δp) durante la formación de la herrumbre sobre la superficie de la armadura de acero.

El aumento de presión (Δp) tiene lugar durante la transición de la etapa segunda (formación de compuestos: $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(7-2x-y)}$ y $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_x(\text{OH})_y)^{(5-2x-y)}$) a la etapa tercera (formación de una capa frágil de óxidos e hidróxidos) del modelo propuesto por Graedel y Frankenthal en 1990. Es decir,

cuando los compuestos intermedios/transitorios de color verde se transforman en óxidos e hidróxidos cristalinos de color parduzco [96].

La Figura 32 muestra una micrografía de SEM de la transformación que se acaba de indicar, transición de la etapa segunda a la etapa tercera. Dicha micrografía se obtuvo utilizando una armadura de acero embebida en hormigón perteneciente a un edificio situado en la Playa de San Juan, Alicante, en la que por su proximidad al mar los aerosoles marinos impactaban directamente sobre el edificio, ver Figura 33.

Figura 32. (a) Micrografía de SEM de una sección transversal de una muestra corroída, con una capa de herrumbre cubriendo alrededor del 40% de la armadura; (b) Aumento de la capa de herrumbre, incluye fases amorfas en la parte izquierda y crecimiento de cristales, posiblemente de goethita y/o de lepidocrocita en la parte derecha.

Figura 33. Fotografía del desconchado en un edificio de 60 años de antigüedad sometido al ambiente marino de la Playa de San Juan, Alicante. Imagen cortesía de K10 Arquitectos, Alicante.

La Figura 32a muestra una micrografía de SEM de una sección de una armadura de refuerzo en la que se observan las capas de herrumbre. En efecto, el estudio de SEM de las armaduras corroídas muestra una capa de herrumbre gruesa, ver Figura 32a, con aproximadamente un 40% de la muestra corroída. La Figura 32b muestra una ampliación de la capa de herrumbre (de la Figura 32a), que incluye las fases amorfas de la izquierda y el cristal de crecimiento, posiblemente de goethita y/o de lepidocrocita en la parte derecha.

La Figura 33 muestra el desconchado en un edificio de 60 años de antigüedad en un ambiente marino. Los cloruros, el agua y el oxígeno llegan a la superficie del acero a través de la red de poros del recubrimiento de hormigón. La presión de cristalización es ejercida por las fases cristalinas de la solución sobresaturada, generando la presión ejercida por la capa de óxido.

Es necesario indicar que el proceso de corrosión de una armadura de acero es más complejo que el descrito en el presente Capítulo 5, que utiliza el modelo propuesto por Graedel y Frankenthal [96]. Aparte de las reacciones químicas indicadas, se deberían tener en cuenta otras reacciones tales como la formación de hematita por la oxidación de la magnetita, de acuerdo con la siguiente reacción:

este es un proceso espontáneo con un valor negativo de la energía libre estándar, ΔG_r^0 , $-209,92 \text{ kJ/mol}$, o la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) originada a partir de la goethita o de la lepidocrocita, de acuerdo con la siguiente reacción:

para el caso de la goethita $\Delta G_r^0 = -2,71$ kJ/mol, y utilizando la Ecuación (39) se puede obtener el valor de Δp que es de 8,36 MPa. De hecho, el proceso de corrosión tiene lugar por etapas, de acuerdo con la ley de Ostwald [98]. Los compuestos más solubles se forman primero y, posteriormente, evolucionan a compuestos más insolubles y, por tanto, compuestos más estables.

Desde un punto de vista mecánico, la capacidad de rotura de las fases cristalinas de las capas de la herrumbre se debe a la generación de presión de cristalización que es mayor que las fuerzas de cohesión del material [135,136]. La resistencia a la tracción uniaxial (σ_t) refleja, en una escala macroscópica, estas fuerzas de cohesión y representa la carga de tracción por unidad de superficie que conduce al fallo del material. Cuando la presión de cristalización (Δp) excede el valor de σ_t el material se agrieta y se produce el desconchado (ver Figura 33).

Se debería indicar que la resistencia a la tracción del hormigón es relativamente baja, en torno al 10–20% de la resistencia a la compresión (σ_c), como indica la relación entre ellas definida por la siguiente expresión empírica:

$$\sigma_t = 2,3(\sigma_c)^n \quad (40)$$

donde el exponente n está definido por: $\frac{1}{2} \leq n \leq \frac{3}{4}$ [137–139]. La presión de cristalización (Δp) extraordinariamente elevada de la Tabla 7 indica que el proceso de cristalización puede romper fácilmente el recubrimiento de hormigón, ya que supera en gran medida la resistencia a la tracción del hormigón, que es del orden de 0,2–10,0 MPa [113,140].

Para un espesor de recubrimiento de hormigón dado, la penetración del oxígeno no está directamente relacionada con la calidad del hormigón (baja relación agua/cemento (a/c), curado adecuado). Por ejemplo, para un recubrimiento de hormigón de 70 mm de espesor, un aumento en la relación a/c de 0,40 a 0,60 sólo aumenta el coeficiente de difusión del oxígeno de $3,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $6,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ [141]. La disponibilidad de oxígeno en la superficie del hormigón habitualmente excede la cantidad necesaria para la corrosión del acero en una exposición natural al aire libre del hormigón reforzado [142].

El umbral para que se produzca el agrietamiento del recubrimiento de hormigón depende de la cinética del proceso de corrosión. Por tanto, es de gran importancia conocer la velocidad de corrosión de las armaduras de refuerzo. La velocidad de corrosión promedio de $2 \text{ }\mu\text{m/año}$, por lo general, se considera como un estado activo de corrosión [61].

Otros autores [122], indican que la velocidad de corrosión del acero en un estado activo es del orden de $10 \text{ }\mu\text{m/año}$ y afirman que es inaceptable, en términos de los requisitos técnicos exigidos por un usuario, para el buen mantenimiento de una estructura de hormigón reforzado.

De acuerdo con el modelo de Graedel y Frankenthal [96], el desarrollo de un proceso de corrosión depende de la existencia de humedad relativa (HR) alta en el ambiente o de la existencia de una capa acuosa sobre la superficie del acero que permita la formación de las capas de herrumbre de color verde y su posterior

evolución a óxidos e hidróxidos cristalinos, con el consiguiente aumento de la presión de cristalización (Δp). Desde el punto de vista de conservación de una estructura de hormigón armado, la importancia de los productos de corrosión es grande.

La condición de saturación es de la mayor importancia para cualquier proceso de cristalización. En una condición de subsaturación la cristalización no tiene lugar. El crecimiento de los cristales desde una condición saturada, simplemente es que no puede ejercer ninguna presión de cristalización. Sin embargo, el crecimiento de cristales en una solución sobresaturada puede ejercer una presión alta. Si el crecimiento de cristales desde una condición sobresaturada está confinado en un espacio cerrado, puede crear la suficiente presión para deteriorar la matriz de hormigón [127,143–146], ver la Figura 29. Se conoce que los productos de corrosión del acero en el hormigón están formados por un 30% de fases cristalinas y un 55–65% de fases amorfas [65,109].

La corrosión de las armaduras de acero embebidas en hormigón es un proceso electroquímico que puede explicar la corrosión acelerada provocada por la presencia de herrumbre [100,119–123]. La diferencia de potencial electroquímico entre el ánodo y el cátodo es la fuerza eléctrica conductora para que tenga lugar el proceso de corrosión del acero. Se ha indicado de que la presencia de óxido en la superficie del acero produce valores de velocidad de corrosión del orden de 90–140 $\mu\text{m/año}$, lo que significa la pérdida de la pasividad del acero [147]. Es probable que la continuidad de la capa de pasivación se rompa localmente en la proximidad inmediata de los puntos

de contacto entre las partículas de óxido y la superficie metálica, o bien porque el pH en los puntos de ataque se reduce sustancialmente, hasta el punto de que el acero en dichos puntos permanece activo de forma permanente. Los óxidos más perjudiciales son los que proporcionan compuestos reducibles para la reacción catódica y aquellos que actúan como despolarizantes de la reacción de reducción del oxígeno.

En general, se acepta que un potencial de corrosión (E_{corr}) < -430 mV frente al electrodo de calomelanos saturado (ECS) es representativo del estado activo del acero embebido en hormigón (con un alto riesgo de corrosión, un 90% de probabilidad) [148]. Valores del E_{corr} tan bajos como -600 mV vs. ECS se han publicado en la bibliografía para el óxido durante los primeros días de fabricación del hormigón reforzado, indicando un estado activo del acero [147], lo que sugiere la posible reducción de la oxidación. Según estos autores [147], la reacción anódica de disolución del acero en la interfase óxido/acero está, principalmente, controlada por la reacción catódica de reducción de la herrumbre.

Desde un punto de vista electroquímico, los potenciales negativos causan la formación de iones Fe^{2+} en la red de óxido que confiere al óxido la conductividad eléctrica necesaria para que el proceso electroquímico entre los ánodos locales en el metal y los cátodos locales en el óxido que le rodea pueda tener lugar [95]. En la reducción electroquímica de la herrumbre a valores bajos de pH está favorecida la formación de iones Fe^{2+} , mientras que a valores de pH alcalino se forma magnetita (Fe_3O_4) [149].

La formación de Fe_3O_4 se inicia después de que una cierta cantidad de Fe^{2+} intermedia/transitoria se haya formado [150–153]. Considerando el diagrama de Pourbaix (Potencial vs. pH) del sistema $\text{Fe}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}_3\text{O}_4-\gamma\text{-FeOOH}$ [154], es posible predecir que el Fe_3O_4 se convierte en una fase termodinámicamente estable a valores de pH alcalinos. En general, la composición final de la herrumbre reducida depende en gran medida del pH, del potencial de polarización, y de la composición de la solución del electrolito presente en la red de poros.

Capítulo 6

PREDICCIÓN DE LA VIDA EN SERVICIO DE UNA ARMADURA EN PRESENCIA DE HERRUMBRE

6.1 INTRODUCCIÓN

La degradación de una estructura de hormigón armado (HA) es un problema de gran relevancia a la hora de predecir su vida útil en servicio. Como se ha indicado anteriormente, el ambiente altamente alcalino (pH por encima de 12,5) de un hormigón de buena calidad (baja relación agua/cemento y curado adecuado) ocasiona la formación de una capa delgada (10-100 nm) de oxihidróxidos de hierro, como capa pasiva sobre la superficie del acero, que le protege de la corrosión y asegura una velocidad de corrosión por debajo de $1,16 \mu\text{m/año}$ ($<0,10 \mu\text{A/cm}^2$) [120]. Sin embargo, esta capa pasiva de protección se puede ver alterada cuando el pH de la solución existente en los poros del hormigón disminuye, por ejemplo, mediante la carbonatación (CO_2) o cuando iones agresivos como los cloruros llegan a la armadura de refuerzo [98]. La entrada de cloruros a través del hormigón depende de la porosidad del material [155], la capacidad de unión del cloruro a la matriz cementante [156], las propias grietas del hormigón [157], los parámetros ambientales tales como la humedad relativa (HR) y la temperatura [158], la carbonatación (CO_2) del hormigón [159], y el grado de saturación de la solución de la red de poros del hormigón [160].

Dado que el volumen específico de los oxihidróxidos de hierro que se forman durante el proceso de corrosión es mayor que el del hierro metálico original, como se ha indicado en el Capítulo 5, las capas de la herrumbre que crecen sobre las armaduras de acero de refuerzo pueden conducir a diversas formas de daños, como grietas, desconchados y deslaminación del recubrimiento de hormigón, junto con una pérdida de unión entre el hormigón y la armadura, en particular, si se ha diseñado un

recubrimiento de hormigón de bajo espesor sobre acero de refuerzo, lo que conduce a una reducción en la capacidad de carga de la estructura de HA debido a la pérdida de unión y la pérdida de la sección del acero de refuerzo.

El proceso de fragmentación del recubrimiento de hormigón causado por la diferencia de volumen entre los oxihidróxidos de hierro y el hierro metálico original se ha descrito en la bibliografía [65,99,101–103]. Sin embargo, el mecanismo de rotura por el que el recubrimiento de hormigón armado se daña durante el servicio, ha sido comprendido sólo en condiciones simuladas de laboratorio y en ambientes ideales, exentos de contaminación.

Se han hecho esfuerzos en proponer métodos de cálculo numérico para desarrollar un modelo que permita predecir la resistencia residual a la flexión de vigas de HA sometidas a corrosión de su armadura (la vida útil segura, residual), o el tiempo requerido para que la corrosión produzca el agrietamiento del recubrimiento de una estructura de HA corroída. Algunos modelos consideran el tiempo necesario para que se generen grietas en el recubrimiento como una función de las características del hormigón, sus propiedades físicas, y la acumulación de productos de corrosión [109,110].

Diferentes modelos asumen un buen comportamiento de adhesión en la interfase acero/hormigón y obtienen un umbral de expansión, por debajo del cual no se produce la propagación de grietas [161]. Otros autores utilizan modelos basados en la penetración crítica de corrosión para que se inicie el agrietamiento y su relación

con el diámetro de la armadura [162], y en la reducción de la sección del acero causada por corrosión, utilizando la relación entre el recubrimiento de hormigón/diámetro de la armadura de refuerzo y las características del hormigón [163].

El objetivo del presente Capítulo 6 es determinar el tiempo de vida útil de una estructura de HA y aplicar los procedimientos disponibles para analizar la vida útil en servicio, mediante el análisis de los productos de corrosión generados en estructuras de HA de más de 50 años de edad, ubicadas en el ambiente marino de la costa mediterránea, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), y técnicas de caracterización de fluorescencia de rayos X (XRF).

Se ha utilizado un modelo de cálculo numérico para predecir el momento en el que se produce el agrietamiento del recubrimiento de hormigón, basado en la velocidad de corrosión a largo plazo del acero de las estructuras de HA determinada mediante microscopía óptica, y la presión generada por la expansión de volumen de las capas de productos de corrosión de la herrumbre de la armadura de acero.

A lo largo del tiempo, se han llevado a cabo estudios para intentar modelar el efecto de la herrumbre en el recubrimiento de hormigón. Aparentemente, Bažant (en 1979) fue uno de los autores pioneros en estudiarlo, utilizando ecuaciones numéricas mediante el modelo del denominado “cilindro de pared gruesa” para calcular los esfuerzos producidos por la herrumbre y, asumiendo, que el fallo del recubrimiento

de hormigón se produce cuando aparece la primera grieta en la superficie interior de dicho cilindro de pared gruesa [164].

Molina y col., en 1993, utilizaron modelos de elementos finitos para simular el agrietamiento del recubrimiento de hormigón, suponiendo que la generación de herrumbre es constante en el tiempo, sin tener en cuenta la compactación de ésta, ni las propiedades del hormigón a largo plazo [113].

Liu y Weyers, en 1998, llevaron a cabo experimentos sobre planchas de hormigón utilizando el modelo del cilindro de pared gruesa para recubrimientos de hormigón con comportamiento elástico y parcialmente agrietados [109,165]. Estos autores propusieron que la formación de herrumbre seguía una fórmula en la que la formación disminuía con el tiempo según aumentaba el espesor de la herrumbre, pero sin tener en cuenta la compactación de la misma, ni tampoco el espacio generado por la propia grieta que genera un espacio que debe ser rellenado por la herrumbre.

Martín-Pérez, en 1999, amplió la fórmula propuesta por Liu y Weyers [109,165], pero sin analizar en detalle la parte agrietada del hormigón y sin modelar adecuadamente la compactación de la herrumbre, este autor obtuvo unos tiempos de fallo del recubrimiento de hormigón excesivamente cortos [166].

Pantazopoulou y Papoulia, en 2001, utilizando la teoría de elementos finitos, tuvieron en cuenta el espacio que la grieta aportaba para albergar la herrumbre, con el consiguiente resultado de disminución de la presión y un aumento del tiempo de fallo [110].

Recientemente, Balafas y Burgoyne, en 2011 [143,144], han desarrollado el modelo del cilindro de pared gruesa utilizando conceptos de mecánica de la fractura, basados en la energía de deformación que previamente había sido introducida por Hutchinson y Suo, en 1992 [167], y modificando la velocidad de formación de la herrumbre, considerando las propiedades del hormigón a largo plazo. El modelo utilizado en la presente Memoria está basado en el modelo propuesto por Balafas y Burgoyne [143,144], con la ayuda del Programa MATLAB para el cálculo de los esfuerzos.

Nomenclatura			
c	Espesor recubrimiento hormigón (15 mm)	SE_s	Energía de deformación del acero
d (d_0)	Espesor anillo poroso ($d_0=10 \mu\text{m}$)	SE_t	Energía total deformación sistema
E_{co}	Módulo elástico hormigón (20 GPa)	t	Tiempo en el cálculo numérico
E_r	Módulo elástico herrumbre (20 MPa)	t_f	Reducción herrumbre ($t_f=10 \mu\text{m}$)
E_{st}	Módulo elástico acero (210 GPa)	t_r	Espesor capa de herrumbre
F	Constante Faraday (96485 C/mol)	t_{rc}	Espesor herrumbre comprimida
f_t	Resistencia tracción hormigón (2,6 MPa)	ΔV_c	Variación volumen recubrimiento
G_F	Energía fractura hormigón (0,20 N/mm)	V_{cr}	Volumen de la grieta
G_R	Tasa de liberación de energía	V_{cs}	Volumen armadura consumida
i_{corr}	Densidad de corriente de corrosión	$V_{m(Fe)}$	Volumen molar hierro
k_{coef}	Coefficiente reducción corrosión (0.086)	$V_{m(óxido)}$	Volumen molar óxido
k_p	Factor formación de herrumbre	V_r	Volumen herrumbre sin comprimir
k_{tu}	Módulo compresibilidad (0,60 GPa)	V_{rc}	Volumen herrumbre comprimida
M	Peso atómico del hierro (0,005585 kg/mol)	ΔV_{rc}	Variación herrumbre comprimida
M_r	Masa de la herrumbre	V_s	Volumen armadura de acero
M_s	Masa de la armadura de acero	ΔV_s	Variación volumen armadura
n	Número de grietas ($n=1$)	w	Anchura (base) de la grieta
n_1	Coefficiente de difusión herrumbre ($n_1=2$)	z	Carga del metal ($z=2$)
p_{cr} (p_c)	Presión sobre el hormigón	α	Coefficiente relación volúme. (2,96)
p_i (p)	Presión sobre la herrumbre (esfuerzo radial)	ε_l	Coefficiente deformac. ($\varepsilon_l=0,0003$)
R	Radio de la grieta	ε_{rc}	Deformación radial
R_b	Radio original de la armadura ($R_b=2,5 \text{ mm}$)	ε_{st}	Tensión radial
ΔR_b	Radio efectivo de la armadura	$\varepsilon_t(R_c)$	Deformación frente grieta
ΔR_{bc}	Radio reducido de la armadura	ε_{ct}	Deformación para $f_t=2,60 \text{ MPa}$
R_c	Frente de la grieta ($R_c \leq 13 \text{ mm}$)	$\varepsilon_t(R_{ci})$	Deformación tangencial
ΔR_c	Desplazamiento en el frente de la grieta	ε_r	Deformación volumétrica herrum.
R_{ci}	Inicio de la grieta ($R_{ci}=2,5115 \text{ mm}$)	ε_u	Deformación final ($\varepsilon_u=0,002$)
ΔR_{ci}	Desplazam. interfase herrumbre/hormigón	$\varnothing$	Diámetro armadura ($\varnothing=5 \text{ mm}$)
ΔR_{cr}	Desplazamiento recubrimiento agrietado	ν_{co}	Coefficiente Poisson hormig. (0,20)
R_r	Frente de la herrumbre	ν_{st}	Coefficiente Poisson acero (0,28)
R_{rb}	Radio reducido de la armadura	ρ_r	Densidad herrumbre ($\rho_r=4,115$)
ΔR_{rb}	Variación del radio de la armadura	ρ_{st}	Densidad acero ($\rho_{st}=7,850$)
r_m	Relación másica ($r_m=0,643$)	σ_{rc}	Tensión radial
SE_c	Energía total de deformación herrumbre	σ_{st}	Tensión tangencial pared grieta
SE_e	Energía deformación anillo grueso	σ_t	Tensión tangencial anillo grueso

6.2 TIEMPO NECESARIO PARA QUE SE PRODUZCA EL AGRIETAMIENTO DE UN RECUBRIMIENTO DE HORMIGÓN

Una vez que se inicia la corrosión de la armadura de acero de refuerzo en una estructura de hormigón armado (HA), la herrumbre hidratada se acumula alrededor de la armadura generando presión sobre el recubrimiento de hormigón y produciendo, con el tiempo, el agrietamiento del mismo. Poder predecir el tiempo en el que se produce el agrietamiento del recubrimiento de hormigón es de gran importancia, a fin de poder determinar la vida útil en servicio de una estructura de HA.

Para poder predecir el daño que causa la herrumbre en una estructura de HA es necesario conocer los esfuerzos que se están produciendo sobre el recubrimiento de hormigón y, para ello, se ha supuesto el habitual modelo de “anillo grueso de hormigón” que se muestra en la Figura 34. En dicha figura los esfuerzos radiales sobre el hormigón son el resultado del aumento de volumen de la herrumbre respecto al acero original, y se considera que ocasionan una presión uniforme que actúa sobre el anillo grueso de hormigón que les rodea. El espesor del anillo de hormigón objeto de estudio corresponde a la zona de mínimo recubrimiento de hormigón.

Debido a que el anillo grueso de hormigón tiene una geometría distinta a la real, los esfuerzos que se calculan son solo una aproximación a la situación real. No obstante, parece razonable analizar los esfuerzos en la zona más delgada del recubrimiento ya que ésta es la sección crítica, por lo que el modelo de anillo grueso de hormigón podría ser aceptable para el presente estudio [164,168,169].

Figura 34. Representación del recubrimiento de hormigón como un cilindro de pared gruesa:

(a) Elemento de hormigón y modelo cilíndrico; (b) Sección de la armadura de acero de refuerzo corroída; (c) Recubrimiento elástico; (d) Recubrimiento parcialmente agrietado. R_b : radio original de la armadura (2,5 mm); R_r : frente de la herrumbre (radio de la herrumbre); R_{rb} : radio reducido de la armadura; c : espesor del recubrimiento de hormigón (recubrimiento mínimo de la armadura) (15 mm); d : espesor del anillo poroso alrededor del acero ($d_o=10 \mu\text{m}$); p_i : presión sobre la herrumbre (esfuerzo radial); R_c : Frente de la grieta (radio interno del anillo grueso de hormigón ($R_c \leq 13 \text{ mm}$); y p_{cr} : presión a la que se encuentra sometido el cilindro de pared gruesa.

6.3 PROPIEDADES DE LA HERRUMBRE

Las propiedades de la herrumbre no son uniformes debido a su intrínseca heterogeneidad. No obstante, los trabajos recientes de Konopka [170] han mostrado que las propiedades de la herrumbre difieren significativamente de los anteriores trabajos realizados por Suda y col. [65].

En la presente Memoria se han utilizado los valores publicados por Konopka, quien los obtuvo mediante un proceso de corrosión acelerada. Este autor introdujo en las muestras burbujas con un ácido suave, a la vez que aplicó una densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Después del secado de la herrumbre resultante, ésta fue ensayada obteniéndose valores del módulo elástico (E_r) comprendidos entre 40 y 87 MPa; y un módulo de compresibilidad (módulo de Bulk) (K_{ru}) entre 0,48 y 0,54 GPa. Para la simulación en la presente Memoria se ha considerado un $E_r=20$ MPa, y un $K_{\text{ru}}=0,60$ GPa.

6.4 CONSUMO DE ARMADURA DE ACERO Y PRODUCCIÓN DE HERRUMBRE

Para el cálculo de la velocidad de formación de la herrumbre (M_r) (kg/m) se ha adoptado el criterio propuesto por Liu y Weyers [109,165], dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dM_r}{dt} = \frac{k_p}{M_r^{n_i}} \rightarrow M_r = \left(n_i \int k_p dt \right)^{\frac{1}{n_i}} \quad (41)$$

donde el coeficiente n_i es igual a 2 y el factor k_p es función del consumo de armadura de acero, según la fórmula: $k_p = k_{coef} \left(\frac{1}{r_m} \right) \pi i_{corr} \phi$, donde r_m es la relación másica entre el acero y la herrumbre con un valor de 0,643; ϕ es el diámetro de la armadura de acero (5 mm), i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión; y k_{coef} es igual a 0,086. El cálculo integral se realizó utilizando un Script del Programa MATLAB, mediante integración numérica utilizando 100 intervalos de tiempo.

De acuerdo con la ley de Faraday, la velocidad de consumo de armadura de acero (M_s) (mol/s m²) sigue la siguiente formula, indicada por la Ecuación (13):

$$M_s = \left(\frac{M}{Fz} \right) i_{corr} t, \text{ donde, como se ha indicado anteriormente, } F \text{ es la constante de}$$

Faraday ($F=96485$ C/mol); M es el peso atómico del hierro ($M=0,005585$ kg/mol Fe); y z la carga iónica del metal ($z=2$ mol e⁻/mol Fe). Si bien el valor de valencia $z=2$ asume, de forma no totalmente correcta, que el hierro pasaría al estado Fe²⁺. No obstante, se ha comprobado experimentalmente que la fórmula de Faraday ofrece resultados aceptables para dicho valor. Con lo que la fórmula de la velocidad de consumo de armadura de acero (kg/año m²) está expresada por:

$$\frac{dM_s}{dt} = 9,127 i_{corr} \quad (42)$$

y la pérdida de masa (kg/m) es:

$$M_s = 9,127 \pi \phi \int_0^t i_{corr} dt \quad (43)$$

donde ϕ es el diámetro de la armadura de acero (como se ha indicado es de 5 mm).

De esta forma, se obtiene el consumo de armadura de acero por unidad de longitud (kg/m).

Debido a que el acero consumido (M_s) se convierte en herrumbre (M_r), también se puede calcular la velocidad de producción de herrumbre (kg/año m²) según la siguiente expresión:

$$\frac{dM_r}{dt} = \frac{1}{r_m} \frac{dM_s}{dt} = \frac{9,127 i_{corr}}{r_m} \quad (44)$$

Siguiendo la ley de Faraday, se obtiene una velocidad de corrosión lineal que no tiene en consideración la disminución ocasionada por el fenómeno de difusión con el tiempo.

6.5 PRESIÓN SOBRE EL RECUBRIMIENTO DE HORMIGÓN

Para el cálculo de la presión sobre el recubrimiento de hormigón se considera que, el espesor del anillo grueso de hormigón corresponde al mínimo de recubrimiento de hormigón alrededor de la armadura de acero, y que la herrumbre se distribuye de forma uniforme alrededor de la armadura de acero.

Una vez iniciado el proceso de corrosión, el radio original de la armadura (R_b) se comienza a reducir hasta un valor de R_{rb} , denominado radio de la armadura corroída. No obstante, debido a que el volumen específico de la herrumbre es mayor que el del acero original, el radio efectivo (acero más herrumbre) es mayor que el original del acero, y una vez que se han rellenado los poros existentes en el hormigón que recubre la armadura, se comienza a producir presión sobre el recubrimiento de hormigón.

El recubrimiento de hormigón presenta comportamiento elástico hasta que se supera el módulo elástico (E_{co}) y aparecen las primeras grietas. Estas grietas se propagan y se detienen en el punto en el que la tensión en el frente de la grieta puede ser soportada por el resto del recubrimiento de hormigón. En esta situación en la que el recubrimiento está parcialmente agrietado, coexisten los dos estados: estado de recubrimiento agrietado y estado de recubrimiento elástico [169].

En la Figura 35 se muestra una sección radial desde el centro de la armadura de acero hasta la superficie que incluye los diferentes estados por los que pasa el recubrimiento de hormigón.

Figura 35. Sección radial desde el centro de la armadura de acero con los diferentes estados por los que pasa el recubrimiento de hormigón. R_b : Radio original de la armadura (2,5 mm); t_r : Espesor de la capa herrumbre; ΔR_{rb} : Variación (disminución) del radio de la armadura; R_c : Frente final de la grieta ($R_c \leq 13$ mm); ΔR_c : Desplazamiento en el frente de la grieta; V_r : Volumen de la herrumbre sin comprimir; V_{rc} : Volumen de la herrumbre comprimida; ΔR_{bc} : Variación del radio de la armadura debido a compresión; t_{rc} : Espesor de la capa de herrumbre comprimida; y R_{ci} : Inicio de la grieta ($R_{ci} = 2,5115$ mm).

6.5.1 Fase 1: Anillo Grueso de Hormigón con Comportamiento Elástico

La masa de herrumbre (M_r) que se forma (kg/m) está dada por la expresión:

$$M_r = \left(\frac{1}{r_m} \right) M_s \quad (45)$$

donde, como se ha indicado anteriormente, r_m es la relación másica entre el acero y la herrumbre ($r_m=0,643$) y M_s es la masa de la armadura de acero.

Los volúmenes de la armadura de acero (V_s) y de la herrumbre (V_r) (m^3/m) son, respectivamente:

$$V_s = \frac{M_s}{\rho_{st}} \quad (46)$$

y

$$V_r = \frac{M_r}{\rho_r} \quad (47)$$

donde ρ_{st} y ρ_r son la densidad del acero ($7,850 \text{ kg/m}^3$) y la densidad de la herrumbre ($4,115 \text{ kg/m}^3$).

Debido a que parte de la armadura de acero se ha consumido, el radio de la armadura se ve reducido a un valor de R_{rb} (m) según la siguiente expresión:

$$R_{rb} = \sqrt{R_b^2 - \frac{V_{cs}}{\pi}} \quad (48)$$

donde V_{cs} es el volumen del acero consumido; y R_b el radio original de la armadura. El radio total de la armadura (m), incluyendo el de la herrumbre que se denomina R_r , es mayor que R_b :

$$R_r = R_{rb} + t_r \quad (49)$$

donde t_r es el espesor (m) de la capa de herrumbre formada alrededor de la armadura de acero.

El volumen de la herrumbre generada (V_r) (m^3/m) está dado por la siguiente expresión:

$$V_r = \pi(R_r^2 - R_{rb}^2) = \pi(2R_{rb} + t_r) \quad (50)$$

donde t_r (m) es el valor correspondiente a la resolución de una ecuación de segundo grado, siendo:

$$t_r = \sqrt{R_{rb}^2 + \frac{V_r}{\pi}} - R_{rb} \quad (51)$$

Debido a que parte de la herrumbre formada se consume en rellenar los poros del hormigón que rodean a la armadura [165], solamente el resto de la herrumbre ejerce presión sobre el recubrimiento de hormigón. Este llenado de los poros se considera mediante la reducción del espesor de la herrumbre en un valor estimado (t_f) de 10 μm . Por lo que el valor del espesor de herrumbre (t_r) (m) es cero para $t_r < t_f$, mientras que para $t_r > t_f$ es el siguiente:

$$t_r = \sqrt{R_{rb}^2 + \frac{V_r}{\pi}} - R_{rb} - t_f \quad (52)$$

Al ir consumiéndose la armadura de acero y formándose herrumbre a su alrededor, el resultado es que el radio efectivo (ΔR_b) (m) sufre un aumento:

$$\Delta R_b = R_{rb} + t_r - R_b \quad (53)$$

Para el cálculo de la presión que ejerce la herrumbre se realiza el siguiente balance volumétrico (m^3/m):

$$\Delta V_s + \Delta V_c = V_{rc} \quad (54)$$

Es decir, la variación de volumen de la armadura de acero (ΔV_s) adicionada a la variación de volumen del recubrimiento de hormigón (ΔV_c) resulta ser igual al volumen de herrumbre comprimida (V_{rc}). Las tres variaciones de volumen (ΔV_s , ΔV_c , y V_{rc}) son función de la presión generada por la herrumbre, según la siguiente expresión de secciones cilíndricas:

$$\Delta V_s = 2\pi \left(R_b - \frac{\Delta R_{rb}}{2} \right) \Delta R_{rb} \quad (55)$$

donde ΔR_{rb} corresponde a la variación/disminución del radio de la armadura de acero generada (m), tanto por su consumo como por la presión (compresión) a la que está sometida la armadura por la herrumbre:

$$\Delta R_{rb} = R_b - R_{rb} + \Delta R_{bc} \quad (56)$$

donde los dos primeros términos (R_b y R_{rb}) corresponden al consumo de la armadura de acero, y el tercero (ΔR_{bc}) corresponde a la variación del radio, debida únicamente a la presión.

Suponiendo que el acero se comporta como un sólido elástico, el valor de ΔR_{bc} (m) está dado por la expresión propuesta por Timoshenko y Goodier [171]:

$$\Delta R_{bc} = \frac{p R_{rb}}{E_s} (1 - \nu_s) \quad (57)$$

Para el cálculo del volumen de la herrumbre comprimida (V_{rc}) (m^3/m), inicialmente se calcula lo que sería el volumen de herrumbre producida sin comprimir (V_r), que está dado por la siguiente expresión:

$$V_r = 2\pi \left(R_{rb} - \frac{t_r}{2} \right) t_r \quad (58)$$

La deformación volumétrica de la herrumbre (ε_r) bajo una presión dada (p) está dada por:

$$\varepsilon_r = \frac{p}{K_{ru}} \quad (59)$$

donde K_{ru} es el módulo de compresibilidad (Módulo de Bulk) de la herrumbre (GPa).

Por lo que finalmente, el volumen de herrumbre comprimido (V_{rc}) (m^3/m) es:

$$V_{rc} = V_r (1 - \varepsilon_r) \quad (60)$$

Por lo que el espesor calculado de herrumbre se ve disminuido, debido a la compresión de t_r a t_{rc} . Donde t_r está dado por la Ecuación (51). Sustituyendo V_r por V_{rc} ; t_r por t_{rc} ; y R_{rb} por $(R_{rb} - \Delta R_{bc})$ se obtiene la siguiente ecuación de segundo grado en t_{rc} :

$$t_{rc}^2 \pi + t_{rc} 2\pi (R_{rb} - \Delta R_{bc}) - V_{rc} = 0 \quad (61)$$

En esta Ecuación (61), se considera únicamente la raíz positiva como el valor de t_{rc} .

El incremento del radio interno del anillo grueso de hormigón (ΔR_c) (m) debido a la variación de volumen, se determina utilizando el análisis clásico del cilindro de pared gruesa [171]:

$$\Delta R_c = \left(\frac{p_c (R_b + t_{rc})}{E_{co}} \right) \left[\frac{(c + R_b)^2 + R_{ci}^2}{(c + R_b)^2 - R_{ci}^2} + \nu_c \right] \quad (62)$$

donde c es el espesor (m) del recubrimiento de hormigón; E_{co} (GPa) el módulo elástico del hormigón; R_{ci} el radio del frente de la interfase herrumbre/hormigón, es decir, $R_{ci} = (R_{rb} - \Delta R_{bc} + t_{rc})$; y p_c la presión sobre el hormigón (N/m²) que se ve ligeramente reducida (aproximadamente en un 1%) y que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$p_c = \frac{p R_{rb}}{R_{ci}} \quad (63)$$

Con lo que el segundo término de la ecuación del balance volumétrico, Ecuación (54) (m³/m), es decir, la variación del volumen del recubrimiento de hormigón (ΔV_c) está dado por la expresión:

$$\Delta V_c = 2\pi \left(R_{ci} + \frac{\Delta R_c}{2} \right) \Delta R_c \quad (64)$$

Finalmente, la suma de las variaciones de volumen de la armadura de acero (ΔV_s) y del volumen del recubrimiento de hormigón (ΔV_c), debe coincidir con el volumen de la herrumbre generada y sometida a una presión (p). Para el cálculo de dicha presión se analizó el balance volumétrico para intervalos de tiempos mensuales. Hasta que los poros no se rellenan con la herrumbre, la presión resultante es nula. Una vez rellenos los poros, el volumen de los poros pasa a formar parte de

la igualdad, en la que se incluyen las variaciones de volumen del acero, del hormigón, y el que corresponde al espacio en el que la herrumbre está confinada.

Se debe indicar que una vez relleno el volumen de los poros, solamente tras dos incrementos temporales (2 meses), la presión supera el valor de la resistencia a la tracción del hormigón ($f_t=2,6$ MPa). Se debería indicar que solamente en los casos en el que la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) son las más bajas consideradas (0,15 y 0,20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), es en el tercer incremento temporal (3 meses) cuando se supera este valor.

Se supone que el tiempo de rellenado de los poros es directamente proporcional a la velocidad de producción de herrumbre, es decir, a i_{corr} .

6.5.2 Fase 2: Anillo Grueso de Hormigón Parcialmente Agrietado

Una vez que se ha iniciado el agrietamiento del recubrimiento de hormigón, la presión disminuye debido al nuevo volumen adicional de la propia grieta y ésta se va aumentando gradualmente. La grieta progresa hasta que la tensión tangencial en el frente de la grieta es menor que la resistencia a la tracción del hormigón ($f_t=2,6$ MPa).

La presión interna en la interfase herrumbre/hormigón actúa radialmente, pero las tensiones tangenciales ahora muestran una reducción. Después de la propagación de la grieta, el radio interno del anillo grueso de hormigón no agrietado es menor que antes, con una correspondiente reducción de la presión [172].

En la Figura 36 se representa esquemáticamente una grieta, se asume que tiene forma regular entre su inicio (R_{ci}) y extremo o frente de la grieta (R_c).

Figura 36. Representación esquemática de una grieta de hormigón rellena de herrumbre. p_c : Presión sobre el hormigón; p_{cr} : Presión sobre el cilindro de pared gruesa; R : Radio de la grieta; R_c : Frente final de la grieta ($R_c \leq 13$ mm); R_{ci} : Inicio de la grieta ($R_{ci} = 2,5115$ mm); $\sigma_t(R)$: Tensión tangencial en la grieta; $\sigma_t(R_c)$: Tensión tangencial en el frente de la grieta; $\sigma_t(R_{ci})$: Tensión tangencial en el inicio de la grieta; $\epsilon_t(R_c)$: Deformación en el frente de la grieta; y $\epsilon_t(R_{ci})$: Deformación tangencial en el inicio de la grieta.

La deformación tangencial, para un radio (R) de la grieta, se calcula suponiendo una distribución lineal a lo largo de la grieta, entre la interfase herrumbre/hormigón (R_{ci}) y el frente de la grieta (R_c):

$$\varepsilon_t(R) = \varepsilon_t(R_{ci}) - \left(\frac{\varepsilon_t(R_{ci}) - \varepsilon_t(R_c)}{R - R_{ci}} \right) (R - R_{ci}) \quad (65)$$

donde la deformación en el frente de la grieta ($\varepsilon_t(R_c)$) se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon_t(R_c) = \frac{\Delta R_c}{R_c} \quad (66)$$

donde el desplazamiento (ΔR_c) (m) en el frente de la grieta se puede calcular aplicando el modelo elástico [171]:

$$\Delta R_c = p_{cr} \left(\frac{R_c}{E_c} \right) \left[\frac{(c + R_b)^2 + R_c^2}{(c + R_b)^2 - R_c^2} + \nu_c \right] \quad (67)$$

Y la deformación en la interfase herrumbre/hormigón ($\varepsilon_t(R_{ci})$) se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon_t(R_{ci}) = \frac{\Delta R_{ci}}{R_{ci}} \quad (68)$$

donde el desplazamiento (ΔR_{ci}) (m) en la interfase herrumbre/hormigón está dado por la expresión:

$$\Delta R_{ci} = \Delta R_c + \Delta R_{cr} \quad (69)$$

donde ΔR_{cr} es desplazamiento del recubrimiento de hormigón agrietado, suponiendo que está sometido a compresión uniaxial:

$$\Delta R_{cr} = \left(\frac{P_c + P_{cr}}{2E_c} \right) (R_c - R_b) \quad (70)$$

Ahora, la variación del volumen del recubrimiento de hormigón (ΔV_c) (m^3/m) está dada por la expresión:

$$\Delta V_c = 2\pi \left(R_c + \frac{\Delta R_{ci}}{2} \right) \Delta R_{ci} + V_{cr} \quad (71)$$

donde V_{cr} es el volumen de la grieta; R_c el frente de la grieta; y R_{ci} el inicio de la grieta.

Suponiendo que la grieta tiene forma triangular, con base igual a w y altura igual a $R_c - (R_b + \Delta R_{ci})$, el volumen de la grieta (V_{cr}) (m^3/m) está dado por la expresión:

$$V_{cr} = \frac{1}{2} w [R_c - (R_b + \Delta R_{ci})] \quad (72)$$

donde w , como se acaba de indicar, es una estimación de la anchura de la grieta (m) en el perímetro de la interfase herrumbre/hormigón:

$$w = \varepsilon_t(R_{ci}) 2\pi (R_b + \Delta R_{ci}) \quad (73)$$

donde $\varepsilon_t(R_{ci})$ es la deformación tangencial en R_{ci} (inicio de la grieta):

$$\varepsilon_t(R_{ci}) = \frac{\Delta R_{ci}}{R_{ci}} \quad (74)$$

En resumen, en la Fase 2, en el que el recubrimiento de hormigón está parcialmente agrietado, en el balance volumétrico realizado en la Fase 1 (anillo grueso de hormigón con comportamiento elástico) solamente varía en el cálculo de la presión en la variación del volumen del recubrimiento de hormigón (ΔV_c).

La parte del recubrimiento de hormigón que queda sin agrietar se puede tratar como un cilindro de pared gruesa con un radio interior (R_c) que está sometido a una presión (p_{cr}) y a una tensión tangencial en el anillo grueso (σ_t) (N/m^2), en función del radio, definido por [143]:

$$\sigma_t = p_{cr} \left(\frac{R_c^2}{(R_{ci} + c)^2 - R_c^2} \right) \left(1 + \frac{(R_{ci} + c)^2}{R^2} \right) \quad (75)$$

donde el radio (R) adquiere valores entre $R_c \leq R \leq R_{ci} + c$.

Para calcular el frente de la grieta (R_c), se igualan: $\sigma_t = f_t$, y $R = R_c$, con lo que resulta la siguiente ecuación cúbica en R_c , de la que se toma como valor la raíz comprendida entre R_{ci} y $R_{ci} + c$:

$$f_t R_c^3 + R_{ci} p R_c^2 - (c + R_{ci})^2 f_t R_c + (c + R_{ci})^2 R_{ci} p = 0 \quad (76)$$

Para calcular la presión a la que está sometida la herrumbre, para un tiempo dado (t), implica determinarla inicialmente en un valor próximo a f_t , para resolver la ecuación cúbica anterior, Ecuación (76), y obtener el valor de R_c que permita calcular el valor de ΔV_c (m^3/m) y analizar el balance volumétrico, dado por la Ecuación (54):

$$\Delta V_s + \Delta V_c = V_{rc}$$

Si para dicho tiempo (t), el balance no se cumple, se incrementa el valor de la presión (p) en forma de pequeños incrementos, por ejemplo, de 10 kPa y se vuelve a resolver la ecuación cúbica, Ecuación (76), y hacer el balance volumétrico, hasta encontrar el valor de p para el que se cumple la igualdad. Para el siguiente $t+1$, se utiliza el anterior valor de $p(t)$ como el valor inicial para las iteraciones.

Mientras que entre las raíces de la ecuación cúbica, Ecuación (76), exista una real y comprendida entre R_{ci} y $R_{ci}+c$, el método de cálculo funciona correctamente. El problema surge cuando en el anterior intervalo no aparece ninguna de las raíces. Llegados a este punto, para poder seguir con la iteración se calcula el valor de R_c en función de una regresión de los puntos anteriormente calculados. Las regresiones empleadas fueron logarítmicas del tipo: $R_c=K_1\ln(t)+K_2$, con coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,98.

6.5.3 Fase 3: Fallo del Recubrimiento de Hormigón

Según se ha indicado y calculado en el Apartado 6.5.2 anterior, al ir aumentando la presión la grieta va progresando, es decir, el frente de la grieta (R_c) va aumentando. Para poder calcular el momento en el que la grieta deja de progresar lentamente y se vuelve inestable, propagándose a lo largo de todo el recubrimiento, se han utilizado conceptos de Mecánica de la Fractura.

A medida que la grieta se extiende, la energía necesaria para crear nuevas superficies depende de la energía de fractura de la interfase armadura/hormigón y se debe comparar con la energía liberada por el sistema, la cual a su vez depende de la energía de deformación almacenada en el sistema armadura/hormigón [167]. La cantidad de energía requerida para la formación de nuevas superficies está dada por la energía de fractura del hormigón (G_F).

La energía total de deformación elástica del anillo grueso de hormigón es la suma de la energía elástica de las distintas partes del sistema que lo componen: (1) parte exterior elástica del recubrimiento de hormigón; (2) parte interior agrietada del recubrimiento de hormigón; (3) armadura de acero comprimido; y (4) herrumbre comprimida.

En relación al último término (herrumbre comprimida), Konopka ha propuesto que la herrumbre apenas se expande una vez descomprimida, lo que significa que contiene muy poca energía de deformación elástica [170], por lo que éste término no se considera en los cálculos de la presente Memoria.

Los esfuerzos tangenciales y radiales (N/m^2) a lo largo del recubrimiento elástico de hormigón se calculan en función del radio de la grieta (R), que está comprendido entre R_c y $(c+R_b)$ [171]:

$$\sigma_t = p_{cr} \left(\frac{R_c^2}{R^2} \right) \left[\frac{(c + R_b)^2 + R^2}{(c + R_b)^2 - R_c^2} \right] \quad (77)$$

$$\sigma_r = p_{cr} \left(\frac{R_c^2}{R^2} \right) \left[\frac{(c + R_b)^2 - R^2}{(c + R_b)^2 - R_c^2} \right] \quad (78)$$

Las deformaciones tangenciales y radiales son función de los anteriores esfuerzos, del módulo elástico del hormigón (E_{co}) y del coeficiente de Poisson del hormigón (ν_{co}):

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E_{co}} (\sigma_t - \nu_{co} \sigma_r) \quad (79)$$

$$\varepsilon_r = \frac{1}{E_{co}} (\sigma_r - \nu_{co} \sigma_t) \quad (80)$$

El cálculo de la energía total de deformación del anillo grueso elástico de hormigón (SE_e) (Nm/m) se calcula según la siguiente ecuación:

$$SE_e = 2\pi \int_{R_c}^{c+R_b} (\sigma_t \varepsilon_t + \sigma_r \varepsilon_r) R dR \quad (81)$$

Se debería indicar que para el cálculo de las integrales con el Programa MATLAB, se calcularon como integrales de Riemann con 100 intervalos entre los extremos de definición de la integral.

Para el cálculo en la parte del recubrimiento de hormigón agrietado, se ha tenido en cuenta que las tensiones y deformaciones tangenciales están dadas por las siguientes expresiones, que dependen del radio (R):

$$\sigma_t(R) = E_{co} \varepsilon_t(R), \text{ para } \varepsilon_t(R) \leq \varepsilon_{ct} \quad (82)$$

$$\sigma_t(R) = f_t \left[1 - 0,85 \frac{\varepsilon_t(R) - \varepsilon_{ct}}{\varepsilon_1 - \varepsilon_{ct}} \right], \text{ para } \varepsilon_{ct} < \varepsilon_t(R) < \varepsilon_1 \quad (83)$$

$$\sigma_t(R) = 0,15 f_t \frac{\varepsilon_u - \varepsilon_t(R)}{\varepsilon_u - \varepsilon_1}, \text{ para } \varepsilon_1 < \varepsilon_t(R) < \varepsilon_u \quad (84)$$

La anterior distribución de tensiones tangenciales (Ecuaciones (80)–(82)) corresponde a la suposición de que el hormigón tiene comportamiento elástico-lineal (Tramo (a)), ver Figura 37, hasta que se alcanza el valor de la resistencia a la tracción del hormigón ($f_t=2,6$ MPa), y que tras alcanzarse ésta, la deformación se suaviza siguiendo la distribución bilineal (Tramo (b) y Tramo (c)) siguiendo la distribución indicada en la Figura 37; donde ε_{ct} es la deformación para el valor de tensión f_t ; ε_1 es la deformación para el valor de tensión de $0,15f_t$; y ε_u es la deformación para el valor de tensión al final del segundo tramo de suavizado (Tramo (c)). Para el cálculo con el Programa MATLAB se han utilizado valores de la bibliografía, $\varepsilon_1=0,0003$; y $\varepsilon_u=0,002$ [110,172].

Figura 37. Comportamiento del hormigón durante la deformación. Tramo (a): comportamiento elástico-lineal; Tramo (b) (o capa de hormigón parcialmente agrietada) y Tramo (c): comportamiento (distribución) bilineal.

Y según se indicó anteriormente, para el cálculo de las deformaciones tangenciales se ha considerado una distribución lineal entre R_{ci} y R_c :

$$\epsilon_t(R) = \epsilon_t(R_{ci}) - \frac{\epsilon_t(R_{ci}) - \epsilon_t(R_c)}{R - R_{ci}} (R - R_{ci}) \quad (85)$$

Mientras que la tensión (σ_{rc}) y la deformación radial (ϵ_{rc}) (Nm/m) están dadas por:

$$\sigma_{rc} = \frac{1}{2} (p_{cr} + p_c) \quad (86)$$

$$\epsilon_{rc} = \frac{\sigma_{rc}}{E_{co}} \quad (87)$$

El cálculo de la energía total de deformación del anillo grueso de hormigón agrietado (SE_e) (Nm/m) se realiza según la siguiente ecuación:

$$SE_e = 2\pi \int_{R_{ci}}^{R_c} (\sigma_{tc}\varepsilon_{tc} + \sigma_{rc}\varepsilon_{rc}) R dR \quad (88)$$

Para el cálculo de la energía de deformación de la armadura de acero (N/m^2) que se encuentra sometida a esfuerzos de compresión, las tensiones tangenciales y radiales son constantes sobre la armadura e iguales a p_c ;

$$\sigma_{st} = \sigma_{sr} = p_c \quad (89)$$

Y, así mismo, las deformaciones tangenciales y radiales (N/m^2):

$$\varepsilon_{st} = \varepsilon_{sr} = \frac{p_c}{E_{st}t} (1 + \nu_{st}) \quad (90)$$

donde E_{st} es el módulo elástico del acero; y ν_{st} es el coeficiente de Poisson del acero.

Con lo que el cálculo de la energía total de deformación del acero (SE_s) (Nm/m) es:

$$SE_s = 2\pi \frac{p_c}{E_{st}} (1 + \nu_{st}) \int_0^{R_b} R dR \quad (91)$$

Suponiendo una unión perfecta entre la armadura de acero y el recubrimiento de hormigón, la energía total de deformación del sistema por unidad de longitud (SE_t) (Nm/m), atribuible a la presencia de herrumbre está dada por la suma de las tres anteriores:

$$SE_t = SE_e + SE_c + SE_s \quad (92)$$

Se considera que el recubrimiento de hormigón falla cuando una grieta se propaga de forma inestable a lo largo del lado más débil del hormigón y alcanza la superficie exterior. La tasa de liberación de energía (G_R) (Nm/m^2) está dada por [173]:

$$G_R = \frac{SE_t}{n(R_b + c - R_c)} \quad (93)$$

donde n corresponde al número de grietas que rompen el recubrimiento de hormigón, se supone que $n=1$. Cuando la tasa de liberación de energía (G_R) es mayor que la energía de fractura del hormigón (G_F), la grieta se extiende hasta el exterior y se produce el fallo, mientras no se alcance dicho valor la grieta progresa lentamente.

6.6 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE ENSAYOS DE LARGA DURACIÓN Y ADQUISICIÓN DE MUESTRAS

Las muestras de acero corroído analizadas pertenecían a cuatro edificios situados en la costa mediterránea, Barcelona y Alicante, aproximadamente a 100 m de la línea de costa, lo que hacía que recibiesen directamente los aerosoles/spray marinos. Los edificios de Alicante (muestras denominadas como Alicante-I, Alicante-II, y Alicante-III) y de Barcelona se construyeron en los años sesenta del siglo pasado, con una edad media aproximada de 50 años. Las muestras se extrajeron durante la restauración de dichos edificios. Dichas muestras eran de tamaño grande (de unos 50cm). Posteriormente, se cortaron en el laboratorio en probetas más pequeñas, para asegurar que la superficie de la armadura ensayada no había estado expuesta al aire durante el transporte y almacenamiento y, así, evitar la corrosión.

Para el estudio de corrosión, se seleccionaron armaduras de acero de los cuatro edificios y se cortaron con un disco de diamante refrigerado con parafina líquida, obteniendo probetas de dimensión 25×25×30 mm. La superficie de las muestras se pulió con pasta de alúmina (Al_2O_3) de tamaño de grano 20 μm disuelta en parafina, utilizada tanto para el cortado como para el pulido de las muestras, en lugar de agua, para evitar la disolución de los cloruros solubles.

Las muestras se analizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-6400, equipado con un microanalizador de dispersión de energía de rayos X (EDX) Link System, funcionando en los modos de imagen de electrones secundarios (SE) y de electrones retro dispersados (BSE).

Las armaduras de refuerzo de acero corroído se rasparon para extraer los productos de corrosión presentes, posteriormente se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 Advance con un detector Sol-X. La composición cristalina cualitativa y cuantitativa se realizó utilizando patrones de rayos X, se utilizó el software EVA de Bruker. La composición química de las capas de herrumbre se determinó mediante espectroscopia fluorescente de rayos X (XRF) utilizando un espectrómetro Axios de Panalytical. Cada resultado incluido en la presente Memoria es el promedio de más de tres mediciones.

Se emplearon técnicas de microscopía óptica para determinar la pérdida de peso de la armadura de acero debida a corrosión. La conversión de la pérdida de peso (m) en velocidad de corrosión, densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), se realizó mediante la ley de Faraday, Ecuación (13), ($M_s = \left(\frac{M}{Fz} \right) i_{\text{corr}} t$). Para el acero, se obtiene un factor de conversión de: $1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 11,6 \mu\text{m}/\text{año}$, considerando corrosión uniforme.

6.7 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA, SIMULACIÓN NUMÉRICA Y DISCUSIÓN

La Figura 38 muestra una micrografía de SEM de la sección transversal de una armadura de refuerzo de acero de diámetro (ϕ) 5 mm embebida en hormigón perteneciente al edificio Alicante-II. Entre ambas capas, se ha desarrollado una capa de oxihidroxidos de espesor irregular, entre 230–340 μm , Teniendo en cuenta la exposición, aproximada, de 50 años a un ambiente marino, se estimó una alta velocidad de corrosión en torno a 5–8 $\mu\text{m/año}$, lo que equivale a una i_{corr} de 0,43–0,69 $\mu\text{A/cm}^2$, alrededor de cinco veces mayor que la del acero en estado pasivo, $<0,10 \mu\text{A/cm}^2$ [120]. Sobre la capa de herrumbre aparecieron gran multitud de poros de un espesor entre 10–30 μm , y la formación de grietas en dirección radial.

Dado el mayor volumen de la herrumbre que el del acero original, en el Capítulo 5 de esta Memoria se ha analizado que es del orden de 2,5-3,0 veces superior, a la i_{corr} determinada (0,43-0,69 $\mu\text{A/cm}^2$) se le aplicó un factor de reducción de 2,75. Así, la i_{corr} resultante fue de 0,15-0,25 $\mu\text{A/cm}^2$.

Hay que indicar que éste resultado experimental de la i_{corr} (0,15–0,25 $\mu\text{A/cm}^2$) se utilizó para definir las velocidades de corrosión de las armaduras durante tiempos largos de exposición utilizadas en la simulación numérica de la presente Memoria.

Figura 38. Micrografía de SEM de la sección transversal de la muestra de acero corroído (Alicante-II) con una capa de herrumbre de espesor irregular entre 230-340 μm .

La Figura 39 muestra una micrografía de SEM de algunas de estas grietas que comienzan en la capa de herrumbre y penetran el hormigón. La Figura 40 muestra una micrografía de SEM del análisis del perfil de línea de Fe y Cl llevada a cabo entre las tres capas (hormigón, herrumbre, y acero) de la Figura 32a. Se puede observar que las capas de la herrumbre contienen una alta concentración de cloruros, siendo ésta muy baja en el hormigón o en el acero.

Figura 39. Micrografía de SEM de grietas de la muestra de la Figura 38.

Figura 40. Micrografía de SEM del análisis de perfil de línea de la Figura 32a.

La Figura 41 muestra una micrografía de SEM de la sección transversal de una armadura de refuerzo de acero de diámetro (ϕ) 5 mm embebida en el hormigón perteneciente al edificio Alicante-II. Se puede observar la presencia de una capa de herrumbre irregular de un espesor de 220–300 μm , mostrando anillos de fases sólidas y texturas de alveolo. Teniendo en cuenta la exposición de 50 años a un medio marino, se estimó una velocidad de corrosión alta en torno a 1,5–2,2 $\mu\text{m/año}$ (0,12–0,18 $\mu\text{A/cm}^2$). Las velocidades de corrosión medidas en las muestras de los edificios Alicante-III y Barcelona fueron similares $\sim 2,18 \mu\text{m/año}$ (0,18 $\mu\text{A/cm}^2$). Como se ha indicado anteriormente, estos valores de i_{corr} se utilizaron para definir el parámetro i_{corr} de la simulación numérica.

La Figura 41 muestra, también, la formación de muchas grietas en dirección radial con origen en las capas de la herrumbre y que se propagan a través del recubrimiento de hormigón. Los análisis de perfil de línea fueron similares a los de la muestra de la Figura 38 (Alicante-II), con una alta concentración de cloruros en las capas de la herrumbre y muy baja concentración de cloruros en el hormigón o en el acero.

Figura 41. Micrografía de SEM de la sección transversal de la muestra de acero corroído (Alicante-II) con una capa de herrumbre cubriendo alrededor del 40–50% de la armadura.

La Figura 42 muestra una micrografía de SEM de productos fibrosos creciendo dentro de los poros, que pueden corresponder a la fase de goethita-lepidocrocita. Finalmente, la Figura 43 muestra los patrones de difracción de rayos X (XRD) representativos de las cuatro muestras estudiadas.

Figura 42. Micrografía de SEM de la sección transversal de la muestra de acero corroído de la Figura 41.

Figura 43. Difractogramas de rayos X (XRD) de las capas de la herrumbre formadas sobre las armaduras de acero de las muestras de Barcelona, Alicante-I, Alicante-II, y Alicante-III. ak: Akagaenita; go: Goethita; le: Lepidocrocita; he: Hematita; ma: Magnetita; y mg: Maghemita.

La Tabla 8 incluye la composición de las fases cristalinas (%) obtenida mediante XRD de las muestras estudiadas. Las seis fases identificadas en las capas de la herrumbre son: akaganeita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1.36}$); goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$); lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$); hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); magnetita (Fe_3O_4); y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que se describen en la bibliografía como los principales componentes de las capas de la herrumbre [65,162].

Tabla 8. Composición de las fases cristalinas (%) determinada por difracción de rayos-X (XRD).

Edificio	Akaganeita $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1.36}$	Goethita $\alpha\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$	Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Magnetita Fe_3O_4	Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Barcelona	52	11	9	7	19	2
Alicante-I	27	13	5	7	34	13
Alicante-II	20	7	4	0	44	25
Alicante-III	40	10	5	0	29	16

La Tabla 9 muestra la composición química (%) obtenida utilizando el análisis de XRF de las muestras de Alicante-I, Alicante-II, Alicante-III y Barcelona.

Tabla 9. Composición química (%) determinada por fluorescencia de rayos-X (XRF).

Elemento	Alicante-I	Alicante-II	Alicante-III	Barcelona
Fe	67,67	60,87	68,75	66,58
O	30,16	30,49	30,08	29,60
Mn	0,82	0,28	0,53	0,41
Al	0,09	0,11	0,10	0,09
Si	0,34	0,25	0,12	0,25
Cl	0,27	1,75	0,20	2,05
Ca	0,37	4,02	0,14	0,16
P	0,02	0,06	0,04	0,07
S	0,04	1,19	0,03	0,11
Zn	0	0,36	0	0,33
Mg	0,20	0,43	0	0
Cu	0	0	0	0,17
Na	0	0	0	0
K	0	0,07	0	0,09

La Figura 44 muestra la variación de la akaganeita (%) (determinada mediante XRD) en función del contenido de cloruro (%) (determinado mediante XRF), se puede observar una variación lineal para las cuatro muestras ensayadas, indicando la bondad en la cuantificación de la akaganeita. El elevado contenido de akaganeita (52%) (ver Tabla 8) fue obtenido en las muestras con el contenido de cloruro más alto (2,05%) (ver Tabla 9). Este resultado concuerda con resultados de corrosión atmosférica del acero, en los que hay un umbral de velocidad anual promedio de deposición de cloruro de 60 mg/m²/día o mayor y, simultáneamente, una humedad relativa (HR) media alrededor del 80% o mayor, como se sugiere para la formación de akaganeita [174,175].

Figura 44. Variación de la akaganeita (%) en función del contenido de cloruros en las capas de herrumbre.

La Tabla 10 incluye la relación entre el volumen de los productos de corrosión formados y el volumen de hierro que se consume durante el proceso de corrosión, definiendo el coeficiente de relación volumétrica de expansión, (α):

$$\alpha = \frac{V_{m(\text{Óxido})}}{V_{m(\text{Fe})}}, \text{ indicado anteriormente, ver Apartado 5.2.1 y Tabla 6.}$$

El coeficiente α indica la capacidad de generar presión de una fase cristalina determinada, el orden de mayor a menor es akaganeita > lepidocrocita > goethita > maghemita > hematita > magnetita. El elevado valor de α para la akaganeita (3,59) puede acelerar el proceso de agrietamiento en comparación con el valor de α de las otras cinco fases, lepidocrocita (3,16); goethita (2,94); maghemita (2,30); hematita (2,13); y magnetita (2,09).

Tabla 10. Fases cristalinas encontradas en la presente investigación, volumen molar (V_m), usando la base de datos JCPDS como fuente, y coeficiente de relación volumétrica de expansión (α), $\alpha = V_{m(\text{Óxido})}/V_{m(\text{Fe})}$.

Fase Cristalina	Volumen Molar, V_m , (cm ³ /mol)	Coeficiente de Relación Volumétrica, $\alpha = V_{m(\text{Óxido})}/V_{m(\text{Fe})}$
Hierro (Fe)	7,09	—
Akaganeita (Fe ₈ O ₈ (OH) ₈ Cl _{1.36})	203,62	3,59
Goethita (α -FeOOH)	20,82	2,94
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	22,42	3,16
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	30,27	2,13
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	44,52	2,09
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	32,63	2,30

En el mecanismo por el que el recubrimiento de hormigón armado se deteriora, se sabe que, en condiciones de exposición al aire libre en ambiente marino, el hormigón está sometido a las oscilaciones diarias y estacionales de los factores climatológicos, y este ciclo climático induce variaciones en la velocidad de corrosión que deberían ser conocidas, con el fin de obtener un valor medio característico de la estructura. En el acero expuesto al aire libre en ambiente marino, las capas de la herrumbre son porosas y poco adherentes. Se ha indicado que el tamaño de los poros es mayor de 15 nm de diámetro, con un volumen típico del poro de alrededor del 5–10% del volumen de la herrumbre, tal estructura permite la entrada de agua y que tengan lugar los procesos de precipitación de los productos de corrosión [96]. En la formación de las capas de herrumbre, el hierro liberado del acero se oxida inicialmente a ion ferroso (Fe^{2+}). El oxígeno molecular es el oxidante más probable [176].

Con el fin de predecir el momento del agrietamiento del recubrimiento de hormigón de las estructuras corroídas en ambiente marino utilizando un modelo numérico, se ha supuesto que los productos de corrosión se forman uniformemente alrededor de la superficie de la armadura de acero, pudiendo analizarse mediante un modelo idealizado por el indicado anteriormente “cilindro de pared gruesa”.

Se ha supuesto, también, una zona porosa alrededor de la interfase acero/hormigón, las Figuras 38 y 39 corroboran esta hipótesis, la zona porosa está presente en la zona de transición entre el hormigón y el acero, las burbujas de aire

atrapadas/arrastradas y los productos de corrosión se difunden en los huecos capilares del hormigón.

Cuando la cantidad de productos de corrosión excede la necesaria para llenar la zona porosa, comienza a generarse presión sobre el recubrimiento de hormigón, induciendo a los tres tramos siguientes, ver Figura 37: (1) se supone que el recubrimiento de hormigón presenta un comportamiento elástico hasta que la tensión en la interfase acero/hormigón alcanza la resistencia a la tracción del hormigón (f_t) y aparece la grieta. Durante este primer tramo (Tramo (a)), la presión está determinada y gobernada por el equilibrio de las variaciones de volumen de la armadura de acero (ΔV_s), del recubrimiento de hormigón (ΔV_c), y de la herrumbre formada bajo presión (V_{rc}), Ecuación (54), ($\Delta V_s + \Delta V_c = V_{rc}$). (2) En el segundo tramo (Tramo (b) (Figura 37)), llamado capa de hormigón parcialmente agrietada, la grieta se propaga a través del recubrimiento de hormigón, mientras que la tensión tangencial (σ_t) supera el f_t . La parte no agrietada del recubrimiento, como se indicó anteriormente, se trata como un cilindro de pared gruesa y el frente de la grieta (R_c) se rige por la ecuación cúbica indicada en la Ecuación (76), ($f_t R_c^3 + R_{ci} p R_c^2 - (R_{ci} + c)^2 f_t R_c + (R_{ci} + c)^2 R_{ci} p = 0$), donde f_t es la resistencia a la tracción de hormigón; c es el espesor del recubrimiento de hormigón o recubrimiento mínimo sobre la armadura de refuerzo; R_c (la longitud del frente de la grieta en el hormigón) cuando ésta variable supera el umbral de ~13 mm se produce el agrietamiento del hormigón; R_{ci} es el radio en el inicio de la grieta (2,5115 mm); y p es la presión. Finalmente, (3) en el tercer tramo (Tramo (c)) (Figura 37) se produce el fallo/rotura del recubrimiento de hormigón. La grieta se propaga uniformemente a través del recubrimiento de hormigón mientras que la tasa

de liberación de energía (G_R) es menor que la energía de fractura del hormigón (G_F), cuando se supera, el recubrimiento se agrieta.

El parámetro G_R se ha calculado teniendo en cuenta la energía de deformación del anillo elástico del recubrimiento de hormigón (SE_e), la energía de deformación del anillo agrietado del recubrimiento de hormigón (SE_c), y la energía de deformación del acero (SE_s), y se ha supuesto que es despreciable la energía de

deformación de la herrumbre, Ecuación (93), ($G_R = \frac{SE_t}{n(R_b + c - R_c)}$), donde R_b es el

radio de la armadura de acero de refuerzo, ver Tabla 11 [163,176].

Tabla 11. Propiedades mecánicas del acero, hormigón y herrumbre, y parámetros usados en la simulación numérica.

Propiedades del Acero	
Coeficiente de Poisson (ν_{st})	0,28
Módulo Elástico (E_{st}) (GPa)	210
Densidad (ρ_{st}) (kg/m ³)	7,850
Rádío del Acero de Refuerzo (R_b) (mm)	2,5
Propiedades del Hormigón	
Coeficiente de Poisson (ν_{co})	0,20
Módulo Elástico (E_{co}) (GPa)	20
Energía de Fractura (G_F) (N/mm)	0,20
Resistencia a la Tracción (f_t) (MPa)	2,6
Espesor del Recubrimiento de Hormigón (c) (mm)	15
Espesor del Anillo Poroso Alrededor del Acero (d_0) (μ m)	10
Propiedades de la Herrumbre	
Módulo de compresibilidad (K_{ru}) (GPa)	0,60
Densidad (ρ_r) (kg/m ³)	4,115
Módulo Elástico (E_r) (MPa)	20
Relación de Masa entre Acero y Herrumbre (r_m)	0,643
Coeficiente de Relación Volumétrica de Expansión (α)	2,96
Coeficiente de Difusión en las Capas de Herrumbre (n_l)	2
Coeficiente de Reducción de la Velocidad de Corrosión Debida al Espesor de la Herrumbre (k_{coef})	0,086

La simulación numérica del agrietamiento del hormigón se realizó con el Programa MATLAB Matrix Laboratory y siguiendo el modelado propuesto por Balafas y Burgoyne [143,144]. Las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) utilizada en la simulación numérica fueron de: 0,15; 0,20; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00; y 1,50 μ A/cm². Estos valores constantes de i_{corr} se utilizaron con el fin de cubrir un amplio intervalo de velocidad de corrosión de la armadura de acero, más amplio que el determinado experimentalmente (0,15–0,25 μ A/cm²) en los edificios situados en ambiente marino de Barcelona y Alicante. Los parámetros de entrada

correspondientes a las propiedades del acero, del hormigón, y de la herrumbre utilizados en la simulación numérica se incluyen en la Tabla 11.

La Figura 45 muestra la presión (p) generada por el crecimiento de la herrumbre en la interfase herrumbre/hormigón en función del tiempo (meses), debido al proceso de corrosión continua para diferentes valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), de $0,15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $1,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En la Figura 45 se observa cómo va aumentando la presión con el transcurso del tiempo. La intersección entre las curvas de i_{corr} con valor de $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y $0,75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ carece de significado físico, probablemente sea debida a que cuando la i_{corr} es superior a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ el modelo propuesto presenta fallos en la resolución de la ecuación cúbica, Ecuación (76), (no se obtienen raíces reales) para el cálculo del frente de la grieta (R_c), tras el transcurso de periodos de tiempo relativamente cortos (antes del primer año). Por lo que según se ha indicado anteriormente, para proseguir con el cálculo se realizaron extrapolaciones logarítmicas en base a los puntos iniciales obtenidos.

Las curvas muestran una presión a la que se produce el agrietamiento, de entre 6,5 MPa y 7,5 MPa, que se alcanza de forma prematura para el valor de i_{corr} más alto ($1,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). El parámetro p aumenta con el tiempo y alcanza un valor máximo cuando la grieta se propaga por el recubrimiento de hormigón. Se puede observar que para un valor dado de p , el tiempo requerido para que se produzca el agrietamiento del recubrimiento aumenta a medida que disminuye la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Este es un resultado relevante, ya que cambios

meteorológicos estacionales pueden producir diferentes velocidades de corrosión del acero y pueden acelerar el agrietamiento del recubrimiento de hormigón.

En la Figura 46 se muestra la variación del radio del frente de la grieta (R_c) con el tiempo. Se observa que el radio del frente de la grieta (R_c) aumenta con el transcurso del tiempo. Se observa que para todos los valores de i_{corr} , cuando el frente de la grieta (R_c) está en valores comprendidos entre 12,5 mm y 13 mm (y presiones internas próximas a 7,0 MPa) es cuando se produce el fallo del recubrimiento de hormigón.

Figura 45. Variación de la presión frente al tiempo en la interfase herrumbre/hormigón para diferentes valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): 0,15; 0,20; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00; y 1,50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La Figura 46 muestra la variación del radio del frente de la grieta (R_c) con respecto al tiempo (meses) para diferentes valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), al igual que se observa con la presión (p) (Figura 45) el valor de R_c aumenta con el tiempo y alcanza un valor de pico, alrededor de 13 mm, momento en el que la grieta se propaga a lo largo del recubrimiento de hormigón que conlleva el fallo de la estructura de HA en servicio.

Figura 46. Radio del frente de la grieta (R_c) frente al tiempo para diferentes valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): 0,15; 0,20; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00; y 1,50 $\mu A/cm^2$.

La Figura 47 muestra la variación de la tasa de liberación de energía (G_R) frente al tiempo (meses) para diferentes valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Si G_R es igual o mayor que la energía de fractura del hormigón (G_F), es decir,

cada vez que se supera el umbral de 0,20 N/mm, el recubrimiento de hormigón falla. Para una energía de fractura del hormigón (G_F) constante de valor $G_F=0,2$ N/mm, el tiempo de fallo del recubrimiento y finalización de la simulación numérica tiene lugar cuando la energía liberada del sistema alcanza dicho valor. Según se observa en la Figura 47, el valor de G_f se alcanza en menos de 2 años para valores de i_{corr} superiores a 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Figura 47. Tasa de liberación de energía (G_R) frente al tiempo para diferentes valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}): 0,15; 0,20; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00; y 1,50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La Figura 48 muestra la variación de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) frente al tiempo (meses) hasta que se produce el agrietamiento. Después del inicio de la corrosión, la herrumbre hidratada se acumula alrededor de la armadura de

acero de refuerzo, ocasionando presión y conduciendo al agrietamiento del recubrimiento de hormigón. La capacidad de predecir el tiempo para que se produzca el agrietamiento es importante, debido a que marca el final de la vida útil totalmente efectiva de una estructura [143,144]. El tiempo de fallo del recubrimiento de hormigón en función de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se ha representado en la Figura 48. El tiempo de fallo del recubrimiento presenta una forma cuasi-asintótica con el eje de abscisas. Es decir, para valores de i_{corr} bajos, los tiempos de fallo del recubrimiento son muy elevados.

Figura 48. Variación de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) frente al tiempo de agrietamiento. Los valores utilizados de i_{corr} fueron: 0,15; 0,20; 0,25; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00 y 1,50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Como se puede observar en la Figura 48 el tiempo para que se produzca el agrietamiento decrece de forma exponencial cuando aumenta la densidad de corriente de corrosión de la armadura de acero (i_{corr}). Este resultado concuerda bien con la tasa de liberación de energía (G_R) de la grieta de rotura de la Figura 47, con el radio del frente de la grieta (R_c), y con la longitud del frente de la grieta en el hormigón, de la Figura 46. Por tanto, el modelo numérico sencillo utilizado en la presente Memoria permite conocer el riesgo de agrietamiento del recubrimiento de hormigón a densidad de corriente de corrosión del acero superiores a $0,10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($1,16 \mu\text{m}/\text{año}$), el límite del estado pasivo del acero, el cual es fácil de alcanzar en un ambiente marino, en el que la probabilidad de formación de akaganeita es particularmente alta, y su alto valor del coeficiente de relación volumétrica de expansión (α) de 3,52; hace que sea una fase cristalina perniciosa con una gran influencia en el agrietamiento del recubrimiento de hormigón. En el presente Capítulo 6 se utilizó un valor promedio del coeficiente α de 2,96 (ver Tabla 11).

Capítulo 7

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

7.1 CONCLUSIONES

A continuación se describen las principales conclusiones a las que se ha llegado en la presente investigación y las sugerencias propuestas que permitirían avanzar en éste campo del conocimiento.

7.1.1 Ensayo Acelerado de Laboratorio

Al comienzo del ensayo (hasta 30 días) los diagramas de Nyquist mostraron una única constante de tiempo y, en consecuencia, el ajuste de los datos de impedancia se realizó con un circuito eléctrico equivalente (CEEq) formado un R-C en paralelo. Posteriormente, los diagramas obtenidos fueron más complejos y para su interpretación se utilizó el modelo de línea de transmisión (TLM), para describir la evolución de la corrosión de una armadura de acero embebida en mortero de ceniza volante activada alcalinamente utilizando diferentes parámetros de interfase. El TLM se ha utilizado para cuantificar los parámetros que caracterizan el comportamiento del sistema acero/mortero frente a la corrosión, tales como la resistencia de la pared de los poros, la cobertura total de óxido y el espesor del óxido. Por último, la profundidad de penetración del acero se estimó utilizando datos de impedancia del acero al carbono sometidos a condiciones de baja corrosión ($\sim 3 \mu\text{m/año}$), elevada corrosión ($\sim 10 \mu\text{m/año}$) y muy elevada corrosión ($\sim 30 \mu\text{m/año}$). El proceso de corrosión está controlado a largo plazo por el acceso de oxígeno al electrodo poroso.

7.1.2 Agrietamiento del Recubrimiento de Hormigón

El modelo de Correns-Steinborn es adecuado y se puede utilizar para evaluar el agrietamiento del recubrimiento de hormigón armado (HA) como consecuencia de la presión de cristalización ejercida por los productos de corrosión (herrumbre). La mera presencia de herrumbre en la superficie de acero es suficiente para causar una alta presión de cristalización, el óxido más susceptible es la goethita. Este es un resultado sorprendente, ya que el mayor aumento de volumen se produce para la lepidocrocita. Los valores de la presión de cristalización originados por las fases estudiadas van de mayor a menor, en el siguiente orden: goethita > FeO > lepidocrocita > hematita > magnetita.

7.1.3 Predicción de la Vida en Servicio de una Armadura en Presencia de Herrumbre

El tiempo de fallo obtenido en la simulación es aparentemente corto, incluso para densidad de corriente de corrosión relativamente baja. Este resultado podría ser debido a alguna (o combinación) de las siguientes causas: (a) un error en el cálculo de la ecuación cúbica que determina el frente de la grieta (R_c) y la presión (p); (b) haber asumido una unión perfecta entre el acero, el hormigón parcialmente agrietado, y el anillo grueso de hormigón sin agrietar que conduce a calcular la energía total de deformación como el sumatorio de las energías individuales; y (c) a posibles errores de programación/formulación en el Programa MATLAB.

El coeficiente de relación volumétrica de expansión (α) y, en consecuencia, la capacidad de generar presión de las fases cristalinas identificadas se encuentra en el siguiente orden de mayor a menor: akaganeita > lepidocrocita > goethita > maghemita > hematita > magnetita. Se concluye que, para un espesor del recubrimiento de hormigón de 15 mm en un ambiente marino, la akaganeita es el óxido más pernicioso para la vida útil de la estructura de hormigón armado (HA).

El modelo de Balafas-Burgoyne se puede utilizar para evaluar el agrietamiento del recubrimiento de hormigón como consecuencia de la presión generada por las fases cristalinas. La presión (p) y el radio del frente de la grieta (R_c) aumentan con el tiempo y alcanzan un valor máximo cuando la grieta se propaga por el recubrimiento de hormigón. Estos valores de pico y el umbral de 0,20 N/mm para la tasa de liberación de energía (G_R), se alcanzan más rápidamente cuando la densidad de corriente de corrosión aumenta de 0,15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a 1,50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

7.2 SUGERENCIAS SOBRE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Como es habitual, cuando se decide dar por finalizado el trabajo experimental de una Tesis Doctoral, más que cerrar un tema surgen nuevas inquietudes, difíciles de imaginar al plantear la investigación. Este trabajo no podía ser una excepción y deja abierto un amplio desarrollo experimental, del cual a continuación se enumeran algunas líneas de investigación futura.

7.2.1 Análisis de Medidas de Impedancia

Sería deseable disponer de un modelo más general que permitiera interpretar los datos de impedancia de una superficie porosa con distintas formas de poros, para no limitarse al caso único de un electrodo poroso con forma cilíndrica.

7.2.2 Cálculo de la Fuerza Generada por una Fase Sólida

Sería deseable comprobar la aplicabilidad del modelo de Correns-Steinborn utilizado en la presente investigación a otras situaciones y con la formación de compuestos diferentes, de los que se disponga información en la bibliografía sobre la energía libre estándar de formación y el volumen molar de las distintas fases sólidas.

7.2.3 Métodos Numéricos Avanzados para Estudiar el Sistema Acero/Hormigón

Existe abundante información en la bibliografía sobre los esfuerzos realizados para intentar cuantificar la vida en servicio de una estructura de hormigón reforzado,

en la que la armadura está recubierta de herrumbre. No obstante, se está lejos de disponer de un modelo que permita explicar el fenómeno de una forma cuantitativa. La adhesión entre el acero corroído y el hormigón falta mucho por conocerla. La aun débil definición de las propiedades de la herrumbre, condicionada por una escasez de información disponible en la bibliografía; las fuerzas producidas por la herrumbre; la escasa información sobre el fenómeno de adhesión en la interfase herrumbre/hormigón; los cuantiosos, aunque localizados, déficits en el conocimiento de la formación y crecimiento de la grieta y la presión generada durante la formación de fases cristalinas. Esta variedad de problemas irresueltos es también la de tareas a emprender. Entre los grandes objetivos conviene destacar algunas prioridades. Entre ellas figura la necesidad de proponer un modelo más realista que el del “cilindro de pared gruesa”. Los resultados obtenidos aconsejan una mejor y más precisa definición de los distintos parámetros que configuran el proceso, la presión de cristalización, la termodinámica del proceso, el volumen molar de los óxidos/hidróxidos de hierro, son sólo algunos ejemplos a considerar.

Capítulo 8

BIBLIOGRAFÍA

8 Bibliografía

- [1] M. F. El Eid, B. S. Meyer, L.-S. The, Evolution of massive stars up to the end of central oxygen burning, *Astrophysical Journal*, 611 (2004) 452–465.
- [2] J. Emsley, Oxygen, nature's building blocks, *An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, (2001), p 297.
- [3] P. R. Mahaffy, C. R. Webster, S. K. Atreya, H. Franz, M. Wong, P. G. Conrad, D. Harpold, J. J. Jones, L. A. Leshin, H. Manning, T. Owen, R. O. Pepin, S. Squyres, M. Trainer, Abundance and isotopic composition of gases in the Martian atmosphere from the curiosity rover, *Science*, 341 (6143) (2013) 263–266.
- [4] N. A. Campbell, J. B. Reece, En: *Biology*, 7ª Edición, San Francisco, Pearson – Benjamin Cummings, (2005), pp 522–523.
- [5] N. J. Butterfield, Oxygen, animals and oceanic ventilation: an alternative view, *Geobiology*, 7 (2009) 1–7.
- [6] J. A. González, En: *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Madrid, (1989), pp 45, 101, 199.
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner, En: *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, Nueva York, (1980), pp 86, 280.
- [8] V. A. Ojeda, *Avances en la Medida de la Protección Catódica de Estructuras Metálicas Enterradas Mediante Métodos de Desconexión Cíclica*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), Madrid, (2017).

- [9] J. M. Bastidas, J. M. Malo, El ruido electroquímico (1/f) para el estudio de la eficiencia de un inhibidor de corrosión, *Revista de Metalurgia Madrid*, 21 (1985) 337–341.
- [10] R. H. Hausler, Practical experiences with linear polarization measurements, *Corrosion*, 33 (1977) 117–128.
- [11] G. W. Walter, A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*, 26 (1986) 681–703.
- [12] J. L. Polo, Modelado de Diagramas de Impedancia en Procesos de Corrosión, Tesis Doctoral, Universidad Pontificia Comillas de Madrid, (1999).
- [13] J. E. B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Discussions of the Faraday Society*, 1 (1947) 11–19.
- [14] S. Feliu, R. Barajas, J. M. Bastidas, M. Morcillo, Mechanism of cathodic protection of zinc-rich paints by electrochemical impedance spectroscopy. II. Barrier stage, *Journal of Coatings Technology*, 61 (1989) 71–76.
- [15] Y. N. Mikhailovskii, V. V. Leonov, N. D. Tomashov, *Korrosion Metall and Spanov*, (British Lending Library Translation), (1965), pp 202–209.
- [16] R. Catalá, J. M. Cabañes, J. M. Bastidas, An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce, *Corrosion Science*, 40 (1998) 1455–1467.
- [17] J. R. Park, D. D. Macdonald, Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon steel in high temperature aqueous systems, *Corrosion Science*, 23 (1983) 295–315.

- [18] R. De Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions. I. Capacitance effects, *Electrochimica Acta*, 8 (1963) 751–780.
- [19] R. De Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions - IV, *Electrochimica Acta*, 9 (1964) 1231–1245.
- [20] J. L. Polo, J. M. Bastidas, Líneas de transmisión: su utilización en la interpretación de las medidas de impedancia en los estudios de corrosión, *Revista de Metalurgia Madrid*, 36 (2000) 357–365.
- [21] D. M. Bastidas, Interpretation of impedance data for porous electrodes and diffusion processes, *Corrosion*, 63 (2007) 515–521.
- [22] M. Stern, A. L. Geary, Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, *Journal of the Electrochemical Society*, 104 (1957) 56–63.
- [23] D. M. Brasher, A. H. Kingsbury, The study of the passivity of metals inhibitor solutions, using radioactive traces, *Transactions of the Faraday Society*, 54 (1958) 1214–1222.
- [24] L.V.S. Philippe, S. B. Lyon, C. Sammon, J. Yarwood, Validation of electrochemical impedance measurements for water sorption into epoxy coatings using gravimetric and infrared spectroscopy, *Corrosion Science*, 50 (2008) 887–896.
- [25] B. Elsener, M. Molina, H. Böhni, The electrochemical removal of chloride from reinforced concrete, *Corrosion Science*, 35 (1993) 1563–1570.
- [26] H. Luo, Y. C. Guan, K. N. Han, Inhibition of mild Steel corrosion by sodium dodecyl benzene sulfonate and sodium oleate in acidic solution, *Corrosion*, 54 (1998) 619–627.

- [27] Y. J. Kim, Y. Gao, G. S. Herman, S. Theuvhasan, W. Jiones, D. E. McCready, S. A. Chambers, Preparation and characterization of model ceria thin films, *Interfacial and Processing Sciences, Annual Report*, Nueva York, (1999).
- [28] J. L. Polo, P. Pinilla, E. Cano, J. M. Bastidas, Trifenylnmethane compounds as copper corrosion inhibitors in hydrochloric acid solution, *Corrosion*, 59 (2003) 414–423.
- [29] A. M. Gallardo-Moreno, A. M. Multigner, A. Calzado-Martín, A. Méndez-Vilas, L. Saldaña, J. C. Galván, M. A. Pacha-Olivenza, J. Perera-Núñez, J. L. González-Carrasco, I. Braceras, N. Vilaboa, M. J. González-Martín, Bacterial adhesion reduction on a biocompatible Si⁺ ion implanted austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering C*, 31 (2011) 1567–1576.
- [30] N. L. Anderson, N. G. Anderson, Microheterogeneity of serum transferin, haptoglobin and α_2 HS glycoprotein examined by high resolution two-dimensional electrophoresis, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 88 (1979) 258–265.
- [31] P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, H. Ocken, Determination of the high temperature zeta potential and pH of zero charge of some transition metal oxides, *Colloid and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 85 (1994) 19–27.
- [32] M. Castellote, I. Llorente, C. Andrade, Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 1915–1921.

- [33] M. Castellote, I. Llorente, C. Andrade, X. Turrillas, C. Alonso, J. Campo, Neutron diffraction as a tool to monitor the establishment of the electroosmotic flux during realkalisation of carbonated concrete, *Physica B*, 385–386 (2006) 526–528.
- [34] M. Castellote, I. Llorente, C. Andrade, X. Turrillas, C. Alonso, J. Campo, In-situ monitoring the realkalisation process by neutron diffraction: Electroosmotic flux and portlandite formation, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 791–800.
- [35] I. Llorente, S. Fajardo, J. M. Bastidas, Applications of electrokinetic phenomena in materials science, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18 (2014) 293–307.
- [36] P. Jayaweera, S. Hettiarachchi, Determination of zeta-potential and pH of zero charge of oxides at high-temperatures, *Review of Scientific Instruments*, 64 (1993) 524–528.
- [37] N. Mora, Tesis Doctoral, Pasivado de la Hojalata con Sales de Cerio: una Alternativa a las Sales de Cromo Convencionales, Universidad Complutense de Madrid, (2003).
- [38] D. M. Bastidas, E. Cano, J. M. Bastidas, E. M. Mora, En: *High Performance Coatings for Automotive and Aerospace Industries*, A. S. H. Makhoulf, (Editor), Nova Science Publishers, Hauppauge, Nueva Jersey, USA, (2010).
- [39] G. J. Brug, A. L. G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, The analysis of electrode impedance complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176 (1984) 275–295.

- [40] U. Rammelt, G. Reinhard, On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1045–1049.
- [41] Z. Kerner, T. Pajkossy, On the origin of capacitance dispersion of rough electrodes, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 207–211.
- [42] M. Cai, S.-M. Park, Oxidation of zinc in alkaline solutions studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 3895–3902.
- [43] G. O. Ilevbare, J. R. Scully, Mass-transport-limited oxygen reduction on AA2024-T3 and selected intermetallic compounds in chromate-containing solutions, *Corrosion*, 57 (2001) 134–152.
- [44] C. H. Hsu, F. Mansfeld, Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y_0 into a capacitance, *Corrosion*, 57 (2001) 747–748.
- [45] A. Popova, M. Christov, Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3208–3221.
- [46] S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 1137–1142.
- [47] J. C. Ruíz-Morales, D. Marredo-López, J. Canales-Vázquez, P. Núñez, J. T. S. Irvine, Application of an alternative representation to identify models to fit impedance spectra, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2011–2022.

- [48] M. Sánchez, J. Gregori, M. C. Alonso, J. J. García-Jareño, F. Vicente, Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 47–53.
- [49] M. E. Folquer, S. B. Ribotta, S. G. Real, L. M. Gassa, Study of copper dissolution and passivation processes by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion*, 58 (2002) 240–247.
- [50] J. L. Polo, E. Cano, J. M. Bastidas, An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel pitting corrosion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 537 (2002) 183–187.
- [51] J. M. Bastidas, J. L. Polo, C. L. Torres, E. Cano, J. Botella, An impedance study of AISI 316L stainless steel pitting corrosion in a sodium chloride solution, *Passivity of Metals and Semiconductors*, Editores: M. B. Ives, J. L. Luo, J. R. Rodda, The Electrochemical Society, Vol 99–42, Pennington, USA, (2001).
- [52] E. Otero, En: *Corrosión y Degradación de Materiales*, Editorial Síntesis, Madrid, (1997), pp 85–95.
- [53] J. M. Bastidas, J. L. Polo, C. L. Torres, E. Cano, A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function, *Corrosion Science*, 43 (2001) 269–281.
- [54] J. M. Bastidas, M. F. López, A. Gutiérrez, C. L. Torres, Chemical analysis of passive films on type AISI 304 stainless steel using soft X-ray absorption spectroscopy, *Corrosion Science*, 40 (1998) 431–438.

- [55] M. F. López, A. Gutiérrez, C. L. Torres, J. M. Bastidas, Soft X-ray absorption spectroscopy study of electrochemically formed passive layers on AISI 304 and 316L stainless steels, *Journal of Materials Research*, 14 (1999) 763–770.
- [56] N. Mora, E. Cano, J. L. Polo, J. M. Puente, J. M. Bastidas, Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate, *Corrosion Science*, 46 (2004) 563–578.
- [57] E. Almeida, M. R. Costa, N. De Cristofaro, N. Mora, J. M. Bastidas, J. M. Puente, Environmentally friendly coatings for tinplate cans in contact with synthetic food media, *Journal of Coatings Technology Research*, 1 (2004) 103–109.
- [58] R. Catalá, M. Alonso, R. Gavara, E. Almeida, J. M. Bastidas, J. M. Puente, N. De Cristofaro, Titanium-passivated tinplate for canning foods, *Foods Science Technology International*, 11 (2005) 223–227.
- [59] E. Almeida, M. R. Costa, N. De Cristofaro, N. Mora, R. Catalá, J. M. Puente, J. M. Bastidas, Titanium passivated lacquered tinplate cans in contact with foods, *Corrosion Engineering Science and Technology*, 40 (2005) 158–164.
- [60] O. L. Riggs Jr, C. E. Locke, En: *Anodic Protection Theory and Practice in the Prevention of Corrosion*, Plenum Press, Nueva York, (1981), pp 109–125.
- [61] J. A. Gonzalez, Prediction of reinforced concrete structure durability by electrochemical techniques, *Corrosion*, 63 (2007) 811–818.
- [62] J. P. Broomfield, K. Davies, K. Hladky, Permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures, *Materials Performance*, 39 (2000) 66–71.

- [63] K. Bhargava, A. K. Ghosh, Y. Mori, S. Ramanujam, Modeling of time to corrosion-induced cover cracking in reinforced concrete structures, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 2203–2218.
- [64] K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, (1982).
- [65] K. Suda, S. Misra, K. Motohashi, Corrosion products of reinforcing bars embedded in concrete, *Corrosion Science*, 35 (1993) 1543–1549.
- [66] K. K. Aligizaki, M. R. De Rooij, D. D. Macdonald, Analysis of iron oxides accumulating at the interface between aggregates and cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1941–1945.
- [67] O. Poupard, V. L’Hostis, S. Catinaud, I. Petre-Lazar, Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 504–520.
- [68] V. L’Hostis, D. Neff, L. Bellot-Gurlet, P. Dillmann, Characterization of long-term corrosion of rebars embedded in concretes sampled on French historical buildings aged from 50 to 80 years, *Materials and Corrosion*, 60 (2009) 93–98.
- [69] S. Ahmad, Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-a review, *Cement and Concrete Composites*, 25 (2003) 459–471.
- [70] D. Neff, J. Harnisch, M. Beck, V. L’Hostis, J. Goebbels, D. Meinel, Morphology of corrosion products of steel in concrete under macro-cell and self-corrosion conditions, *Materials and Corrosion*, 62 (2011) 861–871.

- [71] V. L'Hostis, E. Amblard, W. Guillot, C. Paris, L. Bellot-Gurlet, Characterization of the steel concrete interface submitted to chloride-induced-corrosion, *Materials and Corrosion*, 64 (2013) 185–194.
- [72] G. S. Duffó, W. Morris, I. Raspini, C. Saragovi, A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, *Corrosion Science*, 46 (2004) 2143–2157.
- [73] W.-J. Chitty, P. Dillmann, V. L'Hostis, C. Lombard, Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete-a study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts, *Corrosion Science*, 47 (2005) 1555–1581.
- [74] G. Trabanelli, C. Monticelli, V. Grassi, A. Frignani, Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1804–1813.
- [75] W. Aperador, R. Mejía de Gutiérrez, D. M. Bastidas, Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2027–2033.
- [76] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, J. S. J. van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 2917–2933.
- [77] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 106 (2007) 180–191.

- [78] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. de la Torre, M. A. G. Aranda, A. Palomo, An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 671–679.
- [79] D. M. Bastidas, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J. A. González, A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1058–1065.
- [80] M. Criado, S. Martínez-Ramírez, S. Fajardo, P. P. Gómez, J. M. Bastidas, Corrosion rate and corrosion product characterization using Raman spectroscopy for Steel embedded in chloride-polluted fly ash mortar, *Materials and Corrosion*, 64 (2013) 372–380.
- [81] UNE 80–225–93 Norma Española. Métodos de ensayo para cementos: Análisis químicos. Deterioro de la reactividad del contenido de sílice (SiO₂), puzolanas y ceniza volante, (1993).
- [82] P. Arjuman, M. R. Silbee, D. M. Roy, Quantitative determination of the crystalline and amorphous phases in low calcium fly ash, *Proc. 10th Int. Congress of Chemical of Cement*, H. Justnes, Editor, (3v 020, 4p), Gothenburg, Sweden, (1997).
- [83] M. Criado, D. M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez, J. M. Bastidas, Corrosion behavior of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortar, *Cement and Concrete Composites*, 33 (2011) 644–652.
- [84] J. Bisquert, Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 4185–4192.

- [85] S. Feliu, J. A. González, J. M. Miranda, V. Feliu, Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete, *Corrosion Science*, 47 (2005) 217–238.
- [86] ASTM C-876 (1999), Standard test method for half cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete, Philadelphia. P.A. USA, American Society for Testing and Materials.
- [87] S. Fajardo, A. Sánchez-Deza, M. Criado, A. La Iglesia, J. M. Bastidas, Corrosion of steel embedded in fly ash mortar using a transmission line model, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 (2014) E3158–E3164.
- [88] I. D. Raistrick, Impedance studies of porous electrodes, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1579–1585.
- [89] T. Ohmori, T. Kimura, H. Masuda, Impedance measurements of a platinum cylindrical porous electrode replicated from anodic porous alumina, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 1286–1288.
- [90] R. F. Feldman, P. J. Sereda, A new model for hydrated Portland cement and its practical implications, *Engineering Journal Construction*, 53 (1970) 53–59.
- [91] J. A. González, J. Miranda, En: *Corrosión en las Estructuras de Hormigón Armado: Fundamentos, Medida, Diagnóstico y Prevención*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Biblioteca de Ciencias No. 30, Madrid, (2007), pp 413–425.
- [92] J. A. González, J. M. Miranda, N. Birbilis, S. Feliu, Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: limitations and advantages, *Corrosion*, 61 (2005) 37–50.

- [93] H. Bensabra, N. Azzouz, Study of rust effect on the corrosion behavior of reinforcement steel using impedance spectroscopy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 4 (2013) 5703–5710.
- [94] S. Hoerlé, F. Mazudier, P. Dillmann, G. Santarini, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles, *Corrosion Science*, 46 (2004) 1431–1465.
- [95] M. Stratmann, J. Müller, The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates, *Corrosion Science*, 36 (1994) 327–359.
- [96] T. E. Graedel, R. P. Frankenthal, Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 2385–2394.
- [97] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature, *Corrosion Science*, 14 (1974) 131–149.
- [98] L. Chung, H. Najm, P. Balaguru, Flexural behavior of concrete slabs with corroded bars, *Cement and Concrete Composites*, 30 (2008) 184–193.
- [99] I. B. Topçu, A. R. Boga, A. Demir, The effect of elevated temperatures on corroded and uncorroded reinforcement embedded in mortar, *Construction and Building Materials*, 24 (2010) 2101–2107.
- [100] J. Avila-Mendoza, J. M. Flores, U. C. Castillo, Effect of superficial oxides on corrosion of steel reinforcement embedded in concrete, *Corrosion*, 50 (1994) 879–885.

- [101] C. Lu, W. Jin, R. Liu, Reinforcement corrosion-induced cover cracking and its time prediction for reinforced concrete structures, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1337–1347.
- [102] Y. Zhao, J. Yu, Y. Wu, W. Jin, Critical thickness of rust layer at inner and out surface cracking of concrete cover in reinforced concrete structures, *Corrosion Science*, 59 (2012) 316–323.
- [103] C. Cao, M. M. S. Cheung, B. Y. N. Chan, Modelling of interaction between corrosion-induced concrete cover crack and steel corrosion rate, *Corrosion Science*, 69 (2013) 97–109.
- [104] P. Zdenek, M. Bažant, Physical model for steel corrosion in concrete sea structures theory, *Journal of the Structural Division ASCE*, 105 (1979) 1137–1153.
- [105] P. Zdenek, M. Bažant, Physical model for steel corrosion in concrete sea structures application, *Journal of the Structural Division ASCE*, 105 (1979) 1155–1166.
- [106] K. C. Clear, Measuring rate of corrosion of steel in field concrete structures, *Transportation Research Record*, 1211 (1992) 28–37.
- [107] C. Q. Li, Reliability based service life prediction of corrosion affected concrete structures, *Journal of Structural Engineering*, 130 (2004) 1570–1577.
- [108] F. Biondini, F. Bontempi, P. G. Malerba, Fuzzy reliability analysis of concrete structures, *Computers and Structures*, 82 (2004) 1033–1052.

- [109] Y. Liu, R. E. Weyers, Modeling the time-to-corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures, *ACI Materials Journal*, 95 (1998) 675–681.
- [110] S. J. Pantazopoulou, K. D. Papoulia, Modelling cover-cracking due to reinforcement corrosion in RC structures, *Journal of Engineering Mechanics ASCE*, 127 (2001) 342–351.
- [111] K. Bhargava, A. K. Ghosh, Y. Mori, S. Ramanujam, Analytical model for time to cover cracking in RC structures due to rebar corrosion, *Nuclear Engineering and Design*, 236 (2006) 1123–1139.
- [112] C. Andrade, C. Alonso, F. J. Molina, Cover cracking as a function of bar corrosion: Part I-Experimental test, *Materials and Structure*, 26 (1993) 453–464.
- [113] F. J. Molina, C. Alonso, C. Andrade, Cover cracking as a function of rebar corrosion. Part 2-Numerical model, *Materials and Structure*, 26 (1993) 532–548.
- [114] J. Sobhani, A. A. Ramezaniapour, Chloride-induced corrosion of RC structures, *Asian Journal of Civil Engineering*, 8 (2007) 531–547.
- [115] R. M. Espinosa, L. Franke, G. Deckelmann, Model for the mechanical stress due to salt crystallization in porous materials, *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1350–1367.
- [116] X. Fu, D. D. L. Chung, Improving the bond strength between steel rebar and concrete by oxidation treatments of the rebar, *Cement and Concrete Research*, 26 (1996) 1499–1503.

- [117] A. J. Al-Tayyib, M. Shamin-Khan, I. M. Allam, A. I. Al-Mana, Corrosion behavior of pre-rusted rebars after placement in concrete, *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 955–960.
- [118] C. M. Hansson, B. Sorensen, The threshold concentration of chloride in concrete for the initiation of reinforcement corrosion, En: *Corrosion Rates of Steel in Concrete*, ASTM STP 1065, N. S. Berke, V. Chaker, D. Whiting (Eds.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, (1990), pp 3–16.
- [119] E. Proverbio, R. Cigna, Influence of rebar surface condition on polarization resistance measurement in concrete structures, *Materials Science Forum*, 192–194 (1995) 877–882.
- [120] J. A. Gonzalez, E. Ramirez, A. Bautista, S. Feliu, The behaviour of pre-rusted steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 6 (1996) 501–511.
- [121] F. Zhang, J. Pan, C. Lin, Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2130–2138.
- [122] P. Novak, R. Mala, L. Joska, Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 589–593.
- [123] M. Maslehuddin, M. M. Al-Zahrani, S. U. Al-Dulaijan, Abdulquddus, S. Rehman, S. N. Ahsan, Effect of steel manufacturing process and atmospheric corrosion on the corrosion-resistance of steel bars in concrete, *Cement and Concrete Composites*, 24 (2002) 151–158.
- [124] A. Sánchez-Deza, D. M. Bastidas, A. La Iglesia, J. M. Bastidas, A simple thermodynamic model on the cracking of concrete due to rust formed after

- casting, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, DOI: 10.1108/ACMM-11-2015-1602.
- [125] C. W. Correns, W. Steinborn, Experiments for measuring and explaining the so-called crystallisation strength, *Zeitschrift für Kristallographie*, 101 (1939) 117–133.
- [126] C. W. Correns, Growth and dissolution of crystals under linear pressure, *Discussion of the Faraday Society*, 5 (1949) 267–271.
- [127] N. Thaulow, S. Sahu, Mechanism of concrete deterioration due to salt crystallization, *Materials Characterization*, 53 (2004) 123–127.
- [128] M. Steiger, Crystal growth in porous materials I: The crystallization pressure of large crystals, *Journal of Crystal Growth*, 282 (2005) 455–469.
- [129] M. Steiger, Crystal growth in porous materials II: Influence of crystal size on the crystallization pressure, *Journal of Crystal Growth*, 282 (2005) 470–481.
- [130] R. M. Garrels, C. L. Christ, En: *Solutions, Minerals, and Equilibria*, Harper and Row, New York, (1965), pp 144–171.
- [131] J. Neugebauer, The diagenetic problem of chalk. The role of pressure solution and pore fluid, *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen*, 143 (1973) 223–245.
- [132] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. I. Churney, R. L. Nuttall, The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11 (Sup 2) (1982) 1–392.

- [133] R. A. Robie, B. S. Hemingway, J. R. Fisher, En: Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascal) Pressure and at Higher Temperatures, Geological Survey Bulletin 1452, Washington, (1979), pp 18–22.
- [134] I. I. Diakonov, Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides; III, Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite (γ -FeOOH) to 500 K, European Journal of Mineralogy, 10 (1998) 31–41.
- [135] A. La Iglesia, V. Gonzalez, V. López-Acevedo, C. Viedma, Salt crystallization in porous construction materials I. Estimation of crystallization pressure, Journal of Crystal Growth, 177 (1997) 111–118.
- [136] V. López-Acevedo, C. Viedma, V. González, A. La Iglesia, Salt crystallization in porous construction materials II. Mass transport and crystallization pressure, Journal of Crystal Growth, 182 (1997) 103–110.
- [137] L. Jin, X. Du, G. Ma, Macroscopic effective moduli and tensile strength of saturated concrete, Cement and Concrete Research, 42 (2012) 1590–1600.
- [138] O. Söhnell, Estimation of electrolyte-crystal-aqueous-solution interfacial tension, Journal of Crystal Growth, 63 (1983) 174–176.
- [139] O. Söhnell, Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data, Journal of Crystal Growth, 57 (1982) 101–108.
- [140] C. Noiriel, F. Renard, M.-L. Doan, J.-P. Gratier, Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rocks, Chemical Geology, 269 (2010) 197–209.
- [141] O. E. GjØrv, O. Vennesland, A. H. S. El-Busaidy, Diffusion of dissolved oxygen through concrete, Materials Performance, 25 (12) (1986) 39–44.

- [142] C. Andrade, C. Alonso, I. Rodriguez-Maribona, M. Garcia, Suitability of the measurement technique of oxygen permeability in order to predict corrosion rates of concrete rebar, Paul Klieger Conference ACI, San Diego, (1989).
- [143] I. Balafas, C. J. Burgoyne, Modeling the structural effects of rust in concrete cover, *Journal of Engineering Mechanics ASCE*, 137 (2011) 175–185.
- [144] I. Balafas, C. J. Burgoyne, Environmental effects on cover cracking due to corrosion, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1429–1440.
- [145] R. J. Flatt, G. W. Scherer, Thermodynamics crystallization stresses in DEF, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 325–336.
- [146] S. Chatterji, Aspects of generation of destructive crystal growth pressure, *Journal of Crystal Growth*, 277 (2005) 566–577.
- [147] J. A. Gonzalez, J. M. Miranda, E. Otero, S. Feliu, Effect of electrochemically reactive rust layers on the corrosion of steel in a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution, *Corrosion Science*, 49 (2007) 436–448.
- [148] D. M. Bastidas, M. Criado, V. M. La Iglesia, S. Fajardo, A. La Iglesia, J. M. Bastidas, Comparative study of three sodium phosphates as corrosion inhibitors for steel reinforcements, *Cement and Concrete Composites*, 43 (2013) 31–38.
- [149] H. Antony, L. Legrand, L. Marechal, S. Perrin, P. Dillmann, A. Chausse, Study of lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ electrochemical reduction in neutral and slightly alkaline solutions at 25 °, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 745–753.
- [150] U. R. Evans, Electrochemical mechanism of atmospheric rusting, *Nature*, 206 (1965) 980–982.

- [151] C. L. Page, K. W. J. Treadway, Aspects of electrochemistry of steel in concrete, *Nature*, 297 (1982) 109–115.
- [152] S. Nasrazadani, A. Raman, Formation and transformation of magnetite (Fe_3O_4) on steel surfaces under continuous and cyclic water fog testing, *Corrosion*, 49 (1993) 294–300.
- [153] A. Cobo, M. N. González, E. Otero, J. A. González, Consideraciones sobre la repasivación de las estructuras corroídas de hormigón armado, *Revista de Metalurgia Madrid*, 36 (2000) 170–178.
- [154] M. Pourbaix, En: *Lectures on Electrochemical Corrosion*, R. W. Staehle (Ed.), Plenum Press-Cebelcorr, Bruselas, (1973).
- [155] C. Jaegermann, Effect of water-cement ratio and curing on chloride penetration into concrete exposed to Mediterranean sea climate, *ACI Materials Journal*, 87 (1990) 333–339.
- [156] H. S. E. Rasheeduzzafar, S. S. Al-Saadoun, Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 20 (1990) 723–738.
- [157] P. S. Mangat, K. Gurusamy, Chloride diffusion in steel fiber reinforced marine concrete, *Cement and Concrete Research*, 17 (1987) 385–396.
- [158] C. L. Page, N. R. Short, A. El-Tarras, Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 11 (1981) 395–406.
- [159] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. Poder, En: *Corrosion of Steel in Concrete-Prevention, Diagnosis, Repair*, Wiley-VCH, Weinheim, (2004), pp 79-92.

- [160] E. P. Nielsen, M. R. Geiker, Chloride diffusion in partially saturated cementitious material, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 133–138.
- [161] C. K. Y. Leung, Modeling of concrete cracking induced by steel expansion, *Journal of Materials and Civil Engineering*, 13 (2001) 169–175.
- [162] A. A. Torres-Acosta, M. Martínez-Madrid, Residual life of corroding reinforced concrete structures in marine environment, *Journal of Materials and Civil Engineering*, 15 (2003) 344–353.
- [163] T. Vidal, A. Castel, R. François, Analyzing crack width to predict corrosion in reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 165–174.
- [164] A. Bažant, Physical model for steel corrosion in concrete sea structures application, *ACI Structural Journal*, 105 (ST6) (1979) 1155–1166.
- [165] T. Liu, R. W. Weyers, Modeling the dynamic corrosion process in chloride contaminated concrete structures, *Cement and Concrete Research*, 28 (1998) 365–379.
- [166] B. Martín-Pérez, Service Life Modelling of RC Highway Structures Exposed to Chlorides, Ph. D. Thesis, Universidad de Toronto, Toronto, (1999).
- [167] J. W. Hutchinson, Z. Suo, Mixed mode cracking in layered materials, En: *Advances in Applied Mechanics*, Vol. 29, J. W. Hutchinson, T. Y. Wu, Editores, Academic Press, San Diego, CA, (1992), pp 63–91.
- [168] R. Tepfers, Cracking of concrete cover along anchored deformed reinforcing bars, *Magazine of Concrete Research*, 31 (1979) 3–12.
- [169] B. Martín-Pérez, H. Zibara, R. D. Hooton, M. D. Thomas, A study of the effect of chloride binding on service life predictions, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1215–1223.

- [170] P. Konopka, En: Structural Properties of Rust. 4th-Year Undergraduate Project, Universidad de Cambridge, Cambridge, UK, (2005).
- [171] S. Timoshenko, J. N. Goodier, En: Teoría de la Elasticidad, Ediciones Urmo, Bilbao, (1972), pp 19–26.
- [172] X. H. Wang, X. L. Liu, Modelling effects of corrosion on cover cracking and bond in reinforced concrete, Magazine of Concrete Research, 56 (2004) 191–199.
- [173] P. M. M. Achintha, C. J. Burgoyne, Fracture mechanics of plate debonding, Journal of Composites Construction, 12 (2008) 396–404.
- [174] M. García-Heras, M. A. Villegas, E. Cano, F. Cortés-Pizarro, J. M. Bastidas, A conservation assessment on metallic elements from Spanish Medieval stained glass windows, Journal of Cultural Heritage, 5 (2004) 311–317.
- [175] M. Morcillo, J. M. González-Calbet, J. A. Jiménez, I. Díaz, J. Alcantara, B. Chico, A. Mazario-Fernández, A. Gómez-Herrero, I. Llorente, D. de la Fuente, Environmental conditions for akaganeite formation in marine atmosphere mild steel corrosion products and its characterization, Corrosion, 71 (2015) 872–886.
- [176] A. Sánchez-Deza, D. M. Bastidas, A. La Iglesia, E. M. Mora, J. M. Bastidas, Prediction of service life of reinforced concrete in marine environments base on long-term steel corrosion and rust expansion stress, Construction and Building Materials, (Sometido para publicar).