
Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento

María José Sánchez de Rojas Noguera

Tesis de Doctorado

Escuela Politécnica

Directores: Dr. D. Miguel Ángel Climent Llorca
Dr. D. Pedro Garcés Terradillos

2004



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento.

TESIS DOCTORAL

MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ DE ROJAS NOGUERA

DIRECTORES DE TESIS: MIGUEL ÁNGEL CLIMENT LLORCA Y PEDRO
GARCÉS TERRADILLOS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE LA CONSTRUCCIÓN DE LA
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ALICANTE



ALICANTE, 2004

UNIVERSIDAD DE ALICANTE



Extracción electroquímica de cloruros
del hormigón armado: Estudio de
diferentes variables que influyen en la
eficiencia del tratamiento.

TESIS DOCTORAL

M^a José Sánchez de Rojas Noguera

ALICANTE, 2004

*A Antonio y a mis hijos, Antonio, Luis y Pablo,
por el tiempo que no les he dedicado durante
la realización de este trabajo.*

A mi madre, por su bondad y generosidad.

*A mis hermanos, a los que siempre he sentido
a mi lado.*

A la memoria de mi padre y de Josema.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 HORMIGÓN	3
1.1.1 Composición del cemento Pórtland	4
1.1.1.1 Materias primas	4
1.1.1.2 Componentes del clinker Pórtland	5
1.1.2 Hidratación del cemento Pórtland	7
1.1.3 Tipos de cementos	8
1.1.4 Composición de la disolución interna de los poros del hormigón	9
1.1.5 Durabilidad de las estructuras de hormigón armado	10
1.1.5.1 Ataques por agentes químicos	11
1.1.5.2 Ataques por agentes físicos	13
1.1.5.3 Ataques por agentes biológicos	13
1.2 CORROSIÓN DE ARMADURAS	14
1.2.1 Fundamentos sobre corrosión de armaduras	14
1.2.2 Causas de la corrosión de las armaduras	17
1.2.3 Tipos de corrosión.	19
1.2.4 Factores desencadenantes de la corrosión de armaduras en contacto con hormigón.	21
1.2.4.1 Corrosión inducida por cloruros.	21
1.2.4.2 Carbonatación del hormigón.	23
1.2.4.3 Combinación de carbonatación más iones cloruro.	25
1.2.4.4 Influencia de las fisuras.	26
1.2.5 Factores acelerantes de la corrosión.	26
1.2.6 Efectos derivados de la corrosión	28
1.2.7 Predicción de la vida útil de una estructura.	29
1.2.8 Vida residual de una estructura de hormigón armado.	30
1.3 INTERVENCIÓN EN ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO AFECTADAS POR CORROSIÓN DE SUS ARMADURAS.	31
1.3.1 Eliminación del hormigón dañado por métodos tradicionales.	31
1.3.2 Métodos de reparación del hormigón dañado no tradicionales.	32

1.4	EXTRACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLORUROS	34
1.4.1	Antecedentes más notorios sobre el fundamento y aplicación del método	34
1.4.2	Fundamento	35
1.4.3	Factores que pueden condicionar la técnica de EEC	37
1.4.3.1	El campo eléctrico	37
1.4.3.2	Espesor de recubrimiento	37
1.4.3.3	Transporte iónico en soluciones acuosas	38
1.4.3.4	Transporte de iones en el hormigón	39
1.4.4	Eficiencia de la EEC	39
1.4.4.1	Estrategias para determinar experimentalmente la eficiencia de la EEC	39
1.4.4.2	Modelos matemáticos para predecir la eficiencia de la EEC	40
1.4.5	Comportamiento a largo plazo.	43
1.4.6	Aspectos prácticos de la aplicación de la EEC.	44
1.4.7	Efectos colaterales de la EEC	46
1.4.7.1	Reacción ácido silíceo-álcali	47
1.4.7.2	Reducción de la adherencia entre el acero y el hormigón	47
1.4.7.3	La fragilización del acero por absorción de hidrógeno.	48
1.5	MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS UTILIZADOS PARA EL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN	49
1.5.1	Medida del potencial de corrosión	49
1.5.2	Medida de resistividad	49
1.5.3	Medida de la velocidad de corrosión a través de la Resistencia de polarización	50
2.	OBJETIVOS	53
3.	MÉTODO EXPERIMENTAL	57
3.1	PREPARACIÓN DE LOS ELEMENTOS ESTRUCTURALES	59

3.1.1	Preparación de los bloques, probetas y columnas de hormigón	59
3.1.1.1	Materiales utilizados	59
3.1.1.2	Dosificación	60
3.1.1.2.1	Hormigón tipo B	60
3.1.1.2.2	Hormigón tipo M	61
3.1.2	Preparación de los morteros estudiados	62
3.1.2.1	Tipos de cementos	62
3.1.2.2	Árido	68
3.1.2.3	Dosificación	68
3.1.3	Propiedades	69
3.1.3.1	Resistencia a compresión	69
3.1.3.2	Determinación de densidades, porosidad y grado de saturación	70
3.2	MÉTODOS DE DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN HORMIGÓN	72
3.2.1	Determinación de contenidos de cloruros totales y libres	72
3.2.1.1	Reactivos y material de laboratorio	73
3.2.1.2	Métodos de disolución de cloruros totales	74
3.2.1.3	Métodos de disolución de cloruros libres	75
3.2.1.4	Valoraciones potenciométricas: Método de Gran	76
3.2.1.4.1	Descripción del método	76
3.2.1.4.2	Procedimiento operativo	79
3.2.1.4.3	Tratamiento matemático de los datos: Método de linearización de Gran	81
3.2.2	Expresión matemática de la capacidad de fijación de cloruros por parte del hormigón	83
3.3	CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLORUROS	85
3.4	CÁLCULO DE LAS CANTIDADES DE CLORURO EXTRAÍDAS	90
3.5	TECNICAS EXPERIMENTALES DE DETERMINACIÓN DE I _{corr} , E _{corr} Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA. GECOR 6	92

3.6	PROGRAMACIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	94
3.6.1	Estudio 1: Influencia de la posición del punto de toma de muestras respecto a la posición de las armaduras sobre la EEC	94
3.6.2	Estudio 2: Influencia de la densidad de corriente aplicada en la eficiencia de la técnica de EEC	97
3.6.3	Estudio 3: Influencia de las paradas realizadas durante el tratamiento en la eficiencia de la EEC	103
3.6.4	Estudio 4: Influencia de la disposición geométrica de las armaduras en la eficiencia de la EEC	107
3.6.5	Estudio 5: Influencia del tipo de disposición anódica en la eficiencia de la EEC	113
3.6.6	Estudio 6: Influencia de la carbonatación sobre la EEC	122
3.6.7	Estudio 7: Influencia del proceso de extracción electroquímica de cloruros sobre la capacidad de combinación de cloruros para distintos morteros de cemento	123
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	127
4.1	ESTUDIO 1: Influencia de la posición del punto de toma de muestras respecto a la posición de las armaduras sobre EEC	129
4.1.1	Notación utilizada para el bloque A	129
4.1.2	Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque A, con testigos tomados cerca y lejos del cruce de las armaduras.	129
4.1.3	Valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos para el bloque A	132
4.2	ESTUDIO 2: Influencia de la densidad de corriente aplicada en la eficiencia de la EEC	133
4.2.1	Resultados y discusión para los bloques B, C y D fabricados con hormigón tipo M	133
4.2.1.1	Notación utilizada para el bloque B ($5A/m^2$)	133
4.2.1.2	Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque B	134
4.2.1.3	Notación utilizada para el bloque C ($2A/m^2$)	135
4.2.1.4	Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque C	135

4.2.1.5 Notación utilizada para el bloque D ($1A/m^2$)	136
4.2.1.6 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque D	136
4.2.1.7 Valores de E_{corr} e I_{corr} para los bloques B, C y D	140
4.2.2 Resultados y discusión para los bloques P1HB y P2HB, fabricados con hormigón tipo B	142
4.2.2.1 Notación utilizada para el bloque P1HB ($5A/m^2$)	142
4.2.2.2 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P1HB	142
4.2.2.3 Notación utilizada para el bloque P2HB ($2A/m^2$)	143
4.2.2.4 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P2HB	143
4.2.2.5 Valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos para los bloques P1HB y P2HB	145
4.3 ESTUDIO 3: Influencia de las paradas realizadas durante el tratamiento en la eficiencia de la EEC	146
4.3.1 Resultados y discusión para los bloques C (sin paradas) y E (con paradas durante el tratamiento), fabricados con hormigón tipo M	147
4.3.1.1 Notación utilizada para el bloque E	147
4.3.1.2 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque E	147
4.3.1.3 Valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos para los bloques C y E	150
4.3.2 Resultados y discusión para los bloques P3HB (sin paradas) y P2HB (con paradas) fabricados con hormigón tipo B	151
4.3.2.1 Notación utilizada para el bloque P3HB	151
4.3.2.2 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P3HB	152
4.3.2.3 Valores de E_{corr} e I_{corr} para los bloques P2HB y P3HB	153

4.3.3 Resultados y discusión para los bloques P2HB (con paradas) y P2HM (con paradas) fabricados con hormigón tipo B y M respectivamente	154
4.3.3.1 Notación utilizada para el bloque P2HM	155
4.3.3.2 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P2HM	155
4.3.3.3 Valores de Ecorr e Icorr obtenidos para los bloques P2HB y P2HM	157
4.4 ESTUDIO 4: Influencia de la disposición geométrica de las armaduras en la eficiencia de la EEC	158
4.4.1 Notación de los bloques pilar, pilar de doble barra, losa, zapata y viga	158
4.4.2 Perfiles de la concentración de cloruros para el pilar	161
4.4.3 Perfiles de concentración de cloruros para el pilar de doble barra	161
4.4.4 Perfiles de concentración de cloruros para la losa	162
4.4.5 Perfiles de concentración de cloruros para la zapata	162
4.4.6 Perfiles de concentración de cloruros para la viga	163
4.4.7 Valores de Ecorr e Icorr obtenidos para los bloques	166
4.4.8 Discusión de los resultados	167
4.5 ESTUDIO 5: Influencia del tipo de disposición anódica en la eficiencia de la EEC	169
4.5.1 Notación utilizada para las columnas y probetas cilíndricas	170
4.5.2 Perfiles de la concentración de cloruros para la columna 1	170
4.5.3 Perfiles de concentración de cloruros para las columnas 2 y 3	172
4.5.4 Perfiles de la concentración de cloruros para la columna cuadrada	173
4.5.5 Valores de Ecorr, Icorr y resistividad para la columna 2	174
4.5.6 Variación de la fuerza electromotriz necesaria para la EEC en las columnas	176
4.5.7 Perfiles de la concentración de cloruros para las probetas cilíndricas	178
4.5.8 Discusión de los resultados	181
4.5.9 Curvas de tensión-deformación de un acero sometido a EEC para evaluar el riesgo de fragilización por hidrógeno	184
4.6 ESTUDIO 6: Influencia de la carbonatación en la eficiencia de la EEC	186
4.6.1 Perfiles de la concentración de cloruros para la probeta 8 carbonatada	186

4.6.2	Análisis de porosimetría de mercurio para probetas carbonatadas y sin carbonatar sometidas a EEC	187
4.6.3	Análisis de Microscopía Electrónica para probetas carbonatadas y sin carbonatar sometidas a EEC	189
4.6.4	Influencia de la carbonatación sobre la eficiencia de la EEC	191
4.7	ESTUDIO 7: Influencia del proceso de extracción electroquímica de cloruros sobre la capacidad de combinación de cloruros para distintos morteros de cemento	192
4.7.1	Notación utilizada para las probetas según el tipo de cemento utilizado en su fabricación	192
4.7.2	Perfiles de concentración de cloruros	193
4.7.3	Isotermas para las probetas de mortero con y sin tratamiento de EEC	202
4.7.4	Discusión de los resultados	205
4.8	DISCUSIÓN DE DATOS ELECTROQUÍMICOS SOBRE EL ESTADO DE CORROSIÓN DE LAS ARMADURAS TRAS LA APLICACIÓN DE LA EEC	210
4.8.1	Casos de bloques en atmósfera de laboratorio	211
4.8.2	Casos de bloques guardados en cámara de humedad	216
5.	CONCLUSIONES	221
6.	BIBLIOGRAFÍA	227
7.	ANEXOS	239

1. Introducción

El gran desarrollo de la construcción en los últimos 50 años se ha basado principalmente en la utilización del hormigón armado y pretensado, el cual debido a sus propiedades de durabilidad y rentabilidad se ha convertido en el principal protagonista del sector, siendo utilizado tanto para edificaciones como para obra pública. La combinación del hormigón y acero ofrece magníficas prestaciones en cuanto a resistencias mecánicas

Hasta hace algunos años se consideraba que un hormigón armado bien ejecutado tenía una duración prácticamente ilimitada. Ahora bien, tanto la experiencia como las investigaciones llevadas a cabo indican que diferentes agresiones de tipo físico, químico o mecánico causan el deterioro del mismo y dan lugar a que aparezca todo tipo de patologías asociadas.

El principal problema del hormigón armado es la corrosión de las armaduras embebidas en él, influyendo negativamente en la durabilidad de las construcciones y siendo causa de costosas reparaciones para mantener la funcionalidad y seguridad de las estructuras. Las armaduras embebidas en el hormigón están protegidas por una capa protectora de óxidos que las recubre permanentemente, manteniéndolas inalteradas por tiempo indefinido. La corrosión se inicia cuando penetran en el hormigón agentes contaminantes que rompen esta capa protectora. El desencadenamiento de la corrosión puede ser bien la carbonatación del hormigón o bien la penetración de cloruros procedentes de las sales de deshielo o del rocío marino que tienden a destruir la capa pasivante (*Andrade, 1989*).

Para que se produzca la despasivación del acero es preciso que las concentraciones de cloruros en las inmediaciones de las barras de acero superen unos valores mínimos. Por ello para poder evaluar la duración del período de iniciación de la corrosión por cloruros (*Tuutti, 1982*) es preciso conocer los mecanismos y la velocidad de ingreso de Cl^- en el hormigón expuesto a medios salinos. Por otra parte se sabe que una parte de los Cl^- que penetran en la estructura del hormigón son fijados por los compuestos sólidos hidratados del mismo. Por ejemplo, el aluminato tricálcico puede formar el monocloroaluminato cálcico hidratado o “sal de Friedel” ($\text{C}_3\text{AH}_6 \cdot \text{CaCl}_2$), entre otros compuestos. Por ello solamente los cloruros libres en la red de poros del hormigón (no combinados) son relevantes desde el punto de vista de la corrosión de armaduras.

La corrosión se podría evitar dejando un gran recubrimiento del acero o utilizando hormigones con una relación agua/ cemento baja, así la profundidad de penetración de cloruro sería también baja. Sin embargo, la corrosión ocurre con frecuencia puesto que este recubrimiento suele ser insuficiente y la mayoría de veces se utilizan hormigones muy porosos.

En la actualidad, muchas estructuras de hormigón armado con apenas 10 o 20 años de servicio tienen que ser reparadas debido a la corrosión, dando lugar a grandes pérdidas económicas. Por ello, se trata de un tema de máxima actualidad como lo demuestra el que cada día sea mayor el número de tratamientos de reparación y prevención que se están realizando.

Para reparar los daños producidos es necesario determinar las causas que han provocado la corrosión y eliminarlas, o reducirlas, para que no se vuelva a corroer el acero.

Las reparaciones tradicionales consisten en eliminar el hormigón contaminado por cloruros, limpiar el refuerzo de la zona contaminada y posterior reposición del hormigón eliminado. Pero esta técnica tiene muchos inconvenientes como realización de trabajos muy laboriosos, ruido, suciedad, y un costo en reparaciones muy alto.

Una solución alternativa, si el hormigón está contaminado, pero la corrosión no se encuentra muy avanzada, es la técnica de extracción electroquímica de cloruros. Con esta técnica no es necesario sustituir el hormigón dañado, y una vez extraída una cantidad suficiente de cloruros se restablecería la protección de las armaduras.

1.1. Hormigón

El hormigón es un material de construcción que se obtiene de la mezcla de agua, cemento, arena y grava. De la distinta mezcla de estas materias primas se obtienen también otros materiales de construcción afines:

Pasta de cemento: Proviene de la mezcla de agua y cemento.

Mortero: Proviene de la mezcla de agua, cemento y arena.

Hormigón: Proviene de la mezcla de agua, cemento, arena y grava.

A estos materiales, en el momento de su amasado, se les puede añadir otros productos para mejorar algunas características determinadas.

El que al hormigón se le considere hoy como el rey universal de los materiales de construcción se debe a sus indiscutibles ventajas (*Fernández Cánovas, 1993*):

1. Es un material que permite conseguir piezas de cualquier forma, debido al carácter plástico que posee en estado fresco.
2. Posee elevada resistencia mecánica a la compresión y, aunque posea menor resistencia a la tracción, permite aumentarla embebiendo acero en su interior.
3. Proporciona piezas de gran monolitismo, prescindiendo de juntas o uniones, que suelen ser zonas débiles. Desde este punto de vista es mejor que las construcciones pétreas, de ladrillo o de acero laminado.
4. Está formado por materiales abundantes y baratos.

Pero no todo son ventajas en el hormigón, pues a este material se le pueden poner serios inconvenientes:

5. Es un material pesado con una relación peso/resistencia elevada.

6. Presenta anisotropía (por ejemplo, en su resistencia mecánica).
7. Es sensible a determinados agentes agresivos, tanto de tipo físico como químico.

1.1.1. Composición del cemento Portland

1.1.1.1. Materias Primas

El cemento Portland está formado básicamente por la molienda conjunta del producto resultante de la cocción, hasta sinterización, de una mezcla de caliza y arcilla, que recibe el nombre de clinker y de un material empleado como regulador de fraguado que, generalmente, es yeso dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fernández Cánovas, 1993). La fabricación del cemento Portland se esquematiza en la figura 1.1. El clinker, componente básico del cemento, está formado por una mezcla de silicatos, aluminato y ferrito aluminato de cal, esto hace que en la composición de las materias primas que van a formar el crudo, es decir, el material que se cuece en el horno, han de estar los óxidos de silicio, aluminio, hierro y calcio en proporciones muy concretas. Acompañando a estos óxidos aparecen en las materias primas otros que no son tan deseables a pesar de estar en menores proporciones. Son los de magnesio, sodio, potasio y otros. Estos óxidos suelen designarse y representarse de forma abreviada de acuerdo a las indicaciones de la tabla 1.1.

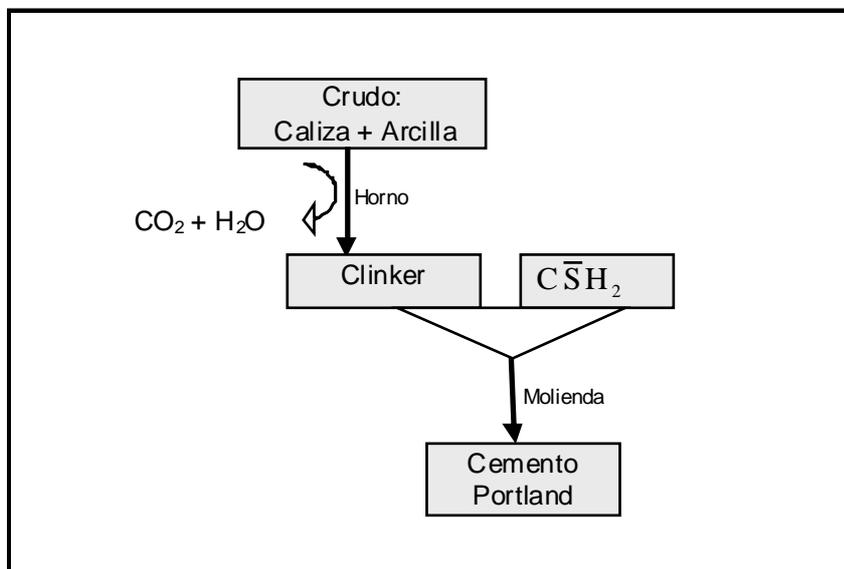


Figura 1.1. Fabricación del cemento Portland.

Los límites aproximados entre los que oscila la composición en óxidos de un cemento Portland son los que figuran en la tabla 1.2. Los cuatro primeros óxidos dan lugar a los componentes activos o principales del cemento Portland mientras que los restantes se consideran como componentes secundarios o no deseables.

Nombre	Óxido	P.M. (g/mol)	Abreviatura
Cal	CaO	56	C
Sílice	SiO ₂	60	S
Alúmina	Al ₂ O ₃	102	A
Óxido férrico	Fe ₂ O ₃	160	F
Agua	H ₂ O	18	H
Trióxido de azufre*	SO ₃	80	\bar{S}
Dióxido de carbono**	CO ₂	44	\bar{C}
Magnesia	MgO	40	M
Óxido de sodio	Na ₂ O	62	N
Óxido de potasio	K ₂ O	94	K

*Nunca se encuentra como tal, sino combinado como por ejemplo en el yeso añadido como regulador de fraguado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$

**Nunca se encuentra como tal, sino combinado como por ejemplo en el carbonato cálcico formado tras la carbonatación del cemento $\text{CaCO}_3 = \text{C}\bar{\text{C}}$.

Tabla 1.1. Nomenclatura abreviada de los óxidos que componen el cemento Pórtland.

1.1.1.2. Componentes del clinker Portland

Los componentes minerales principales o activos del clinker son (*Fernández Cánovas, 1993*) los que aparecen representados en la tabla 1.3. Estos están formados por la composición de dos o más óxidos principales y forman cristales mixtos en los que entran compuestos de otras fases en cantidades reducidas. Los componentes principales se encuentran en el clinker en estado cristalino aunque no en su totalidad pues de un 2 a un 12% de ellos se encuentra en fase amorfa.

De los cuatro componentes principales del clinker, los silicatos suman del 60 al 80% de ellos y son los responsables de las resistencias mecánicas del cemento. Estos componentes son:

Silicato tricálcico (C₃S) o alita: Este componente se puede considerar como el principal o decisivo del clinker, confiriendo altas resistencias iniciales al hormigón.

Silicato bicálcico (C₂S) o belita: Este componente, que es metaestable, da pocas resistencias en los primeros días pero luego las va desarrollando progresivamente hasta alcanzar al silicato tricálcico. Durante el enfriamiento parte del silicato se transforma en la forma metaestable $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y si el enfriamiento es lento esta variedad se transforma en la estable $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ que es hidráulicamente inactiva.

Óxido	Contenido (% en peso)
C	60-67
S	17-25
A	3-8
F	0.5-6
M	0.1-4
N+K	0.4-1.3
S	0.1-2.5
TiO ₂	0-0.5
Mn ₂ O ₃	0-0.3

Tabla 1.2. Composición en óxidos del cemento Portland.

Nombre	Composición	P.M. (g/mol)	Calor de hidratación (cal/g)	Fórmula abreviada	Nombre del mineral
Silicato tricálcico	3CaO·SiO ₂	228	120	C ₃ S	Alita
Silicato bicálcico	2CaO·SiO ₂	172	60	C ₂ S	Belita
Aluminato tricálcico	3CaO·Al ₂ O ₃	270	207	C ₃ A	Felita
Ferrito aluminato tetracálcico	4CaO Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	486	100	C ₄ AF	Celita

Tabla 1.3. Principales componentes minerales del cemento Portland.

Aluminato tricálcico (C₃A) o felita: Este componente por sí solo contribuye muy poco a la resistencia del cemento pero, en presencia de los silicatos, desarrolla unas resistencias iniciales buenas. Su hidratación es rapidísima al tomar contacto con el agua. Para retrasar su actividad se utiliza el yeso que actúa como regulador de fraguado. Hay que tener también presente que los clinkeres que poseen un contenido alto de aluminato tricálcico dan lugar a pastas, morteros y hormigones muy sensibles al ataque por sulfatos y otros agresivos. No obstante, este componente tiene la capacidad de fijar al cloruro, reduciendo el riesgo de corrosión de las armaduras.

Ferrito aluminato tetracálcico (C₄AF) o celita: Apenas tiene importancia en la resistencia del cemento. El óxido de hierro tiene la finalidad de actuar como fundente durante la cocción del crudo.

La composición en componentes principales de un cemento se puede estimar a partir de su composición en óxidos. Es lo que se conoce como composición potencial de Bogue.

Los otros componentes que forman parte del clinker se consideran como secundarios. Aunque entran en reducidas proporciones en la composición del clinker no por eso dejan de tener importancia debido a los efectos negativos a que pueden dar lugar. Estos componentes secundarios son fundamentalmente:

Cal libre (CaO) y óxido de magnesio (MgO): Su hidratación es expansiva pudiendo dar lugar a fisuras superficiales en el hormigón e incluso al debilitamiento y destrucción del mismo.

Álcalis (K₂O y Na₂O): Pueden presentar varios problemas. Destacamos la reacción expansiva que pueden tener con determinados áridos silíceos (reacción árido-álcali, véase apartado 1.1.5.1).

1.1.2. Hidratación del cemento Portland

Cuando se mezcla el cemento Portland con agua, los silicatos y aluminatos se hidratan dando lugar a una masa rígida y dura conocida con el nombre de cemento endurecido (*Fernández Cánovas, 1993*). A este proceso se le conoce como *fraguado*.

Se puede considerar la hidratación del cemento como un proceso en el cual se produce una disolución con reacción de sus componentes con el agua, seguida de una difusión y precipitación de los componentes hidratados. La hidratación continúa produciéndose después del fraguado. De ahí la importancia de mantener un ambiente de elevada humedad después del fraguado. A este tratamiento se le llama *curado*. Durante el curado va aumentando progresivamente la resistencia mecánica del hormigón al ir precipitando sus componentes hidratados.

La hidratación separada de cada componente del cemento ocurre de la siguiente forma:

Silicato tricálcico: Reacciona rápidamente con el agua produciéndose *silicatos cálcicos hidratados* C₃S₂H₃ y *portlandita* CH:

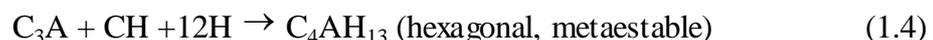


Estos silicatos cálcicos hidratados tienen carácter coloidal y se les conoce también como *gel CSH*. Tiene la capacidad de adsorber cloruro, reduciendo el riesgo de corrosión de las armaduras del hormigón.

Silicato bicálcico: Reacciona más lentamente según:



Aluminato tricálcico: Forma aluminatos cálcicos cristalinos, algunos son estables (los que cristalizan en el sistema cúbico) y otros metaestables (hexagonales):



Una relación agua/cemento elevada favorece la formación de aluminatos hexagonales y un valor bajo la formación de los cúbicos. Los aluminatos hexagonales pueden experimentar a largo plazo una conversión en la que se transforman en cúbicos y liberan agua:



Los aluminatos cúbicos son menos voluminosos que los hexagonales debido a la pérdida de agua. Esto hace que esta conversión venga acompañada de una disminución del volumen ocupado por los sólidos en el hormigón y por tanto una pérdida de compacidad, aumento de la porosidad y disminución de las resistencias mecánicas. En el hormigón de cemento aluminoso se puede producir también una conversión similar que es la causa principal del proceso de deterioro conocido como *aluminosis*.

La reacción del C_3A con el agua es muy rápida, dando lugar a un endurecimiento rápido de la pasta conocido como *fraguado relámpago* (Fernández Cánovas, 1993). Para evitarlo y hacer la mezcla trabajable se añade al clinker un regulador de fraguado que normalmente es yeso dihidrato ($C\bar{S}H_2$). El yeso y el aluminato reaccionan para formar sulfoaluminato cálcico hidratado insoluble, también conocido como *ettringita o sal de Candlot*, que bloquea superficialmente las partículas de C_3A impidiendo su hidratación a una velocidad excesiva:



El C_3A contribuye poco a la resistencia mecánica del hormigón y es, además, indeseable por ser atacado por los sulfatos de forma expansiva. Sin embargo, es necesario ya que los óxidos de aluminio actúan como fundente en la cocción del crudo.

Ferrito aluminato tetracálcico: Produce aluminatos cálcicos y ferritos cálcicos:



Óxidos de calcio y magnesio libres: La formación de sus productos hidratados da lugar a un aumento de volumen:



1.1.3. Tipos de cementos

Además del cemento Portland descrito en los apartados anteriores existen otros tipos de cementos (Fernández Cánovas, 1993). Todos ellos, excepto el cemento de aluminato de calcio, consisten en modificaciones del cemento Portland para proporcionarle determinadas características. Estos cementos son:

Cementos puzolánicos: Proviene de la mezcla de clinker de cemento Portland y puzolanas, que son materias de naturaleza silíceas o aluminosas, naturales o artificiales, que mejoran la resistencia química frente a determinados agresivos.

Cementos siderúrgicos: Proviene de la mezcla de clinker de cemento Portland y escorias de alto horno. Tienen características especiales que los hacen adecuados en determinadas aplicaciones.

Cemento blanco: Consiste en cemento Portland con bajo contenido en óxido férrico. Este es el responsable de la coloración del cemento, por lo que con su ausencia se consiguen cementos de color blanco. La preparación de estos cementos requiere mayor temperatura durante la cocción, ya que el óxido férrico actúa como fundente. La utilidad de estos cementos es de tipo estético, pudiéndose colorear con distintos aditivos.

Cementos de bajo calor de hidratación: Son cementos Portland con bajos contenidos en C_3S y C_3A . Esto les confiere un menor calor de hidratación (véase la tabla 1.3). La utilización de estos cementos es importante cuando se trabaja con grandes cantidades de hormigón (construcción de presas, etc.).

Cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar: Son cementos Portland con bajo contenido en C_3A y C_4AF , para evitar los efectos perniciosos de los sulfatos (véase apartado 1.1.5.1.).

Cemento de aluminato de calcio: Este tipo de cemento forma un conglomerante totalmente diferente al Portland, no sólo por la naturaleza de las materias primas y el proceso de fabricación, sino, también, por sus características entre las que cabe destacar sus altas resistencias iniciales, su carácter refractario y el ser más expansivo que los cementos Portland. Se obtiene de la cocción de bauxita y caliza.

Cementos sin retracción: Son aquellos que, una vez mezclados con el agua, forman una pasta que después de fraguar aumenta de volumen de tal forma que compensa la retracción e incluso, llega a crear una expansión que genera compresiones en el hormigón. Estos cementos están basados en la formación controlada de ettringita.

1.1.4. Composición de la disolución interna de los poros del hormigón

En el amasado del hormigón es necesario añadir una cantidad de agua superior a la necesaria para formar los cristales hidratados de los aluminatos y silicatos del cemento. Este exceso de agua se añade para obtener una pasta plástica y trabajable. Tras el fraguado, el agua sobrante queda atrapada en el interior de la masa, formando una red de poros y capilares (*Andrade, 1998*). Las burbujas de aire ocluido también participan en la formación de esta red de poros, cuyos tamaños varían desde pocos nanómetros (microporos) a micrómetros (capilares) o incluso milímetros (grandes poros o poros de aire). Estos poros pueden estar interconectados entre sí (porosidad abierta) o no (poros cerrados).

Las complejas reacciones que tienen lugar durante la hidratación del cemento, en la que se forman nuevas fases sólidas como especies solubles, dan lugar a una compleja

disolución acuosa encerrada en la red de poros. El conocimiento de la composición de esta disolución es fundamental para la comprensión de los procesos químicos que se dan en el hormigón. Desgraciadamente la determinación experimental de esta composición tropieza con el problema de la accesibilidad de la disolución.

La mejor técnica disponible hoy en día para analizar dicha disolución es la conocida como *pore solution expression o pore pressing* (Longuet, 1973. Haque, 1995). Esta se basa en la aplicación, mediante una prensa hidráulica, de enormes presiones (300-500 MPa) a la muestra de hormigón. Se produce en primer lugar la rotura de la muestra, seguida de la consolidación de los fragmentos y, por último, la exudación de la disolución contenida en la red de poros del hormigón. Esta es recogida y analizada mediante los métodos convenientes.

El análisis de esta disolución (Longuet, 1973, Byfors, 1986; Tritthart, 1989; 1992, Page, 1991) muestra, si bien no existe un claro acuerdo entre los distintos autores (Diamond, 1986, Atkins, 1996), que está formada principalmente por hidróxidos alcalinos (KOH sobre todo y en menor cantidad NaOH). Existen también otras especies en menor concentración: SO_4^{2-} , Ca^{2+} , AlO_2^- , (Longuet, 1973, Barneyback, 1981).

La concentración de ion hidróxido encontrada en pastas de cemento Portland es alta, variando desde 0.1 M a 0.7 M (Longuet, 1973; Barneyback, 1981; Byfors, 1986; Tritthart, 1989; Tritthart, 1992; Page, 1991), mientras que las pastas de cementos con adiciones suelen proporcionar menores concentraciones de OH^- , variando entre 0.04M y 0.3 M (Page, 1991; Haque, 1995; Maslehuddin, 1996). La contaminación con cloruro sódico provoca un aumento de la concentración de OH^- (Page, 1991; Haque, 1995, Maslehuddin, 1996), llegando a valores de 0.4 M a 0.55 M en ciertos morteros de cemento Portland contaminados con Cl^- (Maslehuddin, 1996).

1.1.5. Durabilidad de las estructuras de hormigón armado

Cuando el hormigón armado empezó a ser utilizado en la fabricación de estructuras se pensó que su durabilidad era ilimitada debido a que su apariencia es la de un pétreo, y a la doble protección que reciben las armaduras embebidas en él: por un lado la barrera física que aporta el recubrimiento, y por otro la protección química proporcionada por la alcalinidad del cemento.

Aunque el hormigón tiene la apariencia de ser un material denso y pétreo, es un material poroso que permite la entrada de los líquidos y los gases procedentes del exterior, y su transporte por la red interna de poros.

La porosidad adquirida por el hormigón es debida al exceso de agua necesario en el amasado para hacer trabajable la mezcla y para conseguir una buena hidratación del cemento. Cuando se produce el fraguado, el agua sobrante que contiene el hormigón puede quedar en el interior del mismo o bien evaporarse, dejando una red de canalículos variados en tamaño. Esta red de poros supone un camino por el cual los agentes externos pueden llegar a dañar tanto al propio hormigón como a la armadura. Además de forma aproximada, podemos decir que la resistencia del hormigón es inversamente

proporcional a su porosidad. El volumen total de poros depende, fundamentalmente, de la relación a/c. Cualquier reducción de dicha relación mediante el uso de mezclas y granulometrías adecuadas, o agentes fluidificantes va a repercutir directamente en un aumento de las resistencias mecánicas y de la impermeabilidad.

Por otra parte, el hecho de que el cemento aporte un alto grado de alcalinidad, supone que el hormigón sea un material predispuesto a reaccionar con todos los agentes con carácter ácido que provengan del exterior.

La interacción entre el hormigón y el medio ambiente es el principal factor de deterioro de estas estructuras. El desconocimiento del comportamiento de la estructura frente al grado de agresividad del medio donde está ubicada y de los mecanismos de ataque de los agentes agresivos eran las principales causas de que no se tomaran las medidas adecuadas de protección. Actualmente la preocupación por la durabilidad de las estructuras es mayor, y los estudios que se realizan al respecto se han incrementado en gran número.

El principal agente agresivo para el hormigón es el agua, ya que es el vehículo de transporte de todos los agentes agresivos al interior del hormigón. Dichos agentes pueden ser clasificados en tres categorías: agentes químicos, físicos y biológicos. Los deterioros que pueden ocasionar en el hormigón en función del tipo de agente agresivo son:

Químicos	Deslavado/Lixiviación Ácidos Sulfatos Agua de mar Reacción Árido-Álcali Sales Amónicas y Magnésicas
Físicos	Fisuración Hielo-Deshielo Recristalización de Sales Erosión Cambios de Temperatura
Biológicos	Bacterias

Tabla 1.4. Deterioros en el hormigón en función del tipo de agente agresivo.

1.1.5.1. Ataque por agentes químicos

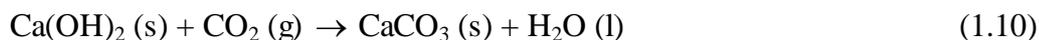
- **Deslavado/Lixiviación:**

Consiste en la descalcificación de las fases del cemento por efecto de un lavado continuo con aguas puras o carbónicas. Esta descalcificación lleva a la disgregación de la pasta, al desmoronamiento del conjunto y a la formación de eflorescencias superficiales.

- **Ácidos:**

Al ser el hormigón un material de naturaleza alcalina, los ácidos reaccionan con los hidróxidos (cálcico, sódico y potásico) para formar sales y agua. Cabe destacar la acción de los gases de carácter ácido presentes en ambientes urbanos e industriales como

el CO₂ y los distintos óxidos de azufre y nitrógeno. En el caso del CO₂ se pueden dar fenómenos de disolución y precipitación dada la solubilidad de los bicarbonatos



No obstante en las condiciones de exposición naturales, la única reacción que se da en el hormigón es la primera, conocida como reacción de carbonatación, y que tiene como consecuencia una disminución de la basicidad del hormigón, detectable mediante el ensayo de la fenolftaleína, y que puede despasivar las armaduras de acero embebidas.

- **Sulfatos:**

La reacción básica consiste en la formación de ettringita (C₃AH₃23C $\bar{\text{S}}$) a partir de la reacción de los iones sulfato con los aluminatos del cemento. Este compuesto es muy expansivo por lo que se produce la disgregación de toda la masa con pérdidas de resistencia muy notables. Una forma de evitar este fenómeno es mediante el uso de cementos con bajo contenido en aluminatos o cementos de adición.

- **Agua de mar:**

Contiene sulfatos, ion magnesio, cloruro sódico y otros componentes de menor importancia en lo que al ataque al hormigón se refiere. Los cloruros rebajan la agresividad de los sulfatos y el magnesio precipita como hidróxido, pudiendo colmatar los poros impermeabilizando así al hormigón. Pero a pesar de esto, las acciones que se producen son de elevada importancia, tales como: deslavado, recubrimientos, formación de la sal de Friedel con la expansión que conlleva, etc.

Una manera de paliar estas acciones es mediante el uso de cemento Portland resistente al agua de mar.

- **Reacción árido-álcali:**

Este tipo de ataque consiste en la reacción de los álcalis del cemento (hidróxidos de sodio y potasio) con algunos tipos de áridos que contienen sílice pobremente cristalizada o amorfa, formándose silicatos (geles) expansivos que absorben agua provocando el desmoronamiento del hormigón.

Las medidas preventivas son el uso de cementos con un contenido en óxido de sodio equivalente menor al 0,6%, y mediante la adición de puzolanas.

- **Sales amoniacales y magnésicas:**

Las sales de magnesio o amoniacales reaccionan con el hidróxido cálcico dando sales cálcicas solubles, produciendo la descalcificación del hormigón.

La protección consiste en el uso de recubrimientos impermeabilizantes.

1.1.5.2. Ataque por agentes físicos

- **Fisuración. Cambios de temperatura**

Debido a cambios de temperatura bruscos durante el proceso de fraguado y endurecimiento del hormigón, si no se ha previsto la existencia de juntas de dilatación, el hormigón puede sufrir elevadas retracciones produciéndose fisuras.

Este efecto puede verse minimizado con la utilización de cementos con calores de hidratación adecuados a la geometría de la pieza y por medio de un buen curado.

- **Hielo-Deshielo**

Este fenómeno se produce en lugares de climas fríos, donde las heladas son abundantes y juegan un papel a tener en cuenta. Este ataque provoca el desmoronamiento superficial del hormigón, disminuyendo de esa forma los recubrimientos dados a los redondos de acero.

Pueden evitarse con el uso de inclusores de aire que, con las burbujas aisladas que introducen en el hormigón aíslan la red capilar, haciendo así un hormigón más impermeable y capaz de resistir las tensiones causadas por la formación de hielo

- **Erosión**

La erosión y abrasión sufrida por cada hormigón dependerá del agente abrasivo al que vaya a estar expuesto.

Una disminución de este efecto se puede conseguir con el empleo de áridos adecuados e incluso con recubrimientos protectores.

- **Recristalización de sales**

Este fenómeno tiene consecuencias similares a las de hielo-deshielo, al producirse un aumento de volumen de los cristales formados respecto a los anteriores. Además da lugar a eflorescencias superficiales.

1.1.5.3. Ataque por agentes biológicos

Este tipo de ataque tiene lugar al generarse a partir de bacterias, proteínas, etc., compuestos de azufre o compuestos ácidos que atacarán al hormigón.

Puesto que la porosidad tiene un papel determinante a la hora de ser atacada una estructura por los agentes agresivos, es muy importante que durante la ejecución de la estructura haya un control exhaustivo de los factores que influyan en la porosidad del hormigón y en las fisuras que en el futuro puedan aparecer.

1.2. Corrosión de armaduras

A pesar de la variedad de procesos nocivos para el hormigón descritos anteriormente, el problema más importante para las estructuras mixtas hormigón-acero es la corrosión de las armaduras de acero embebidas en el hormigón. Esta supone un elevado coste económico. En un estudio realizado sobre los daños ocasionados por la corrosión de armaduras, cabe destacar que más del 40% de los puentes de autopista de USA son deficientes estructuralmente u obsoletos funcionalmente. El coste de las reparaciones y sustituciones se estima en 70 000 millones de dólares USA, siendo aproximadamente el 20% de los costes debidos a la corrosión de las armaduras, por el empleo de sales de deshielo (*Liu, 1998*).

Afortunadamente, los costes por este concepto son inferiores en España, gracias a la climatología menos extrema, (*Andrade, 1991*), cifrándose en 200 000 millones de pesetas anualmente (*Martinez, 1998*).

De la encuesta sobre patología elaborada por el Grupo Español del Hormigón en 1992 se refleja que el 15% de las manifestaciones de daño se deben a problemas de corrosión de armaduras. La mayoría de los casos se han dado en ambientes de humedad media o alta y en ambientes urbanos o marinos. El coste de la reparación ha sido de un valor medio, comparado con el coste debido a la reparación de otra serie de daños, si bien en el 6% de los casos hubo de proceder a la demolición de la estructura. Finalmente, el 67.6% de los casos se han dado en edificios de más de 10 años (*Grupo Español del Hormigón, 1992*).

1.2.1. Fundamentos sobre corrosión de armaduras

Se entiende por corrosión a la reacción de un metal o aleación con el medio. Por este proceso los metales pasan de su estado elemental, a su estado combinado de origen que presentan en la naturaleza, formando compuestos con otros elementos, como óxidos, sulfuros, etc. El proceso mediante el cual el metal vuelve a su estado natural, va acompañado de un descenso de su energía de Gibbs, y se produce mediante una reacción espontánea. Este último proceso, que se trata de una oxidación, se conoce como corrosión y representa la destrucción paulatina del metal.

Si la corrosión metálica tiene lugar en un medio acuoso, se trata de un fenómeno de carácter electroquímico, es decir, se produce una reacción de oxidación y otra de reducción y la circulación de iones a través del electrolito. De esta manera, en la superficie del metal se generan dos zonas, una de ellas actuará de ánodo y ahí tendrá lugar la oxidación del metal,



liberando electrones, que emigran a través del metal hacia otro lugar donde reaccionan a base de producir una reducción de alguna sustancia existente en el electrolito. En medios ácidos, esta sustancia será los iones hidrógeno,



y en medios alcalinos y neutros se trata del oxígeno disuelto en el agua,



El proceso de corrosión da lugar a la formación de una pila electroquímica, como muestra la figura 1.2. La circulación de cargas eléctricas a través del metal y del electrolito entre el ánodo y el cátodo funciona como un circuito cerrado, de tal manera, que si el circuito se interrumpe en alguno de sus puntos, la pila deja de funcionar y la corrosión se detiene. (*Evans, 1932; Wagner 1938*).

La oxidación de cada metal se produce de forma diferente, ya que hay unos que tienen más tendencia a oxidarse que otros. Hay algunos metales llamados “metales nobles” que pueden conservarse indefinidamente en su forma elemental.

Como la corrosión tiene lugar en un medio acuoso, se pueden originar iones en disolución que intervienen en reacciones de equilibrio con otros iones del medio, incluidos los del agua. La reacción de corrosión depende de una serie de reacciones en las que intervienen, directa o indirectamente, los iones del agua, por tanto, dependen del pH del medio. Como el potencial del proceso de corrosión depende de estos equilibrios, se puede establecer una relación en términos de pH, los cuales se representan gráficamente en diagramas de E-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix (Figura 1.3.)

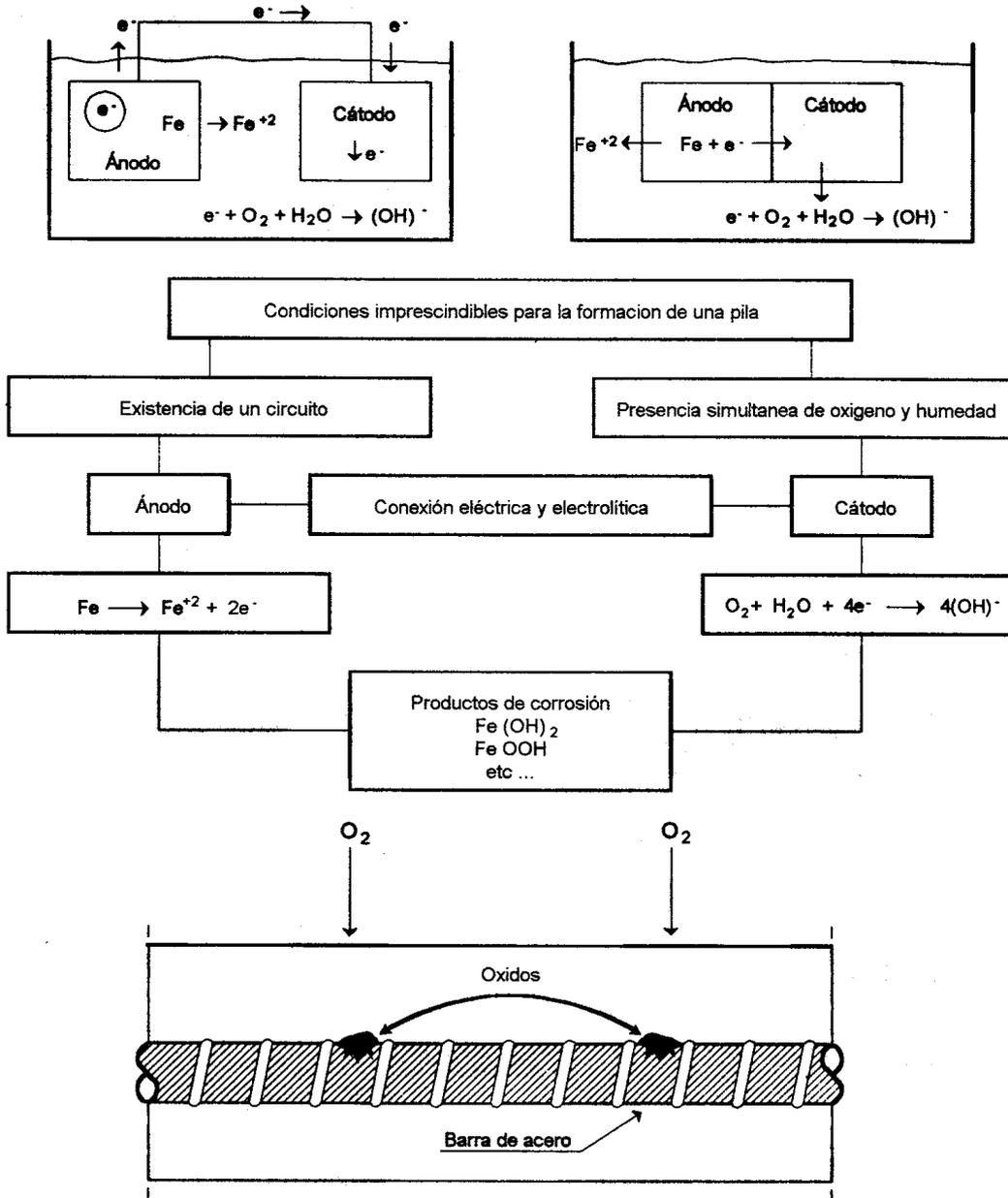


Figura 1.2. Formación de una pila electroquímica.

Los diagramas de Pourbaix establecen para cada metal las condiciones de pH y de potencial en las que el metal se corroe, se pasiva o permanece inmune.

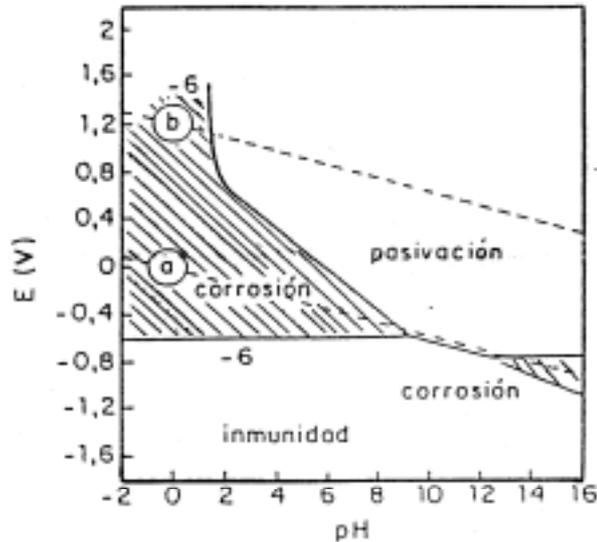


Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix para el Fe a 25 °C.

En el estado que se conoce como de “pasividad”, el metal se recubre de una capa de óxidos, transparente, imperceptible y que actúa como de barrera impidiendo la posterior oxidación. En el estado de “inmunidad”, el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello. Es el estado en el que se sitúan los metales sometidos a protección catódica.

También es conveniente destacar que no sólo es necesario considerar si un metal dado se corroe o no, sino también la velocidad a la que lo hace, ya que, la corrosión puede tener lugar tan lentamente que a efectos de vida útil sea despreciable. En la cinética del proceso corrosivo influye fundamentalmente la naturaleza del electrolito, el contenido en oxígeno, la temperatura y la resistividad del medio.

1.2.2. Causas de la corrosión de las armaduras

El hormigón armado es un material compuesto por una mezcla de cemento, áridos, agua, aditivos y acero. El cemento, en presencia de agua se endurece al producirse la hidratación de sus componentes. Se forma un conglomerado sólido, constituido por las fases hidratadas del cemento y una fase acuosa que proviene del exceso de agua de amasado necesaria para que se produzca una correcta mezcla de todos sus componentes. En estas condiciones, el hormigón es un sólido compacto y denso, pero también poroso.

Al producirse el fraguado, parte del agua que no se ha utilizado para la hidratación del cemento se evapora, dando lugar a la formación de una red de poros, que se distribuyen por todo el volumen de hormigón. Esta red de poros hace que el hormigón presente una cierta permeabilidad a los líquidos y gases procedentes del exterior, y que se mueven por toda la red interna de poros, llegando incluso hasta el acero. Por tanto, el volumen de poros dependerá de la relación agua/ cemento, de tal manera que, cuanto mayor sea ésta, mayor será la porosidad.

A la misma vez que se produce la hidratación del cemento, se forma hidróxido cálcico e hidróxidos alcalinos que son los encargados de situar el pH de la fase acuosa contenida en los poros en el extremo más alcalino de la escala de pH, con valores comprendidos entre 12,5 y 14. A estos valores de pH y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, el acero de las armaduras se encuentra pasivado, es decir, recubierto de una capa de óxidos transparentes, compacta y continua que lo mantiene protegido por períodos indefinidos, aún en presencia de humedades elevadas en el hormigón.

Las causas que pueden dar lugar a la destrucción de la capa pasivante del acero son fundamentalmente dos:

La presencia de iones despasivantes, esencialmente cloruros, que o bien se añaden durante el amasado o bien penetran desde el exterior, superando un determinado umbral denominado crítico, necesario para romper localmente las capas pasivantes.

La carbonatación del hormigón, es decir, la reacción del dióxido de carbono de la atmósfera con las sustancias alcalinas de la solución de poros y con los componentes hidratados del hormigón, produciéndose la disminución del pH del hormigón por debajo de un valor crítico, no bien definido, que algunos autores sitúan en 9.5 (*Bonnet, 1976*).

Sin embargo, existen otros factores condicionantes que son los encargados de acelerar la velocidad de corrosión al actuar junto con los factores desencadenantes. Los factores condicionantes principales son la presencia de oxígeno y de humedad. Sin la presencia de oxígeno y humedad resulta imposible la corrosión electroquímica y sin una cantidad mínima, ésta no puede desarrollarse a velocidades apreciables (Figura 1.4).

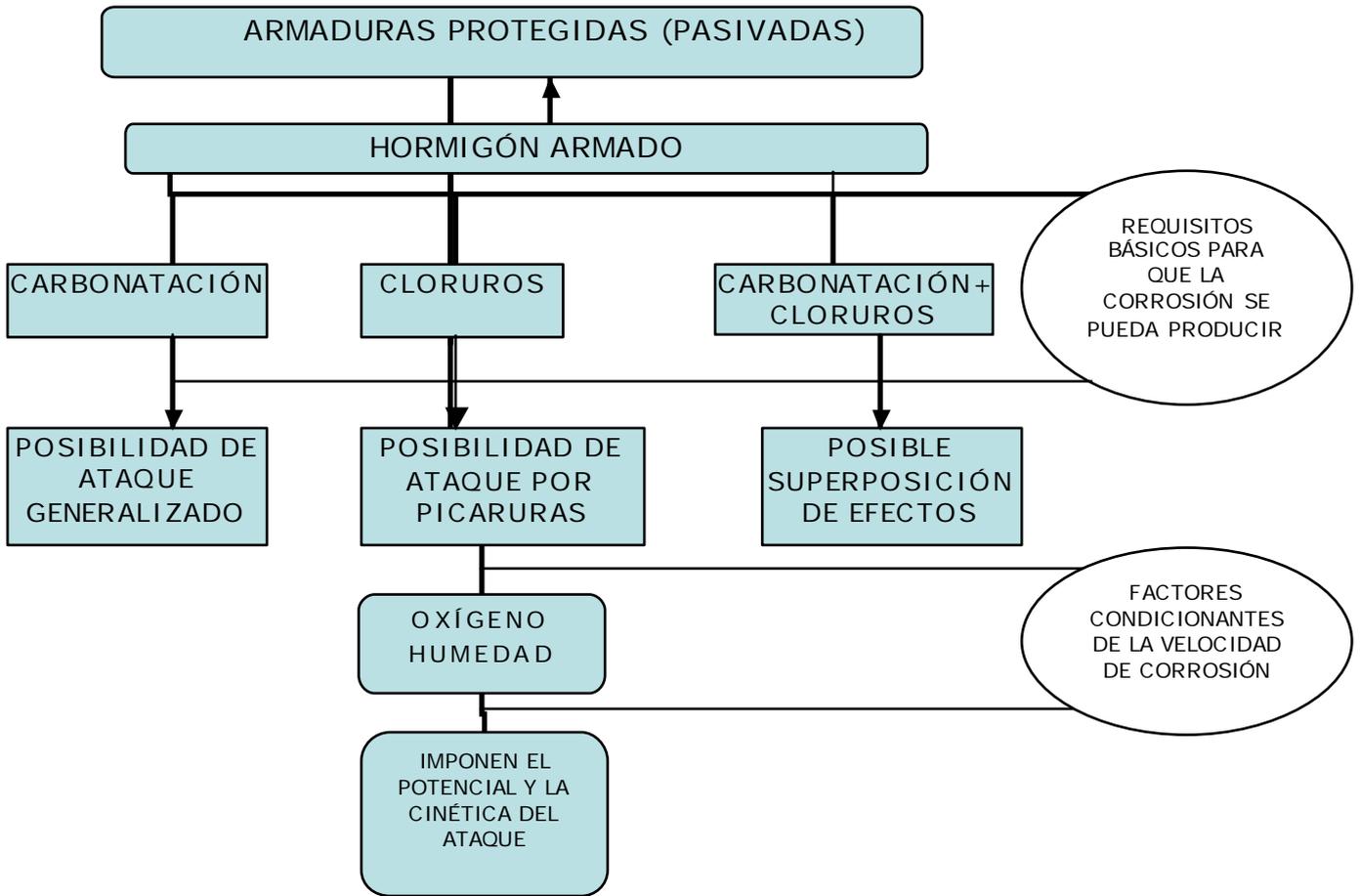


Figura 1.4. Factores desencadenantes y condicionantes de la corrosión de las armaduras en las estructuras de hormigón armado.

1.2.3. Tipos de corrosión

Atendiendo a la cantidad de área corroída, se pueden considerar dos tipos de corrosión: generalizada y localizada, como se muestra en la figura

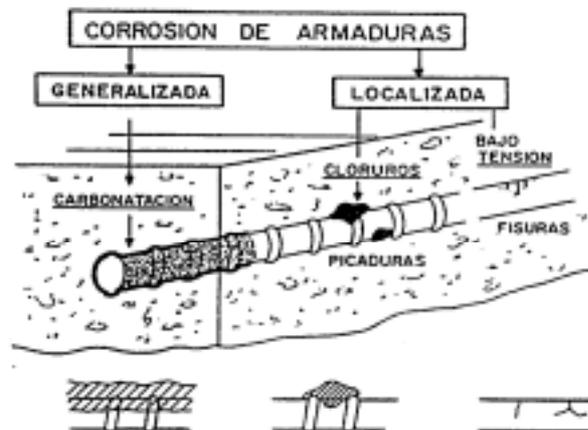


Figura 1.5. Tipos de corrosión en hormigón armado.

- Corrosión localizada

Se caracteriza por la destrucción local de la capa pasivante debido a la acción de un agente agresivo. La causa más frecuente que induce este tipo de corrosión es la presencia de *iones despasivantes*, tales como los cloruros, que al superar un determinado valor crítico rompen localmente la capa pasivante. Después de los iones cloruros, que son los responsables del mayor número de casos de corrosión de armaduras, los más peligrosos son los iones sulfatos y sulfuros, pero son mucho menos frecuentes que los anteriores. Todos estos agentes aparecen en la figura 1.6, además de otros de menor importancia.

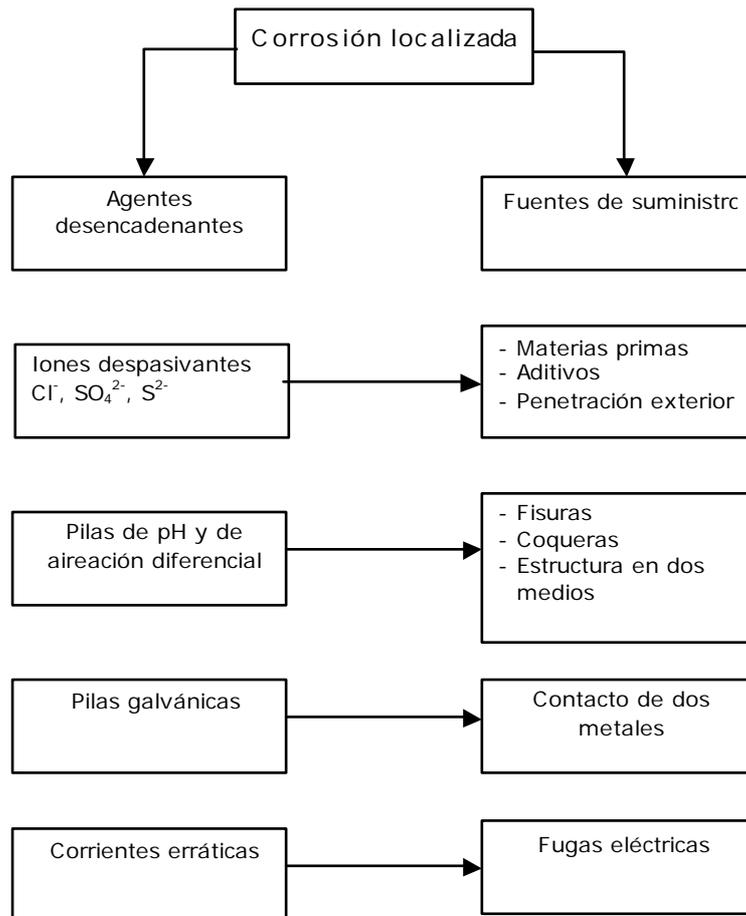


Figura 1.6. Factores que provocan la corrosión localizada.

Otro tipo de corrosión localizada es la llamada *corrosión bajo tensión* que sólo se aprecia en el hormigón pretensado o postensado.

Para que un fenómeno de corrosión bajo tensión (CBT) pueda tener lugar deben conjugarse simultáneamente varios factores: metal o aleación susceptible de sufrirlo, nivel de tensiones mecánicas superior a un determinado límite y medio agresivo específico.

-Corrosión generalizada: carbonatación del hormigón

Se caracteriza por un ataque uniforme en toda la superficie del acero debido a un descenso de la alcalinidad en el hormigón que rompe la capa pasiva al llegar hasta el

acero. Puede ser debido a un “deslavado” por circulación de aguas puras o ligeramente ácidas o por la reacción de compuestos de carácter básico presentes en el hormigón con componentes ácidos presentes en la atmósfera, siendo la carbonatación el fenómeno más frecuente. El dióxido de carbono que hay en la atmósfera reacciona con las sustancias alcalinas de la solución porosa y con los componentes hidratados del hormigón, dando lugar a un descenso del pH del hormigón por debajo de un determinado valor crítico y produciendo la disolución completa de la capa pasivante.

1.2.4. Factores desencadenantes de la corrosión de armaduras en contacto con hormigón.

1.2.4.1. Corrosión inducida por cloruros

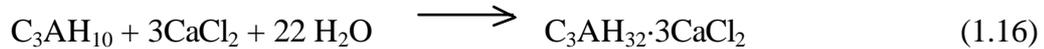
Los iones cloruro llegan al hormigón o bien porque se añaden con sus componentes (aditivos, agua,...) durante el amasado, o porque penetran desde el exterior a través de la red de poros. Esta situación es la que se da en ambientes marinos o cuando se utilizan sales para el deshielo de carreteras o puentes, en climas fríos.

De esta manera, se forma una celda de corrosión con una zona catódica en la cual se da el proceso de reducción y un área anódica pequeña, la picadura, donde se disuelve el acero.

El ión cloruro Cl^- penetra en el hormigón a través de la red de poros. Estos iones se disuelven en el agua que contienen los poros y avanzan hacia el interior por difusión u otros mecanismos de transporte. Sin embargo, los iones cloruro disueltos en los poros pueden interaccionar con las fases sólidas del hormigón quedando inmovilizados, por tanto, el cloruro dentro del hormigón puede encontrarse en varios estados:

- *Cloruro libre*, es el que permanece disuelto en el agua que contiene los poros. Se desplaza por el interior del hormigón mediante difusión u otros mecanismos.
- *Cloruro ligado*: es el que permanece unido a las fases sólidas del hormigón. Este cloruro queda inmovilizado, sin posibilidad de moverse hacia el interior del hormigón.
- *Cloruro total*: es la cantidad total de cloruro que contiene el hormigón, sin hacer distinción entre cloruro libre y ligado. La concentración de cloruro total en un hormigón es igual a la suma de concentraciones de cloruro libre y ligado.

Los procesos mediante los cuales se unen los cloruros a las fases sólidas (*Taylor, 1967*), son tanto de tipo químico como de tipo físico. El principal responsable de la unión química de los cloruros es el aluminato tricálcico. Este componente del cemento reacciona con los cloruros de los poros, para formar el monocloroaluminato hidratado o “sal de Friedel” $C_3AH_{10} \cdot CaCl_2$ y el tricloroaluminato hidratado $C_3AH_{32} \cdot 3CaCl_2$ según las reacciones:



La unión física de los cloruros a las fases sólidas del hormigón se produce mediante el fenómeno conocido como adsorción. Los cloruros disueltos en el agua de los poros se unen a la superficie de las partículas sólidas del hormigón. El principal sólido responsable de la adsorción es el gel CSH, que durante la hidratación del hormigón precipita en forma coloidal presentando un área superficial muy elevada. Sobre esta gran superficie se adsorben los cloruros.

El cloruro libre es el más peligroso ya que al quedar disuelto en el agua de los poros, es capaz de despasivar la armadura e iniciar su corrosión, localizándose en determinados puntos del acero. Es muy importante conocer la capacidad de ligar cloruros de cada hormigón. Los que son capaces de ligar muchos cloruros, son menos susceptibles de sufrir la corrosión de sus armaduras. También debe tenerse en cuenta, que aunque el cloruro ligado no puede inducir la corrosión de las armaduras, si que puede ser liberado en determinadas circunstancias. Por ejemplo, la carbonatación del hormigón produce la liberación del cloruro ligado, pasando éste a ser cloruro libre e incrementando, por tanto, el riesgo de corrosión. En cualquier caso, las normativas siempre se refieren al límite de cloruros totales.

Además de un mecanismo de difusión que es relativamente lento, los cloruros y en general todas las sales, pueden penetrar mucho más rápidamente por un mecanismo de succión capilar, muy propio de ambientes de niebla salina existente en climas cálidos marinos, en los que los cloruros están suspendidos en las gotitas de humedad del aire. En este fenómeno incide mucho la dirección predominante del viento y la insolación.

Todas las normativas limitan el contenido en cloruros en el hormigón fresco, pero estos límites varían de un país a otro. Ello es debido a la dificultad de establecer un límite seguro, por debajo del cual no exista riesgo de despasivación del acero, ya que este límite depende de numerosas variables, algunas de las cuales son: tipos de cemento (finura, contenido de yeso, contenido en aluminato tricálcico, etc.) (*Fernández Cánovas, 1994*), proporción de cemento, relación a/ c, contenido de humedad, etc. En España para el hormigón armado el límite lo fija la EHE en un 0.4 % respecto a la masa de cemento, y para el hormigón pretensado en un 0.2% respecto a la masa de cemento.

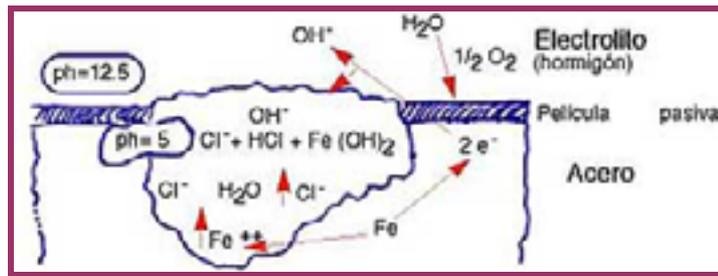


Figura 1.7. Esquema simplificado del proceso de corrosión del acero en presencia de cloruros, propuesto por CEB – FIP (Comité Europeen du Beton (CEB), 1990).

1.2.4.2. Carbonatación del hormigón

Se produce cuando disminuye la alcalinidad del hormigón, como se ha comentado anteriormente en el apartado 1.2.3.

El NaOH, KOH y Ca(OH)₂ disueltos en la solución acuosa de la red de poros del hormigón así como posiblemente los álcalis solubles de los agregados, provocan un pH de la disolución presente en los poros entre 12.5 y 13.5 (Schiesl, 1984).

El hormigón es un material muy poroso que permite la penetración en su interior del CO₂ del aire a través de los poros. Cuando esto sucede se produce la reacción del CO₂ con la fase líquida intersticial saturada de hidróxido de cálcico del hormigón y de los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida, formándose carbonato cálcico (Verbeck, 1958).

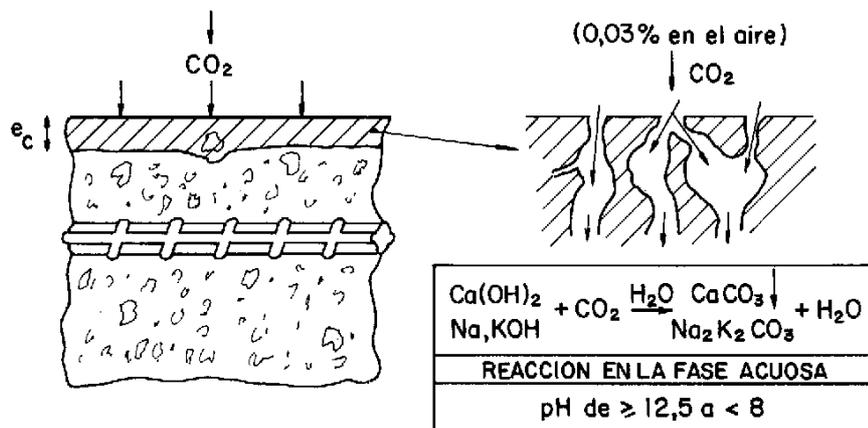


Figura 1.7. Carbonatación del recubrimiento de hormigón que debe proteger el acero.

Cuando todo el Ca(OH)₂, KOH y NaOH presentes en los poros ha sido carbonatado, el pH empieza a decrecer. Al mismo tiempo los silicatos de calcio también reaccionan con el CO₂ del aire. Tan pronto como todo el cemento endurecido ha sido completamente carbonatado, se mide un pH menor de 9.

Una de las características de este proceso es la existencia de un frente de avance que separa el hormigón en dos zonas con valores de pH muy diferentes, una de pH > 12 y otra de pH < 9. El frente de carbonatación se puede comprobar aplicando sobre el hormigón

un indicador que se conoce como fenolftaleína, si la superficie permanece alcalina toma un color rojo-púrpura, y si la zona está carbonatada la fenolftaleína se vuelve incolora.



Figura 1.8. Aspecto que presenta una muestra después de adicionarle solución alcohólica de fenolftaleína al 1%.

El avance de la carbonatación es un proceso lento, cuya velocidad se atenúa con el tiempo, ajustándose a una ley parabólica del tipo:

$$x_c = K_c \cdot \sqrt{t} \quad (1.17)$$

Siendo:

x_c : Profundidad de la capa carbonatada en mm

K_c : Constante de carbonatación en $\text{mm/año}^{0.5}$

t: Tiempo (edad del hormigón)

El desarrollo de la carbonatación depende de diversos factores, entre los que se pueden enumerar los siguientes: contenido de CO_2 en la atmósfera, permeabilidad del hormigón, cantidad de sustancia carbonatable (contenido y tipo de cemento) y humedad relativa del ambiente.

El aumento de la relación agua/cemento favorece el proceso de carbonatación, al proporcionar hormigones más permeables. En cuanto a la humedad, en hormigones secos o completamente saturados no es posible que se produzca carbonatación, produciéndose la penetración máxima de CO_2 atmosférico en el hormigón a humedades comprendidas entre el 50% y el 70%.

Se llama “período de iniciación” de la carbonatación al tiempo que tarda en llegar el frente carbonatado hasta la armadura. Una vez ha llegado dicho frente al acero, la capa pasivante de éste se destruye, puesto que al estar el hormigón carbonatado el pH se sitúa alrededor de 7. Al destruirse la capa pasivante el acero se corroe de forma generalizada, tal y como si estuviera simplemente expuesto a la atmósfera sin ninguna protección, pero con el agravante de que la humedad permanece en el interior del hormigón y por tanto en contacto con la armadura mucho más tiempo que si ésta estuviera libremente expuesta al aire, ya que el hormigón absorbe humedad muy rápidamente, pero se seca muy despacio.

1.2.4.3. Combinación de carbonatación más iones cloruro.

Si la carbonatación tiene lugar en un hormigón que contiene cloruros, los efectos de ambos agresivos se suman dando lugar a una fuerte corrosión. Además por efecto de la acción del CO_2 sobre las fases sólidas del cemento, los cloroaluminatos se pueden disgregar y dejar libres a los cloruros que mantenían combinados (*Suryavanshi, 1996*).

Una estimación del contenido crítico de cloruros en función de la calidad del hormigón, de su posible carbonatación y de las condiciones medio ambientales se muestra en la figura 1.9 (*Schiessl, 1984*)

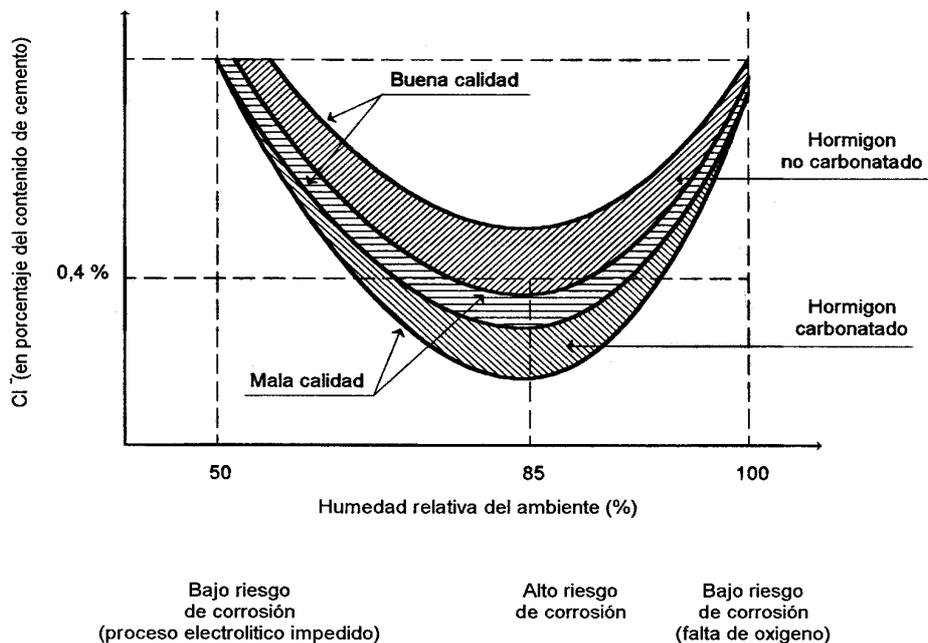


Figura 1.9. Esquema del contenido crítico de cloruros en función de la humedad ambiente, la calidad del hormigón y su posible carbonatación.

1.2.4.4. Influencia de las fisuras.

Las grietas que aparecen en el hormigón son un rápido camino para la penetración de los agentes agresivos hasta la armadura. Cuando estos agentes agresivos entrando por la fisura alcanzan la armadura, se empieza a corroer la zona no recubierta de hormigón que actúa como ánodo frente a las adyacentes que se comportan como cátodo (*Figura 1.10*)

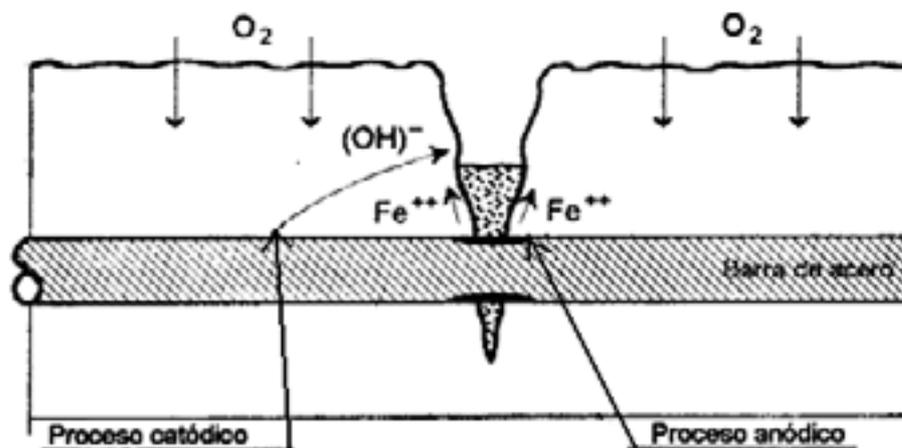


Figura 1.10. Corrosión por fisuras transversales.

Las fisuras pueden ser transversales y longitudinales, siendo estas últimas mucho más perjudiciales porque abarcan mayor superficie de acción.

Las normativas establecen un ancho máximo admisible de las fisuras en la superficie de hormigón y que se sitúa entre 0,3 y 0,4 mm para ambientes no agresivos y en tan solo 0,1 mm para ambientes agresivos. Pero también se ha demostrado que no existen diferencias muy importantes en el comportamiento de las fisuras siempre que éstas tengan anchos inferiores a 0,4 mm, puesto que las fisuras se obstruyen con los propios productos de la corrosión. Sin embargo, factores como relación recubrimiento/diámetro de la armadura y calidad del recubrimiento, han resultado más decisivos en algunos trabajos.

1.2.5. Factores acelerantes de la corrosión.

Pero los factores desencadenantes anteriormente citados no actúan solos, se ayudan de otros factores que son los encargados de acelerar el proceso de corrosión y que son los siguientes:

a) *Contenido de humedad.*

El hormigón absorbe fácilmente la humedad ambiente, pero tarda mucho tiempo en secarse. Esto da lugar a que la humedad del interior del hormigón sea superior a la humedad ambiente.

Si la humedad exterior permanece constante, se establece un equilibrio entre el contenido de humedad en el interior y la humedad ambiental (HR, humedad relativa). Pero si por el contrario, la humedad ambiental oscila, el interior del hormigón no puede

seguir los cambios a la misma velocidad, por tanto, sólo la capa exterior del hormigón es la que mantiene el equilibrio con la humedad relativa exterior.

El contenido de humedad es el factor que más influye en la velocidad de corrosión. Si los poros contienen poca humedad (Figura 1.11.a), la resistividad es muy elevada y el proceso de corrosión se encuentra muy dificultado. En estas condiciones, la velocidad de corrosión será baja a pesar de tratarse de un hormigón carbonatado o contaminado por cloruros.

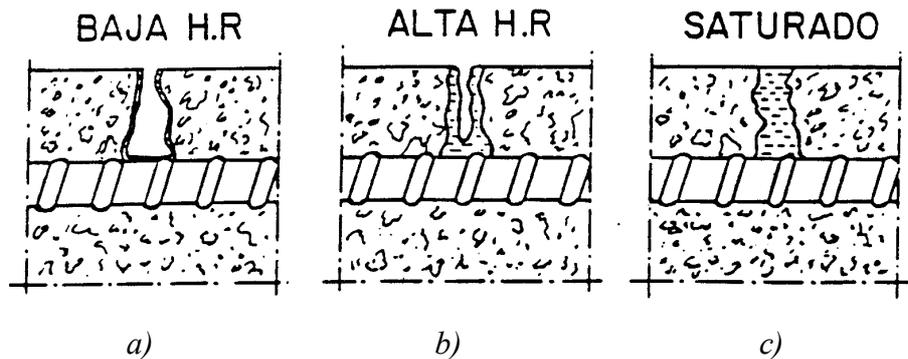


Figura 1.11. Contenido de humedad en los poros dependiendo de la humedad ambiental.

Si la humedad relativa es alta, pero no llega a saturar los poros, la velocidad de corrosión es elevada porque el oxígeno llega hasta la armadura y la resistividad es tan baja que da lugar a velocidades de corrosión máximas (Figura 1.11.b)

La corrosión no se puede producir cuando el hormigón está totalmente seco porque no se puede desarrollar el proceso electrolytico. Tampoco si los poros están saturados de humedad (Figura 1.11.c). En este caso la resistividad será la menor posible y la pila de corrosión se verá favorecida, pero sin embargo el oxígeno tendrá primero que disolverse en el agua y difundir a su través para poder alcanzar la armadura dando lugar a velocidades de corrosión moderadas e incluso bajas.

b) Proporción de cloruros.

Otro factor que puede acelerar la corrosión es la proporción de cloruros o la relación Cl^- / OH^- . Como hemos dicho anteriormente la presencia de ión cloruro induce la despasivación de la armadura, pero además, cuanto mayor es esta proporción mayor puede ser la velocidad de corrosión. Esto es debido a que por un lado una mayor cantidad de cloruros aumenta el porcentaje de área atacada, y por otro, permite un mayor grado de acidificación local en las áreas corroídas.

c) Temperatura.

La temperatura desempeña un doble papel en los procesos de deterioro. Por un lado, un incremento de temperatura da lugar a un aumento de la velocidad de corrosión y de la movilidad de los iones. Y por otro lado, una disminución de la misma origina condensaciones, que a su vez pueden producir incrementos locales de contenido en humedad.

Es importante destacar que la humedad, el oxígeno y la temperatura pueden tener efectos contrapuestos (*Andrade, 2002*), ya que una mayor humedad facilita la corrosión pero impide el acceso de oxígeno, o bien un incremento de temperatura, acelera el movimiento de los iones, pero disminuye la condensación.

d) *Macropares galvánicos.*

Se trata de pilas de corrosión generadas entre dos áreas distanciadas tan sólo unos decímetros. Una de ellas está corroída y actúa como ánodo, y la otra que actúa como cátodo permanece pasiva.

En la Figura 1.12, se puede ver un ejemplo de un macropar galvánico. Se trata de una viga de un tablero de un puente, a la que los cloruros acceden por la parte superior como consecuencia del uso de sales para evitar las heladas.

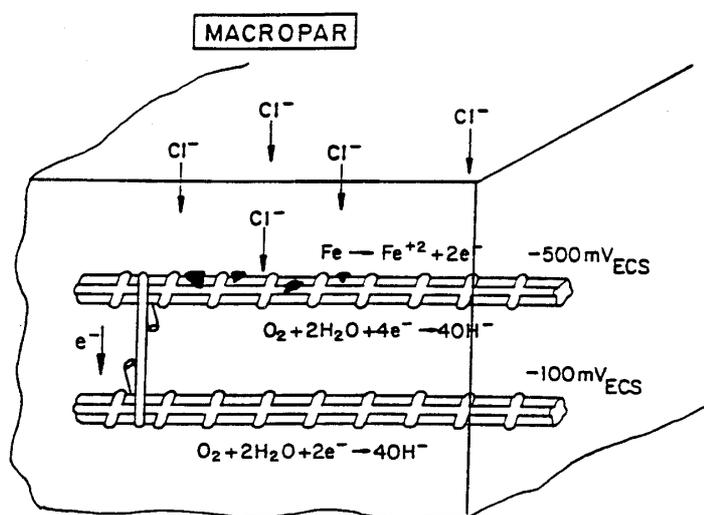


Figura 1.12. Esquema del funcionamiento de un macropar debido a la corrosión por cloruros.

La macropila se forma a través de los estribos, y la corrosión empieza en las armaduras superiores, mientras que las inferiores permanecerán pasivas más tiempo.

Cuando una situación como esta se produce sobre la estructura de hormigón, a la corrosión propia de las micropilas (debidas al ataque por cloruros) se suma la acción de la macropila, aumentando la velocidad de corrosión. El incremento que se produzca dependerá de los potenciales de corrosión del ánodo y del cátodo cuando empiece la acción de la macropila y de la resistencia óhmica entre ambos.

1.2.6. Efectos derivados de la corrosión

Podemos considerar tres efectos derivados de la corrosión:

- a) Sobre el hormigón, cuando éste se fisura y se desprende.

- b) Sobre el acero, al producirse una disminución de su capacidad mecánica por pérdida de sección transversal.
- c) Sobre el sistema acero/ hormigón, al producirse una pérdida de adherencia de las armaduras embebidas en el hormigón.

Como consecuencia de la corrosión se produce un incremento del volumen de las armaduras provocando la aparición de elevadas tensiones que dan lugar a la fisuración del hormigón. Este deterioro del hormigón hace que al continuar el fenómeno de la corrosión los agentes agresivos penetren en el interior del mismo con mayor facilidad.

Pero no siempre se produce fisuración cuando las armaduras se corroen, si el hormigón está muy húmedo, los óxidos se generan a una velocidad constante y pueden emigrar a través de la red de poros y aparecer en la superficie en forma de manchas. Estas manchas pueden o no coincidir con la situación de las armaduras, ya que si hay circulación de agua aparecen donde emerge la humedad.



1.2.7. Predicción de la vida útil de una estructura.

La vida útil de una estructura se puede definir como el periodo de tiempo durante el cuál la estructura conserva todas las características de funcionalidad, resistencia y aspecto externo, con un nivel de seguridad suficiente.

El modelo más extendido para predecir la vida útil de una estructura de hormigón armado es el que propuso Tuutti, y que se muestra en la Figura 1.13. En él se representa en abscisas el tiempo y en ordenadas el grado de deterioro.

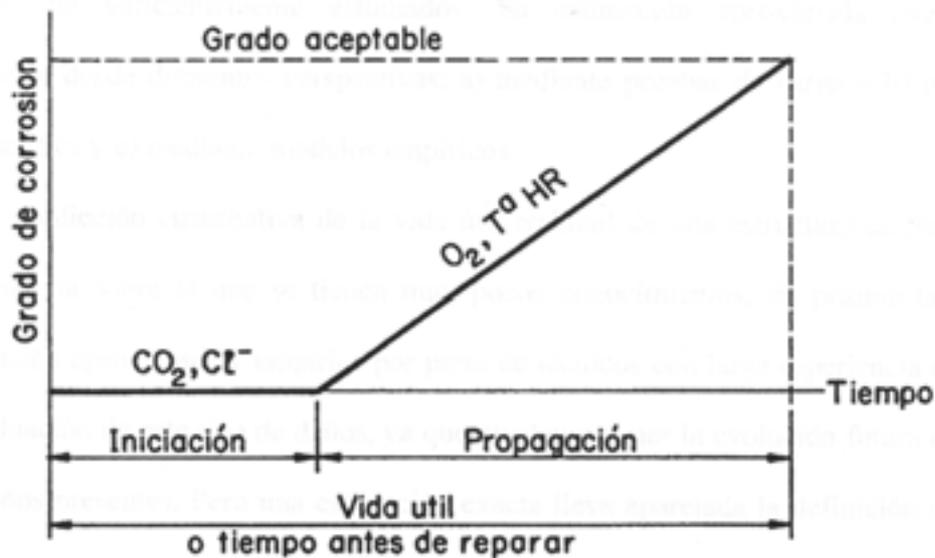


Figura 1.13. Modelo de vida útil de Tuutti.

Se define como “*periodo de iniciación*” al tiempo que tarda el agresivo en atravesar el recubrimiento, alcanzar la armadura y provocar su despasivación. Y “*periodo de propagación*” es el tiempo que comprende una acumulación progresiva del deterioro, hasta que se alcanza un nivel inaceptable del mismo.

La presencia de cloruros y la disminución de la alcalinidad son los factores que actúan durante el periodo de iniciación (factores desencadenantes). Una vez han alcanzado la armadura, los factores que inciden en que el periodo de propagación sea más o menos rápido son el contenido de humedad y de oxígeno (factores acelerantes) del hormigón que rodea a la armadura.

1.2.8. Vida residual de una estructura de hormigón armado.

Se define como vida útil residual el periodo de tiempo en el que la estructura cumple las prestaciones para las que ha sido calculada sin costos importantes de mantenimiento.

Sin embargo, la predicción cuantitativa de la vida útil residual de una estructura es una materia sobre la que se tienen pocos conocimientos. Es posible una estimación aproximada y empírica por parte de técnicos con larga experiencia en la evaluación de este tipo de daños, ya que pueden estimar la evolución futura de los daños presentes. Pero una estimación exacta lleva aparejada la definición de los niveles inaceptables de daños y de la elección del parámetro controlador o estimador del daño, aspectos sobre los que todavía existen muy pocos estudios.

En cualquier caso, la decisión sobre reparar o no una estructura y el momento óptimo para hacerlo es una cuestión técnico-económica donde ambos factores deben valorarse. Cuando una estructura está dañada, la corrosión continuará a menos que desaparezcan las causas que provocaron el deterioro.

1.3. Intervención en estructuras de hormigón armado afectadas por corrosión de sus armaduras.

Previamente a cualquier intervención sobre la estructura dañada, es necesario conocer cuál ha sido la causa que originó la corrosión, sus efectos y su influencia.

Para actuar sobre el fenómeno corrosivo podemos adoptar una de las siguientes medidas:

- Demolición de la estructura dañada o sustitución del elemento dañado.
- Control y seguimiento del avance del deterioro hasta llegar a una situación límite, pero sin intervenir en el proceso de corrosión.
- Actuar sobre el proceso de corrosión, que en función del daño producido utilizaremos un método u otro (protección catódica, extracción electroquímica de cloruros, etc.)

1.3.1. Eliminación del hormigón dañado por métodos tradicionales.

Los métodos tradicionales se basan en una reparación del hormigón deteriorado, eliminándolo parcial o totalmente, dependiendo del alcance del daño. Esta técnica se conoce como “reparación por parcheo”. Con ella se pretende reconstituir las propiedades físicas y estéticas de la estructura de hormigón, y también la protección de las armaduras utilizando un material que repase el acero y forme una barrera de protección.

El procedimiento a seguir para reparar el hormigón dañado es:

- Preparación previa de la estructura: apuntalamiento provisional si la capacidad resistente no es la suficiente.
- Eliminación del hormigón dañado hasta unos 2,5 cm por detrás de la armadura, para poder limpiarlas fácilmente.
- Limpieza del óxido que recubre las armaduras con un chorreado de arena o cepillado. Sólo se realiza si la corrosión es debida a los cloruros.

- Colocación del material de reparación. Se suele colocar algún tipo de resina asegurando la perfecta adherencia.

Si se produce una pérdida de sección de las armaduras de alrededor del 15-25 %, éstas se sustituyen por otras en buen estado.

1.3.2. Métodos de reparación del hormigón dañado no tradicionales.

Protección Catódica (PC)

La protección catódica se basa en llevar las armaduras embebidas en el hormigón a un potencial de valor tal que la corrosión no pueda tener lugar. Se trata de situar el acero en la zona de inmunidad de los diagramas de Pourbaix. Ello se consigue reduciendo el contenido en oxígeno, o haciendo actuar a toda la armadura como cátodo. Este último supuesto se puede llevar a cabo mediante dos métodos:

1) Conectando la armadura a los llamados “ánodos de sacrificio”, (Figura 1.14), que son materiales que poseen mayor tendencia a corroerse que el acero del hormigón, como magnesio, cinc o aluminio, o aleaciones basadas en estos metales. En estructuras de hormigón, estos ánodos deben ser compatibles con el material cementicio para evitar el deterioro de aquellos debido a reacciones de autocorrosión.

2) Por el método de “corriente impresa” (Figura 1.15), en el cual la protección se lleva a cabo por medio de una fuente externa de corriente continua. El terminal positivo de la fuente debe conectarse a un ánodo auxiliar, mientras que el negativo se conecta a la armadura a proteger (CEN 2000 12696-1).

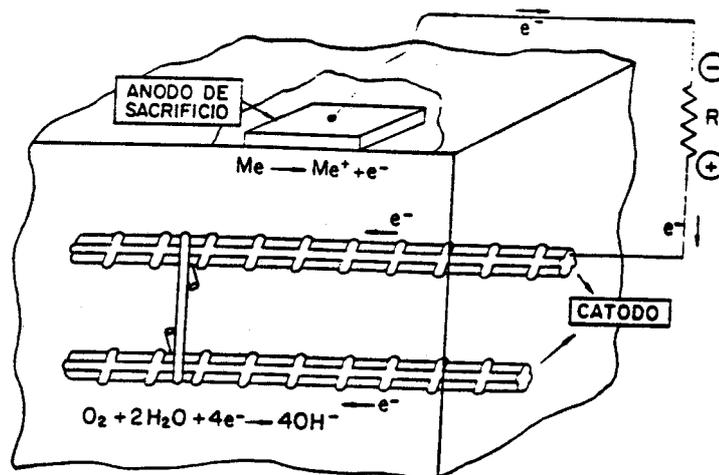


Figura 1.14. Protección catódica mediante “ánodos de sacrificio”.

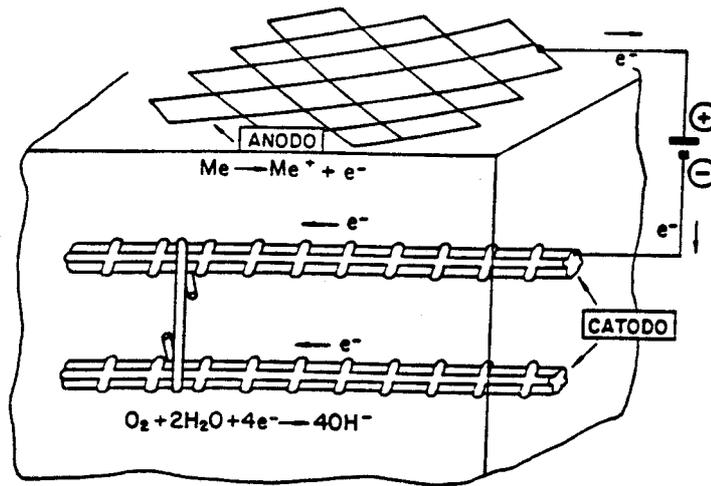


Figura 1.15. Protección catódica mediante "corriente impresa".

Una de las ventajas de este método es que no es necesario eliminar el hormigón contaminado, aunque sí es recomendable reconstruir las zonas dañadas para asegurar una buena distribución de la corriente. Sin embargo, también presenta una serie de inconvenientes como:

- Elevados costos económicos de ejecución y mantenimiento.
- No se conocen bien los efectos a largo plazo sobre la adherencia.
- No se conoce con exactitud cuándo y cómo instalar la protección catódica.

Realcalinización

Esta técnica puede ser aplicada utilizando dos métodos diferentes: con y sin corriente eléctrica.

La realcalinización sin corriente eléctrica se basa en el hecho de la elevada movilidad de los iones OH⁻ que son capaces de difundir desde zonas de elevado pH a otras de menor pH. En un hormigón carbonatado, se realiza un recrecido con un mortero rico en cemento. Este cemento al ser muy alcalino puede realcalinizar el interior del hormigón en una profundidad de 1 ó 2 cm. Por ello, es fundamental mantener húmeda la capa de recrecido, favoreciendo así la difusión de los OH⁻ desde el exterior hacia el interior.

La realcalinización con corriente eléctrica es un método que actúa con más rapidez. Consiste en aplicar una corriente eléctrica que produzca OH⁻ en las armaduras por electrólisis. El dispositivo es similar al de la protección catódica.

Pero la eficiencia de este método es muy discutida tanto por los costos económicos, como por el alcance y duración de los efectos, ya que el pH que se alcanza

llega hasta 9 ó 10, pero no restaura ni la reserva alcalina ni los pH habituales en el hormigón. Este método es utilizado para colocar una barrera anticarbonatación en las superficies del hormigón tratado. No se abordará en el presente trabajo.

Extracción Electroquímica de Cloruros (EEC)

La técnica de la extracción de cloruros es similar a la de la protección catódica, aunque se aplica una corriente mayor para forzar a los iones cloruro a migrar hacia el ánodo. El ánodo se coloca sobre la superficie del hormigón de forma temporal. Este método se describirá con más detalle en los apartados siguientes.

1.4. Extracción electroquímica de cloruros.

1.4.1. Antecedentes más notorios sobre el fundamento y aplicación del método

Las primeras pruebas de EEC fueron realizadas en EEUU desde 1973 a 1975 (*Morrison, 1976 y Lankard, 1975*). Mediante ensayos de laboratorio, empleando altos voltajes, se llegó a la conclusión de que el método obtenía resultados satisfactorios en lo que respecta a la extracción de cloruros, pero también presentaba gran número de inconvenientes. La eficiencia conseguida fue muy baja, de modo que sólo el 6% de la carga que circulaba a través del hormigón era transportada por cloruro; se produjeron redistribuciones de cloruros importantes después del tratamiento; la temperatura del hormigón se elevó desde 24° a 52°C en 24 h. Además se pudo apreciar un aumento considerable de la porosidad

Después de estos dos estudios, la investigación de este método no se siguió durante un tiempo, debido a varios factores, tales como la seguridad y el alto voltaje requerido, la baja eficiencia obtenida y los daños potenciales sobre la estructura, como la pérdida de adherencia entre el acero y el hormigón, las grietas producidas por la presión del gas H₂ gaseoso y las altas temperaturas alcanzadas en el hormigón

En Europa, se obtuvo una patente llamada “Extracción de cloruros del hormigón” (*Noteby, 1986*). El material usado es pasta de papel como material para retener el electrolito exterior. Se aplica mediante proyección por pistola, lo que permite su fijación sobre superficies verticales. El ánodo queda embebido en la pasta, los voltajes empleados son de aproximadamente 30V, bastante menores a los empleados en los estudios anteriores, pero la duración del tratamiento también fue superior.

En EEUU el método fue estudiado con mayor detalle entre 1988 y 1993 dentro del “Strategic Highway Research Program” (SHRP) (*Bennett, 1993*). SHRP recomienda el uso de una malla de titanio disponible comercialmente como ánodo, el empleo de un electrolito alcalino para prevenir tanto la formación del gas cloro como el deterioro de la superficie del hormigón y densidades de corriente de entre 1 y 5 A/m². De este modo entre el 10% y el 30% de la corriente se empleaba en transportar cloruro. Después de una carga de 2·10⁶ C/m²-5·10⁶ C/m², la extracción de cloruro se hace ineficiente; lo cual

sucedía de 10 a 50 días de aplicación. Con este procedimiento pudo extraerse entre el 20% y el 50% de cloruro inicial. Los estudios realizados a partir de estos datos recomendaron el empleo de este método cuando la corrosión está en sus primeras etapas y el hormigón no ha sufrido un deterioro importante. En tales casos la vida de la estructura puede prolongarse de 5 a 10 años.

El primer estudio europeo bien documentado de la aplicación en campo del procedimiento fue realizado por la Swiss Federal Highway Agency en 1990 (*Elsener, 1992*). Los resultados mostraron que cerca del 50% del cloruro pudo ser extraído en 8 semanas, comprobando que el procedimiento podía emplearse en estructuras muy contaminadas, si bien en los casos de contaminación muy heterogénea, podía ser necesario más de un tratamiento.

Una interesante variación fue aportada por Rose en 1994 (*Mietz, 1998*) que consiste en emplear, en lugar de la malla de titanio, una lámina de papel de aluminio como ánodo exterior. El mecanismo de este método es la autorregulación ya que el papel de aluminio actúa como un ánodo de sacrificio y se disuelve a una velocidad proporcional a la densidad de corriente. En las zonas donde, debido a algún tipo de defecto local, la resistividad del hormigón es muy pequeña, pasa una gran cantidad de corriente, disolviéndose el aluminio e impidiendo el paso posterior de corriente, funcionando como un regulador de corriente en el caso de hormigones muy heterogéneos.

Dentro del programa europeo COST 509 de Corrosión y Protección de Metales en contacto con Hormigón, que comenzó en 1992 y fue completado en 1996, la EEC fue estudiada por las instituciones investigadoras que cooperaban en Austria, Noruega, Inglaterra y Holanda. Los grupos habían preparado un documento enfocado en aplicaciones prácticas que fue publicado en 1997.

1.4.2. Fundamento

La figura 1.16 muestra el esquema de funcionamiento de la EEC. El método consiste en aplicar una corriente eléctrica continua entre la armadura que actúa como cátodo y un ánodo exterior que se coloca de forma temporal sobre la superficie del hormigón. El electrodo externo es preferentemente una malla de titanio, y debe estar en contacto con un electrolito, que se coloca sobre la superficie del hormigón, para asegurar la conducción al refuerzo.

Los iones con carga negativa, como son los iones cloruro, migran en el campo formado por la corriente eléctrica desde la armadura a la superficie, donde está situado el ánodo exterior.

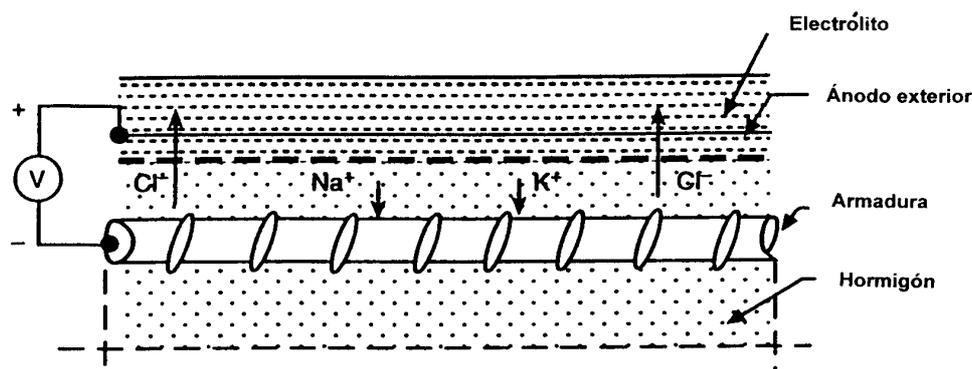


Figura 1.16. Esquema del funcionamiento de la extracción electroquímica de cloruros.

Como resultado de la migración de iones disueltos en la solución porosa del hormigón y de las reacciones que ocurren en los electrodos, hay cambios en la concentración de los iones que intervienen en el proceso de EEC.

En el cátodo el agua se reduce a iones hidróxido. Después de consumirse el oxígeno disponible de acuerdo con la ecuación (1.20), lo cual ocurre en menos de 24 horas, la reacción catódica que se produce es la (1.19), generándose iones hidróxido e hidrógeno gas. De este modo en el cátodo hay una producción continua de iones OH^- que se mueven hacia el ánodo, y como consecuencia un aumento de la concentración en la vecindad del refuerzo



En el ánodo, de acuerdo con (1.20), se produce la electrólisis del agua, después de agotados los iones OH^- según (1.21). Cuando en el ánodo se usa agua como electrolito exterior, la única reacción que puede darse inicialmente es la (1.20) porque no existe ninguna sal. Los iones H^+ formados se mueven hacia el cátodo, encontrándose con los iones OH^- y los iones Cl^- que se mueven en la dirección contraria. Los iones OH^- se neutralizan formando agua, con los iones Cl^- se forma ácido clorhídrico, midiéndose valores de pH de entre 1.5 y 3. De acuerdo con (1.22) los iones cloruro que llegan al ánodo se descargan formando cloro gas.



Cuando se usa una solución alcalina, como electrolito exterior, los iones OH^- presentes en el ánodo se convierten en oxígeno gas y moléculas de agua de acuerdo con la ecuación (1.21) y como consecuencia el valor del pH en el electrolito disminuye, pero el medio no se acidifica por la formación de iones H^+ y tampoco se forma gas cloro.

Con valores de pH de aproximadamente 7, las reacciones (1.20) y (1.22) tienen más facilidad para producirse que la reacción (1.21)

Para muchos autores, el incremento de iones OH^- alrededor de la armadura, junto con la disminución de iones cloruro, parece que podría repasar el acero, si es posible llegar a concentraciones de cloruro inferiores a los valores críticos (Cobo, 2001).

1.4.3. Factores que pueden condicionar la técnica de EEC

1.4.3.1 El campo eléctrico

Debido a que el ión cloruro es transportado a lo largo del campo eléctrico, su distribución junto al refuerzo y la colocación del ánodo en la superficie del hormigón es importante. La figura muestra la distribución de las líneas de corriente entre un conductor lineal y una superficie exterior. Como se puede apreciar, en la vertical de la barra las líneas de corriente son más cortas, eso significa que la fuerza que actúa sobre los iones es mayor y también, por tanto, su velocidad de extracción. Por detrás de la barra, la cantidad de cloruro que se puede extraer es significativamente menor.

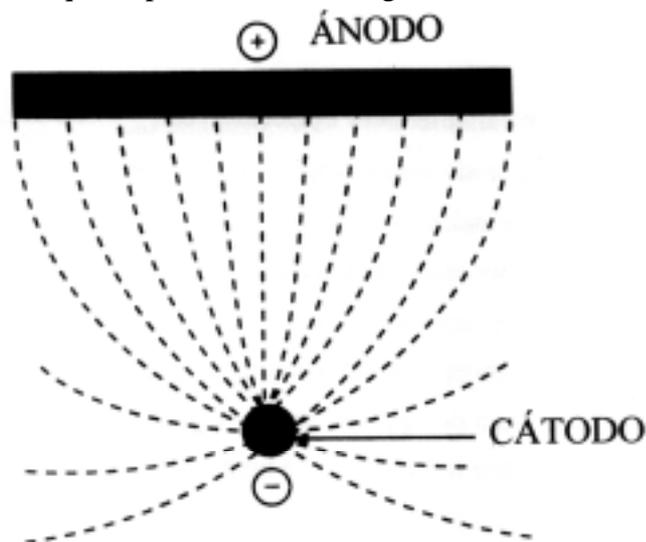


Figura 1.17. Distribución de las líneas del campo eléctrico.

1.4.3.2. Espesor de recubrimiento

De las interacciones antes explicadas es bastante obvio que las diferencias en el grosor de las coberturas juega un papel importante. Dentro del área a ser reparada las densidades de corriente más altas serán las de zonas donde la cobertura es más delgada (la resistencia eléctrica entre el refuerzo y el ánodo es la más baja). Esto significa que la eficiencia de la EEC en hormigón con coberturas de grosor variable será más baja en las zonas donde la cobertura sea gruesa y relativamente alta en áreas donde sea delgada.

Es importante, prestar atención especial en áreas de baja resistencia, por ejemplo donde hay peligro de que el electrolito externo toque directamente la superficie del acero. Por tanto, grietas y otros defectos deberían estar sellados antes de comenzar el tratamiento de EEC.

1.4.3.3. Transporte iónico en soluciones acuosas

Las soluciones acuosas de sales, bases, ácidos, etc. son conductoras. Estas sustancias se presentan en disolución en forma disociada, están separadas en partículas cargadas (iones). Cuando se aplica un voltaje, las partículas comienzan a moverse a través del campo eléctrico formado junto a los electrodos. Este tipo de movimiento se llama migración. Además de la migración debemos considerar los movimientos de los iones por difusión (en caso de gradientes de concentración) y convección (movimiento de iones por influencias mecánicas, por movimientos, o por gradientes de temperaturas).

La corriente eléctrica que circula a través de la disolución a un voltaje y temperatura dados, es proporcional al número de iones presentes en la disolución y además depende de la velocidad a la que estos iones son capaces de moverse hacia los electrodos. La temperatura también tiene una fuerte influencia en la conductividad del electrolito de forma que aumenta con la misma, mientras que decrece en el caso de conductores metálicos.

La conductividad total del electrolito es la suma total de las conductividades parciales de cada ión. La contribución de cada ión al total de la corriente se llama número de transporte. El nº de transporte depende de la concentración y es un importante parámetro electroquímico, que representa el cociente entre la corriente transportada por el cloruro y la total

$$t_{Cl^-} = \frac{Q_{Cl^-}}{Q_{total}} \quad (1.24)$$

El nº de transporte es independiente de la densidad de corriente aplicada. Esto significa que la extracción de una cierta cantidad de cloruros requiere más tiempo a bajas densidades de corriente que a elevadas densidades, mientras que la carga necesaria a pasar a través del electrolito es la misma.

De la ecuación (1.24) se deduce que el nº de transporte llegará a ser tanto más grande cuanto mayor es la concentración de iones cloruro contaminando la disolución y menor es la concentración de otros iones con carga negativa. La disolución de los poros del hormigón contaminado con cloruros contiene fundamentalmente iones Cl^- y OH^- . La concentración de otros aniones, como SO_4^{2-} , es normalmente tan pequeña, comparada con el Cl^- y OH^- , que puede despreciarse.

El nº de transporte del Cl^- y por tanto, la cantidad de cloruro que puede eliminarse por EEC, será tanto mayor cuanto menor es el nº de OH^- presentes en la solución de los poros.

1.4.3.4. Transporte de iones en el hormigón

Las interacciones que aplicamos a soluciones acuosas son, básicamente, también válidas para el hormigón, ya que el transporte de corriente eléctrica se produce casi exclusivamente por migración de iones disueltos en los poros capilares del hormigón. A diferencia de lo que ocurre con soluciones no confinadas, los iones no pueden moverse al polo opuesto por el camino más corto. Ellos tienen que recorrer un estrecho camino con pequeños poros capilares y rodeados de partículas del bloque. Por esto, la actual distancia de recubrimiento, por ejemplo desde el refuerzo a la superficie del hormigón, es más larga que el espesor de recubrimiento. Además los iones sólo pueden ser transportados por poros abiertos, no por cerrados. También, la velocidad de migración de los iones en el hormigón depende tanto del volumen del poro como de la distribución y geometría de los mismos. Como los poros del hormigón proceden de la matriz del cemento, la posterior distribución de los mismos depende de la relación a/c, la compactación y curado del hormigón, etc., y la velocidad del transporte del Cl^- hacia fuera, varía de un caso a otro. Por esta razón, el movimiento de los iones causado por difusión y convección es más lento en el hormigón que en soluciones no confinadas. Comparado con el movimiento causado por migración, la contribución de la difusión y convección puede ser despreciables cuando se aplica densidades de corriente elevadas para la EEC.

La velocidad a la que el cloruro se extrae es directamente proporcional a la cantidad de corriente que pasa por el hormigón. Para un voltaje dado la corriente es mayor cuanto menor es la resistencia eléctrica del hormigón, de este modo, cuanto más húmedo está el hormigón, más eficaz resulta el tratamiento. La parte de corriente que es transportada por los iones cloruro es proporcional a su concentración.

1.4.4. Eficiencia de la EEC

1.4.4.1. Estrategias para determinar experimentalmente la eficiencia de la EEC

a) Determinar la disminución del contenido de Cl^- en el hormigón, por análisis químicos

Una manera de evaluar la eficiencia de la EEC es analizar muestras del contenido inicial de cloruro antes de comenzar las experiencias, y determinar la reducción del mismo, analizando muestras de testigos extraídos de los elementos estructurales, en las etapas intermedias de la EEC y al final de la misma, que es el procedimiento que hemos seguido en este trabajo.

La eficiencia varía para cada punto de muestreo, ya que depende de la concentración inicial de Cl^- , intensidad de campo eléctrico en dicho punto, resistividad, etc. También varía con el tiempo porque disminuye el contenido de Cl^- y aumenta el de

otros iones presentes en la disolución interna del hormigón (*Vennesland, 1996*), que también contribuyen al transporte de carga eléctrica.

Pueden determinarse eficiencias puntuales y también calcular por integración una eficiencia global para todo el elemento estructural. En el presente trabajo, hemos calculado eficiencias en diferentes profundidades, en muchos casos, para estudiar la reducción de ión cloruro en zonas cercanas o alejadas de las armaduras. También, se ha calculado la eficiencia global según el estudio en cuestión.

La eficiencia también depende del electrolito usado en el ánodo. El carbonato sódico da valores muy bajos debido a la disminución del número de transporte del cloruro por el aumento de la concentración de hidróxido. El agua y el hidróxido cálcico dan valores de eficiencia similares (*Cobo, 2001*).

b) Determinar el estado de corrosión del acero antes y después de la EEC mediante técnicas electroquímicas (E_{corr} , I_{corr})

Los valores de E_{corr} pueden ser usados para establecer el estado activo o pasivo de las armaduras (*Andrade, 1989; Odden, 1994*). La comparación de los valores de E_{corr} antes y después de la EEC es el modo más habitual para evaluar el comportamiento de una estructura reparada.

Como el potencial de corrosión es función de un gran número de variables (contenido de humedad y oxígeno del hormigón, espesor de recubrimiento, etc.) no se deben extraer conclusiones cuantitativas de su medida, ya que no da información de la cuantía de la corrosión, sino solo de que este proceso se haya producido o no. (*Andrade, 1989*). *Elsener y col. (Elsener, 1993)*, realizaron medidas sistemáticas del E_{corr} antes y después de la EEC para evaluar la eficiencia de dicho tratamiento en estructuras reales.

Las medidas de la velocidad de corrosión, I_{corr} , se pueden determinar mediante la aplicación de la técnica de resistencia de polarización (R_p). Estas medidas parecen no dar valores reales en periodos de tiempo cortos después de la interrupción de la corriente. Probablemente es debido a los cambios químicos inducidos en las armaduras (como la alta alcalinidad y la baja actividad del O_2) (*Green, 1993*)

En el presente trabajo se han realizado medidas de E_{corr} e I_{corr} , en diferentes condiciones de humedad y en diversos momentos del tratamiento. Se midieron potenciales y velocidades de corrosión después de pasadas horas o varios días al terminar cada etapa, e incluso años después de finalizar el tratamiento.

1.4.4.2 Modelos matemáticos para predecir la eficiencia de la EEC

Algunos autores (*Polder*, 1993; Andrade, 1995; Castellote, 2000; Wang, 2001*), entre otros, han descrito modelos matemáticos de extracción electroquímica de cloruros del hormigón. Describiremos brevemente algunos de ellos.

- Modelo matemático de extracción electroquímica publicado por Polder y col., 1993

La eficiencia de la técnica de EEC se puede definir como la cantidad de cloruro que pueden ser extraída por una cierta carga pasada a través del hormigón (*Polder**, 1993)

Polder la describió como sigue:

$$C_{ext} = I \cdot t \cdot CRE \cdot G/F \quad (1.25)$$

C_{ext} Cantidad de cloruros extraídos por unidad de superficie

I: Densidad de corriente, referida a la superficie del acero

t: Tiempo de flujo de corriente

CRE: Factor de eficiencia de la extracción (igual al número de transporte del cloruro)

G: Factor de geometría (superficie del acero/ superficie del hormigón)

F: Constante de Faraday.

De acuerdo con la ecuación (1.25) la cantidad de cloruros extraídos por una cierta carga ($I \cdot t$) es directamente proporcional al número de transporte del cloruro y a un factor geométrico. El último es debido al hecho de que los cloruros no pueden ser extraídos del hormigón por la vía más corta sino a través de caminos tortuosos en la matriz cementicia.

El número de transporte del cloruro depende de los parámetros fundamentales químicos que afectan a la movilidad de iones: la carga y la concentración de los iones en la disolución de los poros. Define la cantidad de corriente transportada por estos iones con relación a la corriente total. Aumenta, y por tanto también lo hace la eficiencia, cuando la concentración de iones cloruro es alta y la de otros iones con carga negativa es baja.

- Modelo matemático de extracción electroquímica publicado por Andrade y col., 1995

Fue desarrollado siguiendo los principios electroquímicos clásicos. Así, el movimiento de cloruros durante la extracción, puede modelizarse mediante ecuación de Nernst-Planck, especialmente aplicada a las condiciones límites de un proceso de desorción.

Para el caso de una concentración de cloruros constante en el hormigón, las soluciones matemáticas se dan en la literatura tanto para una operación potenciostática como galvanostática.

- a) En condiciones potencioestáticas, el gradiente de concentración a lo largo del experimento viene dado por:

$$C_x = C_i \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \quad (1.26)$$

- b) y en condiciones galvanostáticas:

$$C_x = C_i - \frac{It_{Cl}}{n FAD} \left[2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{x^2}{4 Dt} \right) - x \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1.27)$$

Siendo:

C_x : Concentración de cloruro en función del t y de x

C_i : Concentración superficial

I: Intensidad de corriente

D: Coeficiente de difusión

x: Profundidad

t: tiempo de exposición

F: Cte de Faraday

n: número de electrones transferidos

A: Área del electrodo

- c) Cuando los cloruros penetraron desde el exterior siguiendo un proceso no estacionario, se desarrolló un programa de ordenador usando diferencias finitas. Se demostró que es posible calcular la duración del tratamiento electroquímico a partir de: a) el valor del coeficiente de difusión del cloruro durante el proceso de intrusión o, b) de un valor práctico inicial para averiguar la difusividad real que gobierna el proceso.

- Modelo matemático de extracción electroquímica publicado por Castellote y col., 2000

Este estudio está basado en el trabajo anterior, realizado por los mismos autores (Andrade, 1995).

Debido al aumento de la concentración de ión hidróxido generado como consecuencia de la reacción catódica de electrolisis del agua, el coeficiente de difusión de iones cloruros disminuyó durante los experimentos de extracción de cloruros.

Basándose en ecuaciones anteriores, se llevó a cabo en este artículo el modelo matemático de extracción. Este modelo permite el cálculo del tiempo necesario para lograr un porcentaje particular de extracción de cloruros en función de la carga que pasa, así como también el perfil del cloruro restante en el hormigón. Se dan ejemplos numéricos en casos donde los cloruros se distribuyen homogéneamente para ilustrar el modelo. Estos resultados están de acuerdo con los ya publicados por otros autores.

- Modelo matemático de extracción electroquímica publicado por Wang y col., 2001

Los autores presentan un modelo bidimensional, realizado con ordenador, para simular la extracción de cloruro del hormigón por un proceso electroquímico (*Wang, 2001*). El modelo considera no solo los efectos de la unión electrostática de iones cargados en una mezcla multi-componente, sino también la influencia de otros factores, como la absorción de iones en la interfase entre el electrolito líquido y las fases sólidas de cemento debido a uniones iónicas, efectos de porosidad y de estrechamiento de la estructura porosa. El modelo proporciona un sistema de ecuaciones no lineales de convección-difusión con coeficientes variables que se resolvieron utilizando el método de elementos finitos de Galerkin.

En este modelo se discuten también los efectos producidos por la densidad de corriente aplicada externamente, tiempo de tratamiento, y la posición del ánodo sobre la eficiencia de la EEC. Los resultados numéricos mostraron que la posición del ánodo juega un papel importante en la extracción de cloruro. También, se considera que el proceso electroquímico no solo reduce la concentración de iones cloruro, sino que también aumenta la concentración de iones hidróxido cerca del acero.

En nuestro trabajo no se han utilizado modelos matemáticos para predecir la eficiencia de la EEC. Hemos hecho referencia a aspectos prácticos, tales como: efecto de las paradas, del punto de toma de muestra, del tipo y disposición del ánodo y de la disposición geométrica de las armaduras. Por tanto, hemos determinado la eficiencia experimentalmente.

1.4.5. Comportamiento a largo plazo.

Como es sabido cuando los cloruros son extraídos a través de la superficie, mediante EEC, estos nunca son extraídos completamente. Existe el riesgo de que los cloruros que permanecen en el hormigón puedan retroceder, por difusión, hacia la armadura y estimular un proceso de corrosión posterior. Cuántos cloruros se difunden, en qué tiempo y desde qué distancia depende, naturalmente, de un número de parámetros, como son: el volumen y diámetro de los poros capilares del hormigón, el secado de los poros y el grado de fijación de los cloruros por parte del hormigón. La difusión ocurre más lentamente cuanto más tortuosa y seca está la red de poros. En condiciones idénticas de almacenamiento, cuanto más poroso sea el hormigón (mayor a/c) se seca más rápidamente que un hormigón con baja porosidad (baja a/c), de forma que los cambios en la velocidad de difusión no son afectados de la misma manera en hormigones diferentes. Por tanto, no es posible predecir, basándose en la formulación de

un hormigón, cuan rápidamente van a ser transportados los iones disueltos en un hormigón seco.

Debido a la dificultad de extraer cloruros por detrás del refuerzo, existe el riesgo de que el cloruro existente en esas zonas se mueva por difusión después del tratamiento y alcance la armadura, produciendo concentraciones de cloruros alrededor de las barras superiores a los límites permitidos.

Bennett y col (*Bennett**, 1993) estudiaron el comportamiento en losas transcurridos 40 meses de la finalización del tratamiento, no obteniendo redistribuciones apreciables. Las experiencias se realizaron con contenidos muy pequeños de cloruros detrás del refuerzo. Con hormigones muy contaminados por detrás de las armaduras, podrían darse redistribuciones importantes de cloruros.

Polder y col. (*Polder*, 1993 y 1994) obtuvieron redistribuciones de cloruro similares a las debidas a un proceso de difusión, después de aplicar el tratamiento a un conjunto de prismas de hormigón que se expusieron posteriormente al exterior.

1.4.6. Aspectos prácticos de la aplicación de la EEC

La EEC es un método indicado como tratamiento preventivo. Esto significa un amplio campo de aplicación en estructuras donde los niveles de concentración de cloruros no exceden a los críticos y, consiguientemente, la corrosión todavía no se ha iniciado.

Antes de proceder a la ejecución del tratamiento hay que realizar una inspección preliminar de la estructura en la que debe determinarse:

- Recubrimiento del hormigón. Se debe medir el espesor medio del recubrimiento y sus variaciones. Grandes variaciones en el espesor disminuyen la eficiencia de los tratamientos electroquímicos. Cuando la variación es muy grande no es posible utilizar estos tratamientos.
- Contenido y distribución de ión cloruro.
- Estado de la corrosión del acero.
- Continuidad eléctrica de la armadura. Es necesaria para poder aplicar los tratamientos. Si existen discontinuidades deben corregirse con conexiones adicionales.
- Continuidad eléctrica del hormigón. Se precisa una continuidad electrolítica uniforme en el hormigón situado entre la armadura y el ánodo exterior. Las grietas, delaminaciones o reparaciones anteriores con morteros de polímero de alta resistividad impiden un flujo de corriente uniforme.

- Presencia de áridos potencialmente reactivos. Debe investigarse la reactividad de los áridos del hormigón porque la reacción árido-álcali se puede ver estimulada por el incremento del contenido en álcalis que producen estos tratamientos.
- Presencia de aceros pretensados. Con fuertes polarizaciones catódicas el hidrógeno puede penetrar en el acero y fragilizarlo por lo que se hace necesario un estudio previo en estructuras con este tipo de acero.

Antes de comenzar un tratamiento electroquímico debemos elegir el sistema que funcionará como ánodo, determinar los parámetros del proceso, cómo controlar el tratamiento y el criterio de finalización del mismo.

A) Sistema que funciona como ánodo

Se compone de un ánodo, un sistema que conduce la corriente y un electrolito. El ánodo tiene aproximadamente la misma extensión que la superficie de la estructura a tratar y debe conducir la corriente. Se suelen utilizar mallas de un material inerte como el titanio. El ánodo se puede disponer de varias formas, o envuelto por capas de electrolito sólido, o sumergido en electrolito líquido. En los estudios realizados en el presente trabajo se utilizó agua como electrolito.

Uno de los principales problemas asociados con las primeras aplicaciones de la EEC fue el uso de electrolitos líquidos (*Slater, 1976; Morrison, 1976*) los cuales complicaban o impedían la aplicación de la EEC al enfrentarse a superficies de hormigón curvas o verticales o inclinadas. Este problema fue solventado, usando electrolitos sólidos como capas adherentes a la superficie del hormigón: pinturas conductoras, gel, hormigón gunitado (*Vennesland, 1986*), o mezcla de pasta de celulosa embebiendo al ánodo (*Vennesland, 1990*), o conteniendo partículas de carbón, para incrementar la conductividad y para ayudar a igualar la distribución de corriente dentro del electrolito sólido (*Roper, 1993*). Otra propuesta fue el uso de un sistema anódico integrado que consistía en un sistema polimérico poroso embebiendo al ánodo (*Lankard, 1975; Bennett, 1994*) cuya forma más simple consistía en una disposición de sandwich con dos capas de bayetas embebiendo un material anódico flexible que se adapta a la forma de la superficie.

B) Parámetros del proceso

Los parámetros que controlan el proceso son la densidad de corriente y el tiempo de tratamiento.

En principio es equivalente una densidad de corriente pequeña en un largo período de tiempo y una densidad de corriente alta en un corto período de tiempo, siempre que la carga total sea la misma en ambos casos.

La cantidad de cloruro extraído viene dada por la carga total que ha pasado entre el ánodo y el cátodo y la eficiencia de la extracción. Se puede reducir el 50% del contenido inicial de cloruro pasando una carga total de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ (*Elsener, 1993*). Otros autores han estudiado la influencia de la densidad de carga en la eficiencia de la EEC (*Castellote, 1999*). La cantidad de carga total pasada, en nuestro trabajo, fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ y en uno de los estudios de $10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

Se ha encontrado en la bibliografía diferentes densidades de corriente utilizadas en diversos trabajos de investigación. Polder y col. utilizaron densidades de corriente entre $0.6-4 \text{ A/m}^2$ (Polder, 1994). Tritthart realizó una experiencia de EEC aplicando una densidad de corriente de 1 A/m^2 (Tritthart, 1995). Tang y col. utilizaron 0.7 , 1.0 y 1.3 A/m^2 (Tang, 1995). Otros autores realizaron experiencias de EEC, aplicando densidades de corriente entre $1-5 \text{ A/m}^2$ (Ihekwaba, 1996; Bertolini, 1996; Ihekwaba, 1998; Castellote, 1999). Se usan densidades de corriente de $1-5 \text{ A/m}^2$ respecto a la superficie de hormigón, con duraciones que oscilan entre unas pocas semanas y unos pocos meses dependiendo del contenido inicial de cloruros, la distribución de cloruros en el hormigón, el origen de los cloruros, la calidad del hormigón, la distribución de las armaduras y la distribución de la corriente.

C) Control del tratamiento

Para controlar la evolución del tratamiento, se pueden hacer perfiles de cloruros sobre testigos, en las diferentes etapas, e ir analizando la variación de la concentración de cloruros.

D) Criterio de finalización del mismo

Los criterios que aparecen en la bibliografía consultada hacen relación a la disminución de la concentración de cloruros por debajo de un valor crítico, pero no se hacen valoraciones acerca de la velocidad de corrosión de la armadura en el caso en el que el refuerzo estuviera corroyéndose. A este criterio de finalización debería añadirse la determinación del estado de corrosión de las armaduras por técnicas de extracción electroquímica.

1.4.7. Efectos colaterales de la EEC

La EEC tiene algunos efectos colaterales, que pueden resultar perjudiciales para la durabilidad del hormigón, los más importantes son:

- Reacción árido silíceo-álcali
- Reducción del enlace entre acero y hormigón
- Evolución de hidrógeno y fragilización del acero de refuerzo

1.4.7.1. Reacción árido silíceo-álcali

Un aumento en la concentración de OH^- en la disolución intersticial alrededor del refuerzo tiene un efecto positivo en términos de protección frente a la corrosión. Sin embargo en el caso de un hormigón que contenga partículas de árido silíceo reactivo, esto puede resultar peligroso porque puede iniciar o acelerar el daño debido a la reacción árido silíceo-álcali.

Para estudiar esta cuestión, Bennett y col (*Bennett, 1993*) realizaron ensayos en hormigones elaborados con áridos reactivos a los que sometieron a condiciones muy adversas: densidad de corriente 6 A/m^2 y carga total de $10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ y una disolución de borato sódico muy concentrada (0.3 M) como electrolito exterior. Bajo estas condiciones se desencadenó la reacción árido-álcali, produciéndose el agrietamiento del hormigón. Empleando como electrolito exterior una disolución 0.1 M de borato de litio, la reacción no se desencadenó, por la formación de un silicato insoluble de litio muy poco propenso a la expansión.

1.4.7.2. Reducción de la adherencia entre el acero y el hormigón

Es conocido, a partir de estudios llevados a cabo en el contexto de la protección catódica que la fuerza de enlace entre el acero de refuerzo y el hormigón podía ser dañada por la acción de la corriente continua. Los cambios en la fuerza de enlace entre el acero y el hormigón que ocurren durante la EEC fueron investigados por Bennett y col (*Bennett, 1993*) en prismas de hormigón que contenían cloruros a los que se les hizo pasar distintas densidades de corriente (0.02, 1 y 5 A/m^2) y densidades de carga ($7.2 \cdot 10^5$, $1.8 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ y $7 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) a través de la armadura. La resistencia última a la adherencia se redujo en una medida de un 11% pero no se detectó una influencia de la densidad o de la carga pasada en el valor de la reducción

Ihekwa y col. (*Ihekwa, 1996*) comprobaron que la aplicación de la EEC a hormigones armados altera la adherencia entre hormigón y acero. Se emplearon muestras con dos cantidades de cloruro (1.7 y 3.0% respecto a la masa de cemento) a las que se hizo pasar dos densidades de carga ($3.6 \cdot 10^3$ y $1.08 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ respecto a la superficie de hormigón) durante 8 semanas. La reducción en los valores de adherencia dependió de la densidad de corriente aplicada y de la cantidad de cloruros presentes en el hormigón.

Vennesland y col. (*Vennesland, 1996*) obtuvieron reducciones significativas en la tensión de adherencia (de hasta el 60%) durante un tratamiento de EEC empleando un rango de densidades de carga entre $2 \cdot 10^6$ y $18 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ de superficie de acero. Sorprendentemente la tensión aumentó para cargas de $36 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

El descenso de la fuerza de enlace es causado por los cambios en la composición de la matriz cementicia endurecida que ocurre por acción de la corriente aplicada, como es la gran acumulación de hidróxido alcalino alrededor del cátodo. Esto puede conducir a un debilitamiento de la matriz cementicia y por tanto a una pérdida de enlace. Page y col. (*Page, 1994*) observaron que la concentración de SO_4^{2-} y Cl^- aumentó en la disolución de los poros alrededor del cátodo durante el paso de corriente (5 A/m^2 y 12 semanas). De lo cual dedujeron que la estabilidad de los sulfatos y cloroaluminatos era debilitada por la alta concentración local de álcalis. Sugirieron también que la composición de la fase S-C-H era modificada por la entrada de iones Na^+ y K^+ , respectivamente. A su vez, Bennett y col. observaron una desintegración de las fases que contienen azufre en el hormigón causada por el aumento de la concentración de hidróxidos alcalinos (*Bennett, 1993*). El microscopio electrónico reveló un marcado aumento en la concentración total de sodio y azufre alrededor del refuerzo. Los autores

encontraron claras evidencias de depósitos de compuestos ricos en azufre y sodio en los poros de la matriz cementicia endurecida. También encontraron un significativo aumento en la porosidad de la pasta cementicia con una mayor proporción de poros entre 1 y 10 μm que la pasta no polarizada.

1.4.7.3. La fragilización del acero por absorción de hidrógeno.

Debido a la polarización negativa en el acero, se produce la formación de átomos de hidrógeno en su superficie. Estos se difunden hacia el interior, uniéndose para formar hidrógeno H_2 gas en las imperfecciones y huecos característicos de la red tridimensional de átomos de hierro. La acumulación de hidrógeno conlleva un efecto negativo debido a la presión ejercida en las paredes por el mismo.

Bennett y col. estudiaron si la evolución de hidrógeno resulta peligrosa para el refuerzo, en las condiciones en que habitualmente se desarrolla la EEC (*Bennett, 1993*). Ensayaron, a tracción con velocidad constante, barras de acero entalladas, que previamente habían sido sumergidas en una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturada y se polarizaron catódicamente.

Observaron que con las densidades de corriente normalmente aplicadas en la EEC, no tenía una influencia significativa en la carga última de rotura del acero. Sin embargo, se produjo una reducción en la elongación de ruptura al 80% del correspondiente a las muestras que no habían sido polarizadas. Aparentemente, se había absorbido el suficiente hidrógeno como para poder cambiar las propiedades mecánicas del acero, aunque ensayos posteriores mostraron que se restauró bastante deprisa buena parte de la capacidad de alargamiento máximo, hasta valores del 90% del primitivo, cuando se cortó la corriente. A tenor de los resultados anteriores podría pensarse en una rápida liberación del hidrógeno absorbido por el acero. Así, mientras que el flujo de corriente no había tenido influencia en la resistencia, si que la tenía en las propiedades plásticas del acero de refuerzo, esto obliga a reducir al máximo las cargas dinámicas durante el tratamiento.

De todas formas, con carácter general, los autores concluyeron que las densidades de corriente y las cargas habitualmente recomendadas para la extracción de cloruros no tenían un efecto negativo sobre el acero..

1.5. Métodos electroquímicos utilizados para el estudio de la corrosión

1.5.1. Medida de potencial de corrosión

La corrosión de un metal en medio acuoso, como es el caso de la armadura dentro del hormigón, es un fenómeno que engloba dos semirreacciones de oxidación-reducción, por un lado la oxidación del Fe a Fe^{2+} , y por otro lado la reducción del oxígeno. La intensidad del proceso anódico y del proceso catódico son iguales, y son identificadas como la intensidad de corrosión del proceso, I_{corr} , que es la magnitud eléctrica utilizada como medida de la velocidad de corrosión. En estas condiciones, el metal se corroe a un potencial característico de su naturaleza y de la del medio. A este potencial al que se encuentra el metal se le denomina potencial mixto o de corrosión, E_{corr} .

La medida de potencial de corrosión consiste en determinar la diferencia de potencial eléctrico entre el acero de las armaduras y un electrodo de referencia que se coloca en la superficie del hormigón.

El E_{corr} no cuantifica la proporción de metal que se corroe por unidad de área. Por ello estos valores no deben considerarse más que como valores orientativos y de validez estrictamente cualitativa, sin que se pueda establecer de una forma general y para cualquier condición de exposición una relación constante entre E_{corr} y la cinética del proceso.

La interpretación de las medidas de potencial de corrosión se suele hacer calificando el riesgo según el criterio (*Norma ASTM C-876-91*):

E_{corr} (SCE)/mV	Riesgo de corrosión
> -200	10%
-200 a -350	50%
< -350	90%

1.5.2. Medida de resistividad

La medida de la resistividad del hormigón ayuda a interpretar el valor de la velocidad de corrosión I_{corr} , ya que está íntimamente relacionada con el contenido de

humedad del hormigón. El parámetro normalmente medido con las distintas técnicas es la resistencia eléctrica del hormigón (R_e), utilizándose normalmente como unidad de medida el $K\Omega$. La resistividad se calcula a partir de la R_e teniendo en cuenta el factor geométrico. Sus unidades son por tanto $K\Omega \cdot cm$.

Se han establecido distintos rangos gracias a la experiencia en laboratorio, en relación con la probabilidad de corrosión (Alonso, 1988) (Feliú, 1989):

Resistividad

> 100-200 $K\Omega \cdot cm$

50-100 $K\Omega \cdot cm$

10-50 $K\Omega \cdot cm$

< 10 $K\Omega \cdot cm$

Probabilidad de corrosión

No permite distinguir entre acero en estado activo o pasivo de corrosión. Las velocidades de corrosión I_{corr} serán muy bajas, independientemente del contenido de cloruros o nivel de carbonatación.

Velocidades de corrosión bajas

Velocidades de corrosión moderadas o altas, en hormigones carbonatados o con cloruro

La resistividad no es el parámetro controlante del proceso. El valor de I_{corr} obtenido reflejará la cota superior de la velocidad de corrosión en ese hormigón para un determinado contenido de cloruros o un nivel de carbonatación

1.5.3. Medida de la velocidad de corrosión a través de la Resistencia de polarización

La resistencia de polarización es una técnica que fue descrita a finales de la década de los 50 (Stern, 1957). Se trata de una técnica cuantitativa y no destructiva, que permite la estimación de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en un medio. Es la técnica más utilizada para medir la velocidad de corrosión en las armaduras del hormigón armado, aunque tiene algunas limitaciones. El procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. En la práctica se aplica una pequeña polarización, ΔE , de ± 10 mV y se mide la densidad de corriente resultante, ΔI , dando nombre al método el hecho de que las dimensiones del cociente $\Delta E/\Delta I$ sean las de una resistencia.

La resistencia de polarización está relacionada con la velocidad de corrosión instantánea a través de la fórmula de Stern (*Stern, 1957*), que referida a la unidad de superficie es:

$$I_{corr} = B/R_p$$

Las unidades habituales en las que se expresa la velocidad de corrosión son $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

El valor de B puede variar entre 13 y 52 mV en la mayoría de los sistemas metal-medio. En el hormigón armado se asumen valores de 26 mV para el acero activo y de 52 mV para el acero pasivo.

Los primeros autores que aplicaron esta técnica a probetas de hormigón armado (*Andrade, 1973*), y posteriormente, (*Andrade, 1977*) (*González, 1977*) encontraron una relación cuantitativa aceptable entre las estimaciones electroquímicas deducidas de la fórmula de Stern y las pérdidas de peso de los aceros obtenidas por vía gravimétrica.

La ventaja de este método, reside en que las polarizaciones aplicadas son tan pequeñas que no alteran prácticamente el electrodo en el proceso de medida. Por tanto, una sola probeta permite innumerables medidas y seguir el proceso de evolución con el tiempo. Es además lo suficientemente exacto como para distinguir, sin riesgo de error, entre las condiciones de las variables aceptables e inaceptables, ya que circunstancias tales como la carbonatación o la presencia de cloruros, pueden hacer aumentar la velocidad de corrosión en algunos órdenes de magnitud (*Andrade, 1977*)

La principal utilidad del método, es que determinando la velocidad instantánea de corrosión en función del tiempo, es posible determinar la vida residual de la estructura, en el momento de la medida, considerando que se puede conocer la pérdida de sección ocurrida antes del momento de la medida.

La interpretación de las medidas de velocidad de corrosión con relación al nivel de corrosión ha sido determinada a partir de una experiencia previa en laboratorio (*Andrade, 1977*), (*Andrade, 1978*), (*Andrade, 1990*) que luego fue comprobada para la utilización de la técnica in situ (*J. Rodríguez, 1993*) es la siguiente.

<u>Velocidad de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)</u>	<u>Nivel de corrosión</u>
< 0.1	Despreciable.
0.1 a 0.5	Baja
0.5 a 1	Moderada
>1	Alta

2. Objetivos

Objetivos

La finalidad del presente trabajo ha sido profundizar en el estudio de la técnica de extracción electroquímica de cloruros (EEC) en el hormigón, mediante pruebas con elementos estructurales preparados en el laboratorio. A partir de los estudios realizados, se pretende aportar datos experimentales que supongan un avance en el estado de conocimiento de este particular campo de la ciencia y aportar nuevas experiencias a las ya descritas por diferentes autores anteriormente.

Aún quedan incógnitas que resolver, como qué densidad de corriente se ha de aplicar, qué tipo y disposiciones anódicas son las adecuadas, cual debe ser la posición del punto de toma de muestras, la conveniencia de realizar paradas durante el tratamiento, cómo influye la disposición geométrica de las armaduras etc. Se debe conocer la influencia de todos estos parámetros, a la hora de realizar un estudio económico y técnico para saber si es ventajosa la utilización de la técnica de EEC para combatir la corrosión.

Este trabajo se ha dividido en 7 estudios diferentes. En todos se ha aplicado la técnica de la EEC a elementos estructurales preparados en el laboratorio. Estos elementos fueron contaminados con cloruros, en diferentes cantidades según el estudio, y se adicionaron durante el amasado, como disolución de NaCl, durante su fabricación. Se han cambiado las condiciones experimentales con el fin de estudiar la eficiencia de la técnica en cada una de ellas. Se ha estudiado su dependencia con la posición del punto de toma de las muestras, con la densidad de corriente aplicada, con el tipo de hormigón, con las paradas realizadas en etapas intermedias de aplicación de la técnica, con el tipo de disposición geométrica de las armaduras y con el tipo y disposición del ánodo. Se realizó un último estudio para aplicar la técnica de EEC en diferentes morteros de cemento en vez de hormigones, como en los casos anteriores, utilizando aditivos y con objeto de analizar la capacidad de combinación de los iones cloruro en los mismos.

Los estudios a los que nos hemos referido anteriormente se detallan a continuación:

- **Estudio 1:** Influencia de la posición del punto de toma de muestras respecto a la posición de las armaduras para la evaluación de la eficiencia en la disminución de la concentración de cloruro.
- **Estudio 2:** Influencia de la densidad de corriente aplicada en la eficiencia de la técnica de EEC.
- **Estudio 3:** Influencia de las paradas realizadas durante el tratamiento en la eficiencia de la EEC.
- **Estudio 4:** Influencia de la disposición geométrica de las armaduras en la eficiencia de la EEC.

- **Estudio 5:** Influencia del tipo de disposición anódica en la eficiencia de la EEC.
- **Estudio 6:** Influencia de la carbonatación sobre la EEC.
- **Estudio 7:** Influencia del proceso de extracción electroquímica de cloruros sobre la capacidad de combinación de cloruros para distintos morteros de cemento.

3. Método Experimental

3.1. Preparación de los elementos estructurales

3.1.1. Preparación de los bloques, probetas y columnas de hormigón

3.1.1.1. Materiales utilizados.

Los materiales utilizados para la elaboración de los elementos estructurales son: áridos, cemento, agua, NaCl, plastificante y acero. A continuación se describe más detalladamente las características de estos materiales:

- Áridos.

Los áridos utilizados son de naturaleza caliza, procedentes de machaqueo, usándose dos tipos: grava y arena.

El tamaño máximo del árido es 20. Para el análisis granulométrico de los áridos se ha seguido la norma 7.050/85 UNE, obteniéndose los resultados que muestran la siguiente tabla.

Abertura tamiz(mm)	GRAVA		ARENA	
	Parcial	Acumulado	Parcial	Acumulado
40	0	0	0	0
20	0.5	0.5	0	0
10	93.9	94.4	0	0
5	5.6	100	0	0
2.5	0	100	24.6	24.6
1.25	0	100	31.2	55.8
0.63	0	100	18.1	73.9
0.32	0	100	10.2	84.1
0.16	0	100	5.4	89.5
Módulo granulométrico	6.95		3.28	

Tabla 3.1. Composición granulométrica de la grava y de la arena utilizada.

- Cemento

El hormigón se ha elaborado con cemento CEM II/ AL 32,5, de acuerdo con lo establecido en las recomendaciones generales para la utilización de los cementos (*RC-97, Instrucción para la Recepción de Cementos, 1997*)

- Agua

Para la fabricación de las probetas se ha utilizado agua destilada.

- NaCl

El cloruro fue añadido a la mezcla durante el proceso de amasado, como NaCl disuelto en agua, para conseguir los siguientes contenidos de cloruro expresados como porcentaje de Cl⁻ referido a la masa de cemento: 0.5, 1, 2 y 4% , según el estudio correspondiente. El NaCl se añade disuelto en el agua de amasado del hormigón, para simular en laboratorio un ambiente químicamente agresivo que acelere el proceso de corrosión y desencadene la despasivación del acero.

- Plastificante

En uno de los tipos de hormigón (Hormigón tipo B) fabricado se utilizó plastificante en una proporción del 0.4 % respecto a la masa de cemento. El tipo de plastificante usado ha sido el Plastiment HP-1 (Sika), compuesto a base de polímeros sintéticos y exento de cloruros.

- Acero

Se han utilizado barras de acero corrugado de diámetro 8, 10 y 12 mm.

3.1.1.2. Dosificación

La dosificación del hormigón consiste en encontrar las proporciones en las que hay que mezclar los diferentes componentes del mismo para conseguir unas determinadas características de durabilidad, consistencia, resistencia, compacidad, etc. El hormigón se fabrica en una hormigonera de 150 litros de capacidad.

Se fabricaron dos tipos de hormigón para todos los estudios

3.1.1.2.1. Hormigón tipo B

La dosificación del mismo aparece reflejada en la tabla 3.2.

MATERIALES	DOSIFICACIÓN
Grava (kg/m ³)	921,6
Arena (kg/m ³)	950
Cemento (kg/m ³)	341,6
% CI (ref. masa cemento)	1 %
Agua destilada (l/m ³)	171,6
Plastificante (kg/m ³)	1,367
Relación a/c	0.5

Tabla 3.2. Dosificación Hormigón tipo B

3.1.1.2.2. Hormigón tipo M

La dosificación del mismo aparece reflejada en la tabla 3.3.

MATERIALES	DOSIFICACIÓN
Grava (kg/m ³)	1050
Arena (kg/m ³)	1083.2
Cemento (kg/m ³)	195
% CI (ref. masa cemento)	3% o 4%
Agua destilada (l/m ³)	200
Relación a/c	1

Tabla 3.3. Dosificación Hormigón tipo M

Los bloques de hormigón fueron preparados en el laboratorio a 20 °C y 90% HR con una compactación mecánica utilizando un vibrador eléctrico modelo VPAM de 1100 w de potencia y 2850 rpm.

Inmediatamente después de la preparación, los bloques, dentro del molde, fueron recubiertos con una película de polietileno de 0.2 mm de grosor para mantener las condiciones de temperatura y humedad.

Pasadas 24 horas del amasado se desmoldan los elementos estructurales y el curado de los mismos se realiza en una cámara de humedad (HR \cong 100%) durante 28 días.

3.1.2. Preparación de los morteros estudiados.

Se prepararon dos tipos diferentes de probetas dependiendo de la experiencia. Un tipo fue usado para estudiar la capacidad de combinación de los cloruros en los morteros. Otro tipo fue usado para aplicar la EEC.

3.1.2.1. Tipos de cementos.

- Cemento Portland, CEM I 52.5R UNE-EN 197-1:2000, de acuerdo con la RC-97, designado como R. Este cemento también se utilizó para los morteros Hy F en los que se mezcló con humo de sílice y fibra de carbono, respectivamente.
- Cemento Portland Resistente a Sulfatos, I 52.5/SR UNE 80303-1:01, de acuerdo con RC 97, designado como SR.
- Cemento con Cenizas Volantes, ESP VI 32.5 UNE 80307:01 de acuerdo con RC-97, designado como C.
- Cemento con Escorias Siderúrgicas, III/A 42.5/SR UNE 80303-1:01, de acuerdo con RC 97, designado como E.
- Cemento de Aluminato de Calcio, CAC/R UNE 80310-1:01, de acuerdo con RC 97, designado como A.

Composición de cementos

Cemento Portland

Este cemento, CEM I 52.5R según la RC-97 (Instrucción para la Recepción de Cementos, RC-97, Ministerios de Fomento y de Industria y Energía, Madrid, 1997), ha sido suministrada por CEMEX-Valenciana de Cementos Portland (San Vicente, Alicante) que nos proporcionó los siguientes datos:

Análisis químico	
Pérdida al fuego	2.9%
SiO ₂	19.4%
Al ₂ O ₃	5.1%
Fe ₂ O ₃	3.0%
CaO	61.3%
MgO	2.3%
SO ₃	3.4%
Na ₂ O	0.20%
K ₂ O	0.83%
Cl	0.016%

Tabla 3.4. Análisis químico cemento tipo R

Composición potencial del clinker utilizado	
C ₃ S	61.3%
C ₂ S	13.3%
C ₃ A	8.5%
C ₄ AF	9.6%

Tabla 3.5. *Composición potencial cemento tipo R*

Cemento Portland resistente a sulfatos

Este cemento, CEM I 52.5 /SR según la RC-97 , ha sido suministrada por CEMEX-Valenciana de Cementos Pórtland (San Vicente, Alicante) que nos proporcionó los siguientes datos:

Análisis químico	
Pérdida al fuego	2.3%
SiO ₂	19.5%
Al ₂ O ₃	4.0%
Fe ₂ O ₃	3.9%
CaO	62.8%
MgO	1.9%
SO ₃	3.4%
Na ₂ O	0.19%
K ₂ O	0.78%
Cl ⁻	0.010%

Tabla 3.6. *Análisis químico cemento tipo SR*

Composición potencial del clinker utilizado	
C ₃ S	63.3%
C ₂ S	11.3%
C ₃ A	4.1%
C ₄ AF	13.3%

Tabla 3.7. *Composición potencial cemento tipo SR*

Cemento de aluminato de calcio

Este cemento, CAC/R según la RC-97, ha sido suministrada por Cementos Molins (San Vicenç, dels Horts, Barcelona) que nos proporcionó los siguientes datos:

Análisis químico	
Al ₂ O ₃	40.9%
CaO	38.4%
Fe ₂ O ₃	15.5%
SiO ₂	2.9%

Tabla 3.8. Análisis químico cemento tipo A

- Determinación de cloruros: [Cl]⁻ < 0.01
- Determinación de humedad: La humedad es del 0.2%
- Densidad:
 - Densidad real = 3.2 g/cm³
 - Densidad aparente = 1.10 g/cm³
- Determinación del tiempo de fraguado:
 - Inicio: 155 min.
 - Final: 180 min.

Cemento con escorias siderúrgicas

Este cemento, III/A 42.5/SR según la RC-97, ha sido suministrada por LEMONA Industrial. S.A. (Lemona, Vizcaya) que nos proporcionó los siguientes datos:

Análisis químico	
Pérdida al fuego	2.64%
Residuo insoluble	1.12%
SiO ₂	23.07%
Al ₂ O ₃	6.89%
Fe ₂ O ₃	2.60%
CaO	56.43%
MgO	3.13%
SO ₃	2.46%
Na ₂ O	0.42%
K ₂ O	0.70%
Cl ⁻	0.018%

Tabla 3.9. Análisis químico cemento tipo E

Composición en núcleo	
Clinker	61%
E. de alto horno	36%
Caliza	3%

Tabla 3.10. Composición en núcleo cemento tipo E

Cemento con cenizas volantes

Este cemento, ESP VI 32.5 según la RC-97, ha sido suministrada por HISALBA (Carboneras, Almería) que nos proporcionó los siguientes datos:

Análisis químico	
Pérdida al fuego	3.2%
SiO ₂	32.6%
Al ₂ O ₃	16.1%
Fe ₂ O ₃	4.2%
CaO	37.4%
MgO	1.81%
SO ₃	2.21%
Na ₂ O	0.19%
K ₂ O	0.43%
Cl ⁻	0.02%
TiO ₂	0.91%
P ₂ O ₅	0.47%
Cenizas	48.5%

Tabla 3.11. Análisis químico cemento tipo C

Análisis químico	
Pérdida al fuego	4.6%
SiO ₂	47.5%
Al ₂ O ₃	28.6%
Fe ₂ O ₃	4.1%
CaO	5.6%
MgO	1.93%
SO ₃	0.01%
Na ₂ O	0.19%
K ₂ O	0.67%
TiO ₂	1.45%
P ₂ O ₅	0.81%
SiO ₂ reactiva	34.6%

Tabla 3.12. Análisis de cenizas volantes de cemento tipo C

- Determinación del tiempo de fraguado:

Inicio: 318 min.

Final: 422 min.

Fibras de carbón

Se define como fibra un filamento fino de materia con un diámetro del orden de $10\ \mu\text{m}$, una relación longitud-diámetro de 10:1 y una sección transversal inferior a $0,05\ \text{mm}^2$.

De acuerdo con la IUPAC las fibras de carbón se definen como fibras (filamentos, hilos bobinas, madejas) que contienen al menos un 92% en masa de carbono, usualmente en estado no grafitico.

Las fibras utilizadas en este trabajo han sido fibras de carbón de uso general (FCUG). El término carbono sólo se usará para hacer referencia al elemento carbono, mientras que cuando se quiera referir a un material que contiene a este elemento, se debe emplear el término carbón, refiriéndose con esto a un material compuesto mayoritariamente por el elemento carbono en disposición grafitica.

Las fibras tienen 10 veces más resistencia a tracción que el acero.

Su densidad es baja ($1,6\ \text{Kg/dm}^3$), lo cual implica que sus propiedades mecánicas específicas o por unidad de peso sean excepcionalmente elevadas.

Son químicamente inertes, excepto en ambientes fuertemente oxidantes o en contacto con ciertos materiales fundidos.

Humo de sílice

El humo de sílice es un subproducto que se origina en la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón a altas temperaturas en hornos eléctricos de arco para la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio. El humo, formado por partículas esféricas muy finas es extraído de los gases de escape de los calderos mediante filtrado electrostático de donde es tomado y sometido a una técnica de molido y purificado.

El humo de sílice también se recoge como un subproducto de aleaciones de silicio como las aleaciones de ferrocromo, ferromagnesio, ferromagnesio y aleaciones de silicio-calcio. En este proceso se producen combinaciones de Si-O en forma de vapor, que se oxida y condensa en forma de pequeñas esferas perfectas de SiO_2 vítrea de $0,1\ \mu\text{m}$ de diámetro.

Su uso en la construcción no empezó hasta después de mediados de los 70, ya que con anterioridad a esta fecha el humo de sílice obtenido como subproducto era vertido en el medio ambiente. Esta cuestión se debía a la ausencia de filtros electrostáticos capaces de retener partículas tan finas. Un aumento en la concienciación medioambiental junto con un desarrollo paralelo de la tecnología de filtración de sólidos, permitió recuperar cantidades crecientes de dicho subproducto. Desde entonces siguió aumentando su producción hasta convertirse en uno de los aditivos que más ha repercutido en el desarrollo de materiales de construcción compuestos de carácter hidráulico de altas prestaciones.

El humo de sílice recibe también otros nombres, como son: humo de sílice condensado o densificado, microsílíce, polvo de ferrosilicio, polvo de sílice de la chimenea o sílice amorfa.

El humo de sílice tiene una superficie específica del orden de los 20.000 m²/kg, frente a los 300 o 400 m²/kg del cemento Portland, con lo que se demuestra que una partícula por lo general es 100 veces más fina que una de cemento; la distribución del tamaño de las partículas indica que la mayoría son menores a un micrón.

Su aspecto es de color azul-grisáceo, que al mezclarse con agua da una pasta de color negro.

Está formado por partículas esféricas muy finas de un tamaño que oscila entre 0,01 y 1 µm en su estado densificado, que es la presentación comercial habitual.

Está constituido por finas partículas, de SiO₂, provenientes del proceso industrial anteriormente citado, con un contenido en óxido de silicio aproximadamente del 90%. Su efectividad es tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje SiO₂, el cual depende del proceso de obtención. El resto de elementos presentes se encuentran en concentraciones muy bajas.

Se trata de un material puzolánico muy reactivo, esta reactividad se debe fundamentalmente a la combinación de dos factores que son: su estructura no cristalina y su elevada superficie específica. Esta estructura consiste fundamentalmente en una estructura desordenada con enlaces de Si-O que se obtiene como consecuencia de la solidificación del material fundido.

3.1.2.2. Árido.

Se utilizó arena sílicea estandarizada [UNE-EN 196-1:1996] proporcionada por el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC, Madrid).

3.1.2.3. Dosificación.

Las probetas usadas para estudiar la capacidad de combinación de los cloruros fueron fabricados de la manera siguiente: se realizaron series de probetas de tamaño 4x4x16 cm, con diferentes contenidos de cloruro, para cada tipo de cemento, siguiendo la norma UNE-EN-1:1996. Se utilizan en cada amasada 450 gramos de cemento y 1350 gramos de arena normalizada, con una relación agua/cemento de 0.5. El cloruro fue añadido a la mezcla durante el proceso de amasado, como NaCl disuelto en agua, para conseguir los siguientes contenidos de cloruro expresados como porcentaje de Cl⁻ referido a la masa de cemento: 0, 0.05, 0.15, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1, y 2% para morteros R, SR, C, y A (tabla 3.13), y 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1, y 2% para morteros E, H, y F (tabla 3.14). De los primeros, se realizaron 9 amasadas por cada tipo de mortero (R, SR, C, y A), de cada una se obtuvieron 3 probetas de tamaño 4x4x16 cm. De los segundos, se realizaron 3 series, 11 amasadas por serie y tres probetas por amasada, por cada tipo de mortero (E, H, y F). Los gramos de NaCl añadidos en cada mezcla fueron descontados del peso de árido. En las series del tipo H, el 20% del cemento fue reemplazado por humo de sílice, es decir, la mezcla consistía de 360 g de cemento tipo R, 225 g de agua y 90 g de humo de sílice. En las series del tipo F, el 3 % del cemento fue reemplazado por fibra de carbono, material cementante consistía en 436.5 g de cemento tipo R, 225 g de agua y 13.14 g de fibra de carbono. Después de 24 horas, las probetas fueron desmoldadas e

introducidas en una cámara de humedad ($HR \cong 100\%$), a 20°C durante 28 días, para su curado.

% Cl ⁻	g NaCl	g arena
0	0.000	1350.0
0.05	0.371	1349.6
0.15	1.113	1348.9
0.3	2.225	1347.8
0.4	2.967	1347.0
0.6	4.451	1345.5
0.8	5.934	1344.1
1	7.418	1342.6
2	14.835	1335.2

Tabla 3.13. Porcentajes de cloruro y cantidad de NaCl y arena que contienen las probetas R, SR, C y A.

% Cl ⁻	g NaCl	g arena
0	0.000	1350.0
0.05	0.371	1349.6
0.1	0.742	1349.3
0.15	1.113	1348.9
0.2	1.484	1348.5
0.3	2.225	1347.8
0.4	2.967	1347.0
0.6	4.451	1345.5
0.8	5.934	1344.1
1	7.418	1342.6
2	14.835	1335.2

Tabla 3.14. Porcentajes de cloruro y cantidad de NaCl y arena que contienen las probetas E, H, y F

Las probetas usadas para aplicar la técnica de EEC fueron fabricadas de la manera siguiente: la misma dosificación que en las probetas anteriores combinadas con cloruro, pero sólo se fabricaron probetas con un 2% Cl⁻ relativo a la masa de cemento (tabla 3.13). Se preparó una amasada por cada tipo de cemento, consistiendo en 450g de cemento, 1335.2 g de arena, y 14.8 g de NaCl disuelto en 225 g de agua. Los morteros se prepararon en moldes cilíndricos y vibrados con aguja (VPAM modelo, 1100 W, 2800 rpm). Después de 24 horas, las probetas fueron introducidas, para su curado, en una cámara de humedad ($HR \cong 100\%$), a 20°C durante 28 días. Se obtuvieron de esta manera, probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 10 cm de longitud. Los cilindros fueron cortados y retiradas las superficies superior e inferior para obtener dos probetas de 4 cm de longitud de cada cilindro.

3.1.3. Propiedades.

3.1.3.1. Resistencia a compresión.

De las amasadas de hormigón realizadas se preparan probetas cilíndricas de diámetro 15 cm y altura 30 cm, para realizar el ensayo de rotura a compresión a los 28 días. El ensayo se realiza siguiendo la norma UNE 83.304/84.

Para la fabricación y conservación de las probetas se ha aplicado el procedimiento de la norma UNE 83.301/84. Y el refrentado de probetas con mortero de azufre se realiza según norma UNE 83.303/84.

La resistencia media obtenida por rotura a compresión a los 28 días, para el hormigón estudiado es la que aparece en la siguiente tabla.

DENOMINACIÓN	RESISTENCIA MEDIA A COMPRESIÓN
Hormigón tipo B	30,8 N/mm ²
Hormigón tipo M	9,7 N/mm ²

Tabla 3.15. Resistencia media a compresión para los hormigones tipo B y M

3.1.3.2. Determinación de densidades, porosidad y grado de saturación.

Se toman varias muestras de hormigón de los elementos estructurales para determinar la densidad aparente, densidad relativa, porosidad y grado de saturación. De la misma forma, se determinan los mismos parámetros para los morteros estudiados. Las muestras elegidas fueron trozos representativos de cada tipo de mortero con el fin de que los resultados se ajustaran a la realidad. Estos parámetros son muy importantes, ya que son necesarios tanto para los cálculos realizados en nuestro estudio como para discutir los resultados obtenidos. Para obtener las diferentes masas que nos permiten calcularlos se realiza el siguiente procedimiento:

1. Se extraen tres muestras de hormigón de zonas diferentes de los elementos estructurales. La masa de la muestra sometida a humedad ambiente se le denomina m_h .
2. A continuación se sumerge la muestra en un recipiente con agua, cubriéndola en su totalidad y dejándola sumergida durante 24 horas.
3. Después de 24 horas, saturamos la muestra haciendo vacío mediante una bomba para que extraiga todo el aire de la muestra. En el desecador se deja otras 24 horas. La muestra estará saturada cuando sobre su superficie no quede ninguna burbuja de aire. Una vez saturada se seca su superficie con un paño poco absorbente e inmediatamente se pesa, obteniendo la m_{sat} .
4. Se vuelve a pesar la muestra sumergida, en una balanza hidrostática, a este valor se le denomina $m_{b,h}$.

5. Por último, la muestra se introduce en una estufa a 105-110 °C, durante 24 horas. Una vez seca, se saca de la estufa y se introduce en un desecador hasta que su temperatura se iguale con la del ambiente, y no tome humedad del ambiente. Una vez se ha igualado la temperatura realizamos la última pesada que se denomina m_s .

La balanza utilizada para realizar las pesadas es una balanza de precisión 0.1 g y el agua utilizada es agua desionizada.

A continuación se define brevemente cada uno de ellos:

- *Densidad aparente*: es la relación entre la masa en seco del hormigón y el volumen aparente de éste, es decir, el mayor volumen que puede presentar el material ya que se tienen en cuenta el volumen de los poros accesibles o no y el volumen real de la materia sólida.

$$d_{ap.} = \frac{m_s}{m_{sat.} - m_{b.h.}} \quad (3.1)$$

- *Densidad relativa*: es la relación entre la masa en seco del hormigón y el volumen relativo de éste, es decir, el volumen que sólo considera los poros inaccesibles y el realmente ocupado por la materia sólida.

$$d_{relativa} = \frac{m_s}{m_s - m_{b.h.}} \quad (3.2)$$

- *Porosidad*: es la relación porcentual entre el volumen de poros tanto accesibles como inaccesibles y el volumen total de la muestra (volumen aparente). Se considera despreciable el volumen de los poros inaccesibles.

$$\text{Porosidad \%} = \frac{m_{sat.} - m_s}{m_{sat.} - m_{b.h.}} \times 100 \quad (3.3)$$

Este parámetro nos aporta información sobre la calidad del hormigón y es un índice directo de la permeabilidad de éste, también nos da información indirecta sobre la resistencia a la penetración de cloruros.

- *Grado de saturación*: es una relación porcentual que nos indica la cantidad de agua que contiene un hormigón en sus poros, a la que podría tener.

$$\% \text{ Saturación} = \frac{m_h - m_s}{m_{sat.} - m_s} \times 100 \quad (3.4)$$

El grado de humedad del mortero o del hormigón, es un factor que repercute de manera directa en el transporte de los iones cloruro. De ahí el interés de calcularlo.

3.2. Métodos de determinación de cloruros en hormigón

En este apartado describimos los métodos más utilizados para la determinación de cloruros en materiales de construcción. Todos los métodos aquí descritos son destructivos, requiriendo de una muestra en polvo para su análisis.

El procedimiento analítico consta de dos fases bien diferenciadas:

En primer lugar se realiza la extracción de cloruros, consistente en obtener a partir de la muestra sólida de partida una disolución o una suspensión en la que los cloruros se encuentran disueltos en la fase líquida. Dependiendo del procedimiento utilizado obtendremos en la disolución la totalidad de los cloruros presentes en la muestra original (cloruros totales) o bien extraeremos tan solo los cloruros presentes en la disolución interna de los poros de la muestra original (cloruros libres).

En segundo lugar se procede a la determinación de los cloruros existentes en la disolución obtenida en el paso anterior. Dependiendo de cual haya sido el procedimiento llevado a cabo en la extracción, el resultado obtenido en el análisis sería el de los cloruros totales o el de los cloruros libres. La cantidad de cloruros unidos a las fases sólidas (cloruros ligados) se determina por diferencia de ambas determinaciones (cloruros totales y cloruros libres).

Describimos en primer lugar los procedimientos de extracción de cloruros y a continuación los procedimientos de análisis de los cloruros extraídos.

3.2.1. Determinación de contenidos de cloruros totales y libres

La extracción de cloruros totales en el hormigón se realiza mediante la solubilización de la muestra en medio ácido. El hormigón es un material *compuesto* formado por piedras o áridos de determinados tamaños y por pasta de cemento que une estos áridos. La pasta de cemento está constituida principalmente por compuestos básicos hidratados como el hidróxido cálcico y silicatos y aluminatos cálcicos que son solubles en ácidos. Los áridos pueden ser de naturaleza caliza o silíceo, siendo los primeros solubles en ácidos mientras que los segundos no lo son totalmente. Así, la extracción de cloruros totales se realiza mediante ataque ácido, lo que permite disolver casi toda la muestra y estabilizar a los cloruros en disolución.

La determinación de cloruros libres se realiza mediante lixiviado de la muestra sólida en agua (*Chaussadent, 1999*) o en una disolución alcalina que simula al electrolito interno de los poros (*Castellote, 2001*). Según el procedimiento utilizado, la muestra se halla en polvo o granulada.

3.2.1.1. Reactivos y material de laboratorio

Los productos químicos utilizados fueron de calidad *Reactivos para análisis* y el agua destilada o de pureza equivalente. Los reactivos que se prepararon fueron:

- NaOH (2M), aproximadamente
- HNO₃ diluido 4.4 M
- NaNO₃ 0.5 M.
- AgNO₃ 0.01 M. Esta disolución se conservó en frasco de vidrio de color topacio, protegida de la luz. También valoró para conocer su concentración exacta. Se puede utilizar como patrón primario una disolución de NaCl preparada por pesada a partir de sal secada en estufa a 110°C durante varias horas.

El material de laboratorio utilizado para los análisis fue:

- Balanza analítica de precisión (Fig. 3.1)
- Vasos de precipitados.
- Agitadores magnéticos.
- Estufa.
- Pipeta de 50 ml de capacidad.
- Probetas graduadas.
- Cuentagotas y embudo.
- PH-metro-milivoltímetro de precisión 0,1 mV.
- Electrodo combinado de pH.
- Electrodo selectivo iónico (ESI) de ión Ag⁺.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl con doble puente (su compartimiento interior se rellena con disolución de NaNO₃ 0.5 M)



Figura 3.1. Balanza analítica de precisión

3.2.1.2. Métodos de disolución de cloruros totales

Se han propuesto y se utilizan diferentes procedimientos experimentales (*British Standards Institution, American Society for testing Materials, 1994; Climent, 1999, Maulzsch, 1998 y Dhir, 1990*), si bien todos ellos se basan en el ataque de la muestra en medio ácido y en caliente. Se utiliza generalmente un ácido oxidante (como es el ácido nítrico) para eliminar la materia orgánica y los sulfuros, que pueden interferir en la posterior determinación de los cloruros de la disolución.

El procedimiento operativo para la disolución de cloruros totales que presentamos es una muestra representativa de los procedimientos propuestos por los distintos autores. Consideramos que este es un procedimiento muy adecuado, ya que minimiza el número de operaciones a realizar. Esto reduce las posibilidades de contaminación y de pérdida de parte de los cloruros durante la operación.

Se parte de la muestra en polvo y se deben seguir los siguientes pasos:

1. Secar la muestra en estufa a 110°C durante varias horas.
- 2.- Se pesa 250 mg de muestra en la balanza analítica, que tiene una precisión de 0.0001 g. La muestra se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml.
- 3.- Se añaden 25 ml de HNO₃ 4.4 M (1 volumen de HNO₃ concentrado en 2 volúmenes de agua). Se cubre con un vidrio de reloj y se lleva a ebullición en el interior de una campana de extracción de gases. Una vez en ebullición se agita durante un minuto con ayuda de un agitador magnético.

4.- Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente.

5.- Para evitar pérdidas se lava el vidrio de reloj con agua pura y también las paredes del vaso.

6.- Se neutraliza con NaOH 2 M hasta $\text{pH} = 2$, utilizando agitación magnética y controlando el pH mediante un pH-metro con electrodo de vidrio combinado.

7.- Por último se procede a realizar la valoración potenciométrica, utilizando un electrodo selectivo para ión cloruro (AgCl) y otro de referencia, conectados al pH-metro en posición de mV.

3.2.1.3. Métodos de disolución de cloruros libres

Estos se basan en poner en contacto la muestra en polvo con una disolución neutra (*Chaussadent, 1999*) o alcalina (*Castellote, 2001*). Esta forma de proceder supone que la interacción del hormigón con la disolución con la que se extraen los cloruros de la disolución interna de los poros no afectará la cantidad de cloruros ligados a las fases sólidas.

Es importante en estos métodos cumplir estrictamente los tiempos y volúmenes de disoluciones establecidos en el procedimiento, ya que de otro modo podríamos extraer también parte de los cloruros ligados.

Tampoco deberían secarse las muestras en estufa, ya que una temperatura superior a 50°C destruye los cloroaluminatos del cemento (*Maslehuddin, 1996*), liberando cloruros ligados a la disolución interna de los poros. El porcentaje de cloruro obtenido estaría referido al peso de muestra húmeda. Si se requiere referirlo al peso de muestra seca (tal y como se obtiene en la determinación de cloruros totales) sería necesario determinar el porcentaje de agua con una porción de muestra distinta y posteriormente corregir el resultado obtenido en la determinación de cloruros.

El procedimiento experimental es el siguiente, partiendo de la muestra en polvo sin secar:

1.- Pesamos 1 g de muestra en un vaso de precipitados de 100 ml, utilizando la balanza analítica. Para evitar que se produzca la carbonatación de la muestra antes del análisis, alterando los resultados, la determinación de cloruros libres debe realizarse el mismo día de la extracción del testigo.

2.- Se añaden 10 ml de agua pura y se agita continuamente durante 3 minutos con un agitador magnético.

3.- Seguidamente, la muestra debe ser filtrada con bomba de vacío, terminando de recoger los restos del vaso con 10 ml de agua pura y la ayuda de un cuentagotas.

4.- Se transfiere el filtrado a un vaso de precipitados de 250 ml y se lavan las paredes del kitasato recogiendo las aguas de lavado en el mismo vaso.

5.- Debido al alto pH que tiene la disolución (aproximadamente 11-12), conviene neutralizarlo parcialmente con la ayuda de HNO₃ 2 M hasta disminuir el pH de la disolución a pH=2. Durante este proceso debemos de tener cuidado de no perder nada de muestra, por lo que el electrodo introducido en la disolución para controlar el pH debe ser limpiado con agua pura sobre la disolución.

6.- Por último se procederá a realizar la valoración potenciométrica.

3.2.1.4. Valoración potenciométrica. Método de Gran

En ellas valoramos la disolución de Cl⁻ con Ag⁺ y seguimos la valoración con un electrodo selectivo de plata o de cloruro. Según el intervalo de potenciales en el que se realice la adquisición de datos, existen dos métodos. En el de la primera derivada, se toman los datos en torno al punto de equivalencia, mientras que en el método de Gran, la adquisición de datos se hace después del punto de equivalencia. Esto tiene la ventaja de que las lecturas de potencial son mucho más estables, necesitándose un tiempo menor para realizar el análisis. El tratamiento matemático requerido en ambos casos es diferente. En este trabajo, solo describiremos el método de Gran, que es el que hemos utilizado.

Método de Gran

Este método fue propuesto por Gran (*Gran, 1952*). Clemenña y otros (*Clemenña, 1976*), lo aplicaron al análisis de hormigones, destacando las notables ventajas de este método de análisis poco conocido. Posteriormente se ha demostrado (*Climent, 1999*) que el método puede ser aplicado a la determinación de cloruros totales en cementos, morteros y hormigones eliminando las etapas de filtración necesarias en los procedimientos de análisis normalizados (*ASTM, American Society for testing Materials, 1994, Asociación Española de Normalización y Certificación, 1991, Asociación Española de Normalización y Certificación, 1994*). El procedimiento que se describirá aquí corresponde a la versión en la que se ha eliminado el paso de filtración, (*de Vera, 2000*).

3.2.1.4.1. Descripción del método

El método de Gran consiste en una valoración potenciométrica que se sigue con un electrodo selectivo iónico. Esta valoración se basa en una reacción de precipitación entre el analito A y el valorante V



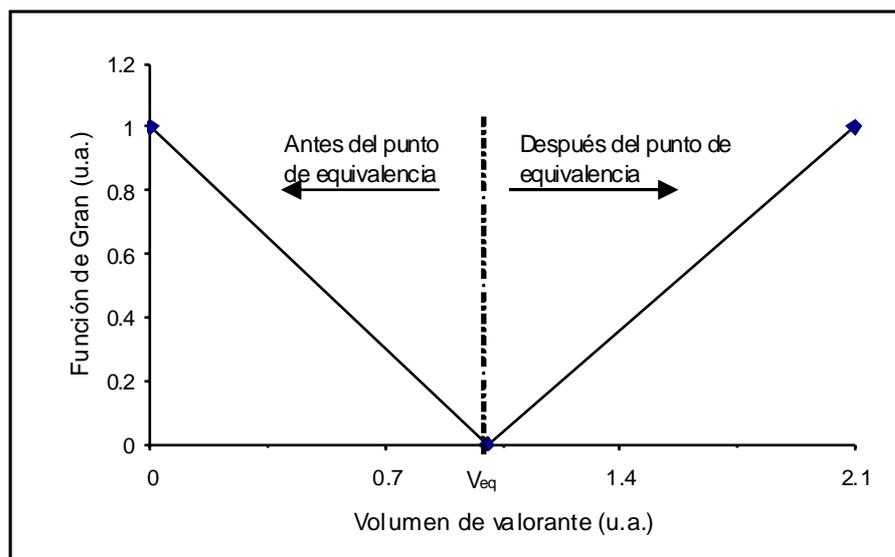


Figura 3.2. Representación de Gran antes y después del punto de equivalencia

Existen dos variantes del método dependiendo de que la adquisición de datos (volumen-potencial) se realice antes o después del punto de equivalencia. Se representa gráficamente la función de Gran frente al volumen añadido de valorante. Esta función es proporcional al número de moles de analito en disolución si trabajamos antes del punto de equivalencia o proporcional al número de moles de valorante en disolución tras el punto de equivalencia. Tanto el número de moles de analito como el de valorante se anularán en el punto de equivalencia, por lo que la extrapolación de la función de Gran hasta que corte al eje de abscisas nos proporciona el volumen equivalente, del cual calculamos la concentración de analito.

Si se utiliza el método de Gran antes del punto de equivalencia se deberá usar un electrodo selectivo del analito, mientras que tras el punto de equivalencia se deberá usar un electrodo selectivo del valorante. Si no se realiza de esta manera, la concentración del ion indicado será muy baja y las lecturas de potencial no serán suficientemente estables.

Antes del punto de equivalencia, el potencial del electrodo selectivo del analito vendrá dado por:

$$E = E^{\circ} + S \log c_A \quad (3.6)$$

Teniendo en cuenta que las concentraciones siempre serán bajas, los coeficientes de actividad pueden considerarse iguales a la unidad

De la ecuación 3.6, se deduce:

$$c_A = \frac{10^{E/S}}{10^{E^{\circ}/S}} \quad (3.7)$$

El número de moles de analito será:

$$n_A = c_A (v_A + v_V) = \frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{E^0}{S}}} (v_A + v_V) = \underbrace{const \cdot 10^{\frac{E}{S}} \cdot (v_A + v_V)}_{\text{Función de Gran}} \quad (3.8)$$

donde v_A es el volumen de la disolución de analito y v_V es el volumen añadido de la disolución de valorante. La representación de la función de Gran $10^{\frac{E}{S}} \cdot (v_A + v_V)$ frente a v_V se anulará en el punto de equivalencia, ya que entonces $n_A=0$ (Figura 3.2)

Análogamente, tras el punto de equivalencia, el potencial de electrodo selectivo del valorante vendrá dado por:

$$E = E^0 + S \log c_V \quad (3.9)$$

De donde

$$c_V = \frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{E^0}{S}}} \quad (3.10)$$

$$n_V = c_V (v_A + v_V) = \frac{10^{\frac{E}{S}}}{10^{\frac{E^0}{S}}} (v_A + v_V) = \underbrace{const \cdot 10^{\frac{E}{S}} \cdot (v_A + v_V)}_{\text{Función de Gran}} \quad (3.11)$$

De nuevo, la función de Gran $10^{\frac{E}{S}} \cdot (v_A + v_V)$ se anulará en el punto de equivalencia (Figura 3.2)

En cualquier caso es necesario conocer el valor de la pendiente del electrodo selectivo S para calcular la función de Gran, por lo que se debe realizar un calibrado del electrodo.

Se puede utilizar cualquiera de las dos variantes del método de Gran, sin embargo la adquisición de datos tras el punto de equivalencia presenta dos ventajas:

- Si trabajamos antes del punto de equivalencia con muestras en las que el analito esté muy diluido puede no alcanzarse inicialmente el producto de solubilidad. Los datos que se tomen antes de la aparición del precipitado no serán válidos. Tras el punto de equivalencia sí que existirá precipitado y no se dará este problema.

- Tras el punto de equivalencia el ion indicado es el valorante, por lo que se puede utilizar para realizar las adiciones pertinentes en el calibrado del electrodo, véase sección 3.2.1.4.3, la misma disolución que se utiliza para el análisis de las muestras. Antes del punto de equivalencia el ion que se indica es el analito, por lo que se debe preparar una disolución de analito de concentración conocida para realizar dichas adiciones durante el calibrado

La determinación de cloruros por el método de Gran se basa en la reacción de precipitación de los cloruros con plata en medio ácido:



Describimos a continuación el método de Gran para la determinación de cloruros realizando la adquisición de datos después del punto de equivalencia.

En la determinación de cloruros por el método de Gran se utiliza AgNO_3 como valorante y la valoración se sigue con un electrodo selectivo de plata. La toma de datos se realiza después del punto de equivalencia, lo que hace que las lecturas de potencial sean más estables. Sin embargo, el tratamiento matemático requerido, que se describe más adelante (método de linearización de Gran), es algo más complejo que en otras técnicas analíticas.

El método es aplicable tanto al análisis de cloruros totales como el de cloruros libres. La disolución de los cloruros totales se realiza con ácido nítrico en caliente, mientras que los cloruros libres se extraen en agua (véase apartado 3.2.1.2)

En esta valoración potenciométrica interferirán ciertas especies:

- Los iones que precipitan, en medio nítrico diluido, con el catión Ag^+ , tales como: CN^- , SCN^- , Br^- , I^- y S^{2-} .
- Los iones formadores de complejos con el cloruro, como son Cr (III), Tl (III).
- Los iones que precipitan en medio nítrico diluido, por ejemplo Sn (IV), Sb (III), etc.
- Los iones que interfieran en el potencial del electrodo selectivo iónico (ESI), como los del apartado a).

3.2.1.4.2. Procedimiento operativo

Partiremos de la muestra pulverizada y sin secar. Si se realiza la disolución de cloruros libres es muy importante no calentar la muestra, ya que por encima de los 50°C se destruyen los cloroaluminatos, liberando cloruros ligados a la disolución de los poros. No se debe tampoco prolongar la disolución durante más de tres minutos (*Chaussadent, 1999*), ya que podríamos extraer parte de los cloruros ligados. El método de la disolución de los cloruros es el indicado en el apartado 3.2.1.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Disolución de los cloruros de la muestra

Según los procedimientos descritos en 3.2.1.1 (cloruros totales) y 3.2.1.2 (cloruros libres).

2. Calibrado del electrodo

2.1. Se ponen 50ml de disolución de NaNO_3 0.5M en un vaso de precipitados de 100ml.

2.2. Se añaden dos gotas de HNO_3 (1:2)

2.3. Se introduce en la disolución el ESI y el electrodo de referencia y se conecta la agitación magnética.

2.4. Se realizan nueve adiciones de AgNO_3 0.01M tomando nota del volumen añadido y del potencial del ESI, barriendo un intervalo de potenciales de 310 a 365 mV[♦]

3. Análisis de las muestras

3.1. Se introduce en la disolución el ESI y el electrodo de referencia y se conecta la agitación magnética.

3.2. Se realizan nueve adiciones de AgNO_3 0.01M tomando nota del volumen añadido y del potencial del ESI, barriendo el mismo intervalo de potenciales que en el calibrado

3.3. Se mide el volumen final de la disolución con una probeta.

El ESI es un dispositivo dotado de una membrana que, en contacto con una disolución es capaz de generar un potencial eléctrico que es función logarítmica de la actividad de un determinado ión en disolución. La lectura de dicho potencial frente a un electrodo de referencia mediante un voltímetro de precisión permite evaluar el contenido iónico de la disolución, bien por potenciometría directa con recta de calibrado o mediante valoración potenciométrica, siendo este último método más preciso.

Las determinaciones se realizaron con un voltímetro de precisión CRISON micropH-2002, un ESI ORION 94165 C y un electrodo de referencia de Ag/AgCl INGOLD (Figura 3.3.)

[♦] El intervalo de potencial de barrido depende del electrodo de referencia y del ESI utilizados, pero en cualquier caso debe hallarse tras el punto de equivalencia.



Figura 3.3. Voltímetro de precisión CRISON micropH-2002 (izquierda), agitador magnético (centro imagen) y bureta electrónica (derecha)

3.2.1.4.3. Tratamiento matemático de los datos: Método de linearización de Gran

La concentración de ión cloruro de la disolución analizada se determina mediante el método de linearización de Gran. Este requiere el conocimiento de la pendiente del electrodo selectivo, por lo que se realiza el calibrado para determinarla.

Calibrado del electrodo

La pendiente del ESI (S), es decir, su variación de potencial por década de concentración de Ag^+ , debe ser conocida antes de comenzar el proceso de la valoración potenciométrica. Su valor debe ser cercano al valor de Nernst (59 mV/década a 25° C); en la práctica se admiten valores comprendidos entre 59 y 62 mV/década. Valores mayores a 62 mV/década son indicativos del mal funcionamiento del ESI o del electrodo de referencia o de contaminación con cloruros del material de laboratorio o de los reactivos. Es recomendable determinar la pendiente del ESI antes de cada sesión de análisis.

El potencial del ESI de plata en la disolución vendrá dado por

$$E = E^{\circ} + S \log a_{\text{Ag}^+} \quad (3.13)$$

Donde E° y S son constantes y a_{Ag^+} es la actividad del catión plata. S es la pendiente del electrodo cuyo valor determinaremos con el calibrado. Puesto que la concentración de Ag^+ es baja en todo momento y la fuerza iónica del medio permanece aproximadamente constante, su coeficiente de actividad permanece constante y la lectura del potencial del electrodo se puede expresar como

$$E = E' + S \log c_{\text{Ag}^+} \quad (3.14)$$

Donde E' es una constante y c_{Ag^+} es la concentración de Ag^+

Si a una disolución de volumen v_0 que no contiene ni Ag^+ ni Cl^- le añadimos un volumen v_s de disolución de $AgNO_3$ de concentración c_s , la concentración de Ag^+ será:

$$c_{Ag^+} = \frac{c_s \cdot v_s}{v_0 + v_s} \quad (3.15)$$

y el potencial del electrodo

$$E = E' + S \cdot \log \left(\frac{c_s \cdot v_s}{v_0 + v_s} \right) \quad (3.16)$$

Una representación gráfica del potencial E frente al logaritmo de la concentración de plata $\log c_{Ag^+}$, nos proporcionará una línea recta cuya pendiente es el valor buscado de la pendiente del electrodo S .

De acuerdo al procedimiento operativo, E y v_s serán los valores leídos del potencial y del volumen añadido respectivamente durante el calibrado y $v_0 = 50$ ml.

Método de linearización de Gran

Supóngase un volumen v_s de disolución problema de concentración desconocida de ión cloruro c_x , que está siendo valorada con una disolución normalizada de $AgNO_3$ de concentración conocida c_s . El potencial del electrodo vendrá dado por

$$E = E' + S \log c_{Ag^+} \quad (3.17)$$

A partir del punto de equivalencia de la valoración, cuando se ha añadido un volumen de valorante v_s , E vendrá dado por

$$E = E' + S \cdot \log \left(\frac{v_s \cdot c_s - v_x \cdot c_x}{v_s + v_x} \right) \quad (3.18)$$

Operando se obtiene:

$$(v_s + v_x) \cdot 10^{E/S} = v_s \cdot c_s \cdot 10^{E'/S} - v_x \cdot c_x \cdot 10^{E'/S} = Bv_s - A \quad (3.19)$$

Donde: $B = 10^{E'/S} c_s$ y $A = 10^{E'/S} v_x \cdot c_x$ son constantes. Una representación de la función de Gran $(v_s + v_x) \cdot 10^{E/S}$ frente al volumen añadido de valorante v_s nos proporcionará una línea recta.

En el punto de equivalencia, cuando el volumen añadido de valorante v_s es igual al volumen equivalente v_{eq} , la función de Gran se anula según la ecuación 3.6, es decir que el punto de corte con el eje x en la representación de Gran corresponde con el volumen equivalente v_{eq} . Una vez hallado v_{eq} gráficamente se calcula c_x :

$$v_{eq} c_s = v_x \cdot c_x \quad c_x = \frac{v_{eq} \cdot c_s}{v_x} \quad (3.20)$$

Otra manera de calcular c_x es dividiendo las constantes A y B que proporciona la regresión lineal de la función de Gran frente al volumen añadido de valorante v_s :

$$\frac{A}{B} = \frac{10^{\frac{E}{S}} \cdot c_x v_x}{10^{\frac{E}{S}} c_s} = \frac{c_x v_x}{c_s} \rightarrow c_x = \frac{A c_s}{B v_x} \quad (3.21)$$

De acuerdo al procedimiento operativo previamente descrito, E y v_s son el potencial leído del electrodo y el volumen añadido de valorante durante el análisis de la muestra respectivamente, S se ha determinado en el calibrado y v_x se calcula como la diferencia del volumen medido de la disolución (paso 3.3) y el volumen total de valorante añadido (correspondiente a la última adición del punto 3.2)

Una vez conocido el valor de c_x calculamos el porcentaje de ión cloruro en la muestra analizada mediante la expresión :

$$\% Cl^- = \frac{100 M_{Cl} \cdot c_x v_x}{m} \quad (3.22)$$

Donde M_{Cl} es la masa atómica del ión cloruro ($M_{Cl} = 35.453$ g/mol) y m es la masa de la muestra analizada. Sustituyendo valores en esta expresión queda:

$$\% Cl^- = \frac{3.5453 c_x v_x}{m} \quad (3.23)$$

Donde c_x se debe expresar en mol/l, v_x en ml y m en g

3.2.2. Expresión matemática de la capacidad de fijación de cloruros por parte del hormigón

Se indican, a continuación, el tipo de relaciones matemáticas utilizadas en el estudio 7 del presente trabajo, sobre la influencia de la capacidad de combinación de cloruros para distintos tipos de mortero de cemento.

La cantidad de cloruro que pueden ligar las fases sólidas depende de muchos parámetros: concentración de cloruro libre, temperatura, tipo de hormigón, etc. El que mayor influencia tiene es la cantidad de cloruro que permanece disuelta en los poros, es decir, la concentración de cloruro libre. La relación matemática existente entre la concentración de cloruro ligado y la concentración de cloruro libre cuando se mantienen

constantes todos los demás parámetros que afectan a la unión de los cloruros se conoce con el nombre de isoterma. Es de gran importancia conocer la isoterma de un hormigón para saber qué capacidad tiene de ligar cloruros y el riesgo de corrosión que supone para sus armaduras, la acción de los mismos. Existen distintos tipos de isotermas que se obtienen de suponer unos modelos sobre los procesos de unión del adsorbato (cloruros) sobre el adsorbente (fases sólidas del hormigón). También es posible determinar la isoterma mediante análisis químicos.

Isoterma de Langmuir

Muchos de los fenómenos de adsorción responden a una isoterma de Langmuir (Adamson, 1990). Para la obtención de su expresión analítica se supone que las partículas de adsorbato que se unen al sólido ocupan cierto espacio sobre la superficie. Las partículas de adsorbato unidas a la superficie no interaccionan entre sí. Todos los sitios de adsorción son idénticos, teniendo la misma energía de adsorción. Para elevadas concentraciones de adsorbato, las partículas llegan a ocupar toda la superficie, formando una monocapa de adsorción. Esta monocapa supone la cantidad máxima que se puede adsorber, ya que no es posible la formación de una segunda capa de adsorbato sobre la primera.

La isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente expresión:

$$C_B = \frac{KC_C C_F}{1 + KC_C} \quad (3.26)$$

Donde

C_B : es la concentración de cloruro ligado

C_F : es la concentración de cloruro libre

K : es una constante

C_C : es un constante que representa la cantidad máxima de cloruro que se puede ligar a las fases sólidas

Para bajas concentraciones de cloruro libre (cuando $kC_C \ll 1$) la concentración de cloruro ligado crece linealmente con la concentración de cloruro libre:

$$C_B \approx kC_C \cdot C_F \quad (kC_C \ll 1) \quad (3.27)$$

Para elevadas concentraciones de cloruro libre (cuando $kC_C \gg 1$) la concentración de cloruro ligado alcanza un valor máximo o valor de saturación (se ha completado la monocapa de adsorción):

$$C_B \approx C_C \quad (kC_C \gg 1) \quad (3.28)$$

También se utiliza la isoterma de Freundlich para describir fenómenos de adsorción por fases sólidas

Isoterma de Freundlich

En esta isoterma (*Adamson, 1990*), del mismo modo que en la de Langmuir, se acepta que las partículas se adsorben sobre la superficie sin interactuar entre ellas. En este modelo los sitios de adsorción no son equivalentes, sino que tienen diferente energía de adsorción. La distribución de los sitios de adsorción depende del calor de adsorción Q en la forma

$$f(Q) = \alpha e^{-bQ/RT}$$

Siendo b una constante generalmente menor que la unidad. La isoterma que se obtiene viene dada por una expresión potencial de C_B en función de C_F

$$C_B = aC_F^b$$

Donde a y b son constantes.

3.3. Características generales de los experimentos de extracción electroquímica de cloruros

- Ánodos:

1. Malla de titanio, Ti-RuO₂ de 1 mm de grosor de grosor; dimensiones del diamante (luz de malla) de 34 mm x 12 mm; resistencia por unidad de longitud (en un ancho de 1.20 m) de 0.041 ohm/m.

2. Filtro de grafito RVG 2000 de Le Carbone Lorraine (Francia), de 6 mm de espesor, un peso de 600 g/cm², superficie específica (via N₂) de 0.7m²/g, y resistividad eléctrica de 6 y 0.5 Ω.cm en sentido perpendicular y paralelo respectivamente.

En la parte superior de cada una de las estructuras se colocó un balsa de PVC estanca (formada por cuatro paredes y sin fondo para poder tener el electrolito en contacto con el hormigón), como ejemplo, se puede ver el bloque zapata, correspondiente al estudio 4, ver Fig. 3.4. El electrolito exterior es agua destilada. El ánodo una malla de Ti-RuO₂ que se coloca dentro de la balsa.

En el estudio 5, se presentan dos tipos de disposiciones anódicas: a) una malla Ti-RuO₂ alrededor de las estructuras y b) una pieza de filtro de grafito colocada alrededor de las estructuras. Por otra parte se probaron dos tipos de condiciones experimentales o de humedad: a) sumergidos en agua durante toda la EEC y b) envueltos en bayetas de polipropileno, con un riego por goteo constante, para mantener las condiciones de humedad durante la experiencia. Ver Figuras 3.5-3.9.

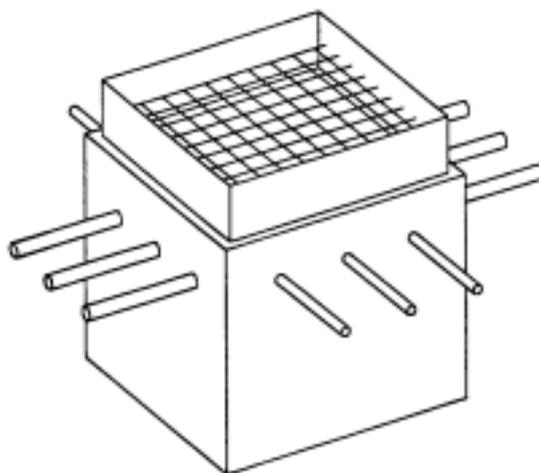


Figura 3.4. Disposición del bloque zapata para el tratamiento de la EEC

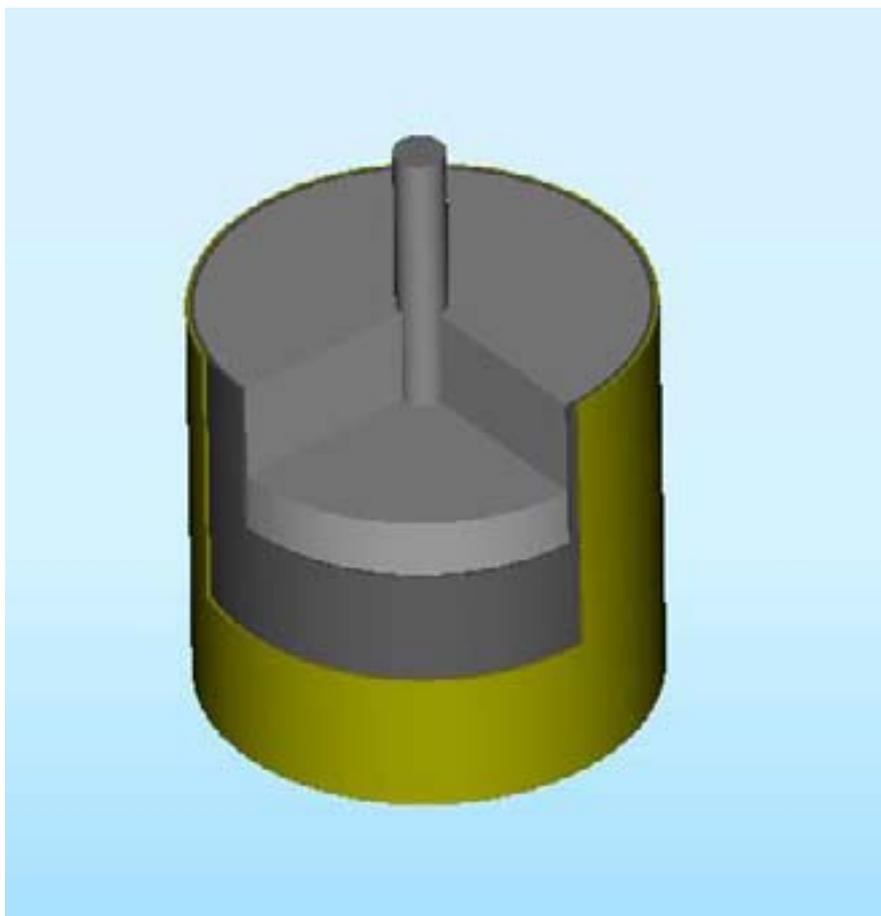


Figura 3.5. Disposición de un ánodo de fieltro de grafito en una probeta cilíndrica

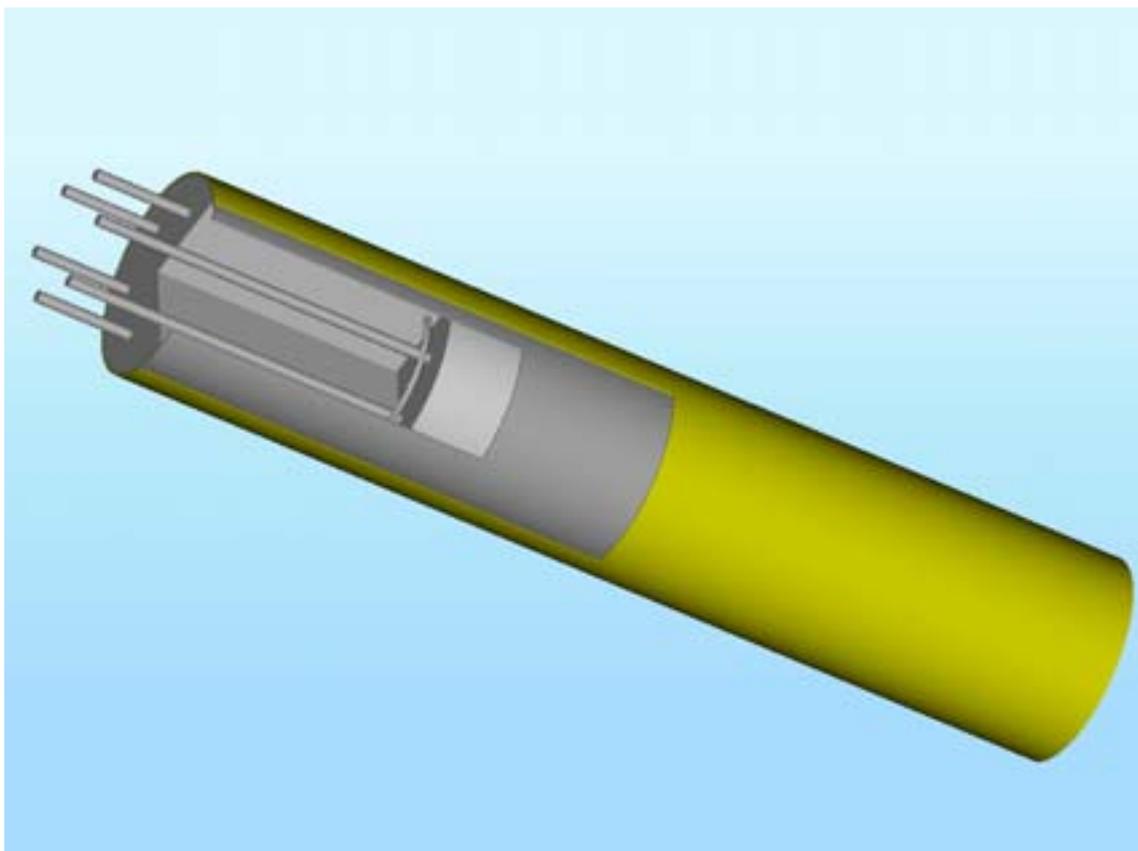


Figura 3.6. Disposición de un ánodo de fieltro de grafito en una columna cilíndrica

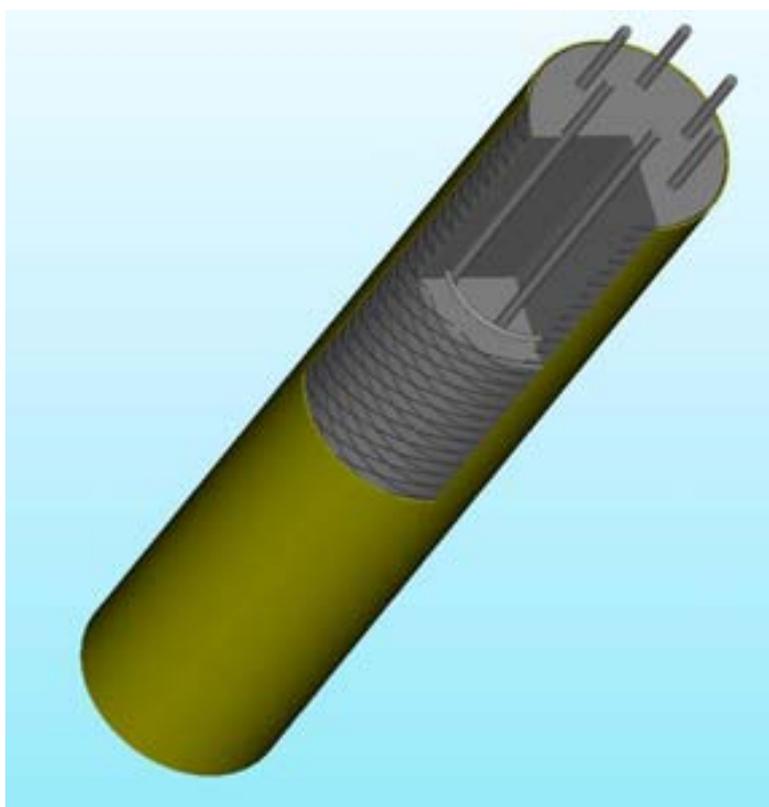


Figura 3.7. Disposición de un ánodo de malla de Ti-RuO_2 en una columna cilíndrica



Figura 3.8. Disposición de dos probetas cilíndricas durante el tratamiento de EEC



Figura 3.9. Columna 2 durante el tratamiento de EEC

- Densidades de corriente utilizadas:

Las extracciones electroquímicas de cloruro se realizaron galvanostáticamente a densidades de corriente de 1, 2, 4, y 5 A/m², (área relativa a la superficie de hormigón expuesta), según el estudio realizado. La intensidad de corriente utilizada en caso, fue calculada en función de la superficie de hormigón expuesta, según la disposición anódica correspondiente.

Los voltajes necesarios para mantener esta densidad de corriente aumentaron con el tiempo de tratamiento y este aumento fue diferente según el tipo de tratamiento.

- Densidades de carga

Las densidades de carga están referidas a la superficie de hormigón expuesta, y fueron de 1·10⁶, 2·10⁶, 4·10⁶, 5·10⁶ y 10·10⁶ C/m², según el estudio realizado. .

- Fuentes utilizadas

Se utilizaron varias fuentes de alimentación de las marcas comerciales PHYWE, GALIANA INDUSTRIAL y SABAR. Son fuentes de corriente continua con potenciales regulables, desde 0 a 30V, de 0 a 15V y desde 0 hasta 200 voltios. Y con intensidades de corriente de hasta 20 A (Fig. 3.10).

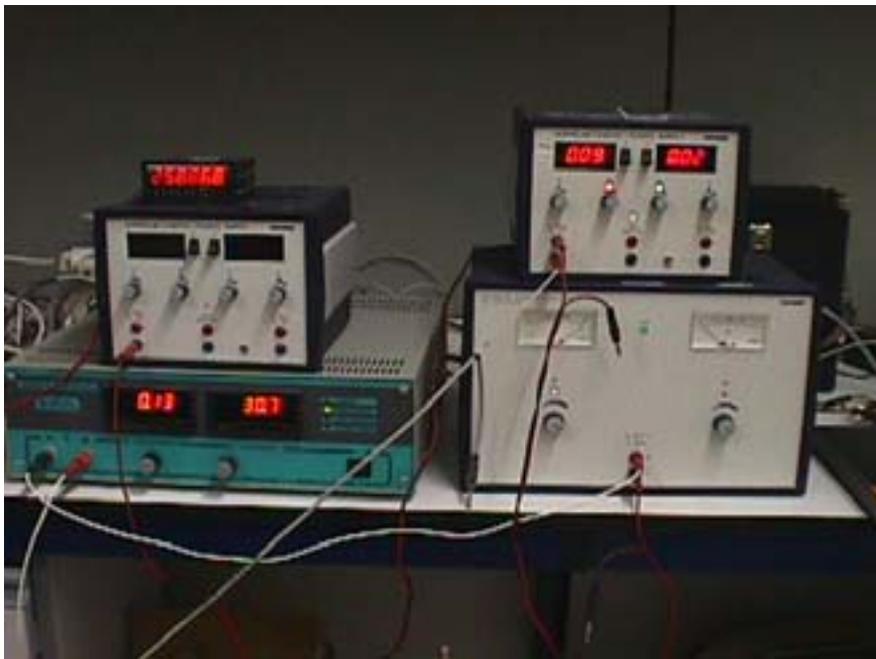


Figura 3.10. Fuentes de alimentación

- Culombímetros

Se utilizaron culombímetros, para controlar la carga pasada durante el tratamiento

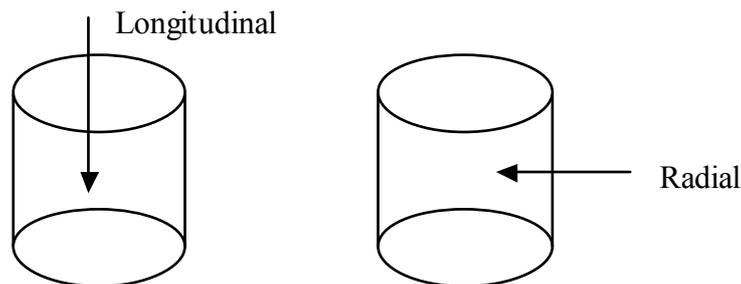
3.4 Cálculo de las cantidades de cloruro extraídas

En los estudios anteriores, debemos tener en cuenta, algunas consideraciones respecto al cálculo de la masa inicial y final de cloruro, para hallar el porcentaje de cloruro extraído.

Los elementos estructurales utilizados son bloques prismáticos y columnas y probetas cilíndricas y queremos calcular los gramos de cloruro que contiene toda la probeta o bloque al final del tratamiento (m_f) a partir de perfiles de concentración de cloruro.

La distribución de cloruros puede ser longitudinal o radial, dependiendo de como se haya realizado el tratamiento de EEC:

- Longitudinal: el %Cl⁻ varía con la altura pero no con el radio. El perfil de cloruros también debe ser longitudinal.
- Radial: el %Cl⁻ varía con el radio pero no con la altura. El perfil de cloruros también debe ser radial.



Existen dos formas de sacar las muestras:

- Con el *Profile grinder* o la *saca-testigos*: se obtienen muestras en polvo que corresponden a pequeños discos.
- Con la broca : se obtienen muestras en polvo que corresponden a unos volúmenes más complicados.



Con el Profile grinder o la saca-testigos

Con la broca

Dependiendo de cómo se haya extraído la muestra y de cómo sea el perfil existirán cuatro posibilidades para el cálculo de m_f :

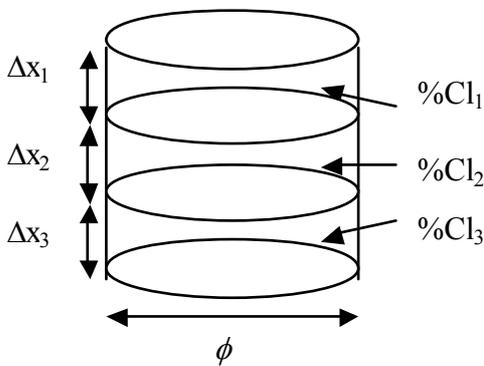
1. Testigo longitudinal (TL)
2. Testigo radial (TR)
3. Broca longitudinal (BL)
4. Broca radial (BR)

En el presente trabajo, hemos realizado los cálculos considerando, sólo, si eran testigos TL o TR. Los cálculos, de las muestras extraídas con broca, las hemos realizado de la misma forma, ya que los resultados son prácticamente los mismos y sin embargo, los cálculos son mucho más laboriosos. A continuación se indican las expresiones utilizadas en dichos cálculos (*de Vera, 2003*).

Testigo longitudinal (TL)

Tomaremos, como ejemplo, para realizar el cálculo de la m_f , una probeta y una columna cilíndricas. Para los bloques el método es el mismo, cambiando las variables características de cada uno de ellos.

Calculamos los gramos de cloruro en cada disco k y los sumamos todos.



$$m_k = V_k \frac{\%Cl_k}{100} \rho$$

$$kg\ Cl = m^3\ muestra \cdot \frac{kg\ Cl}{kg\ muestra} \cdot \frac{kg\ muestra}{m^3\ muestra}$$

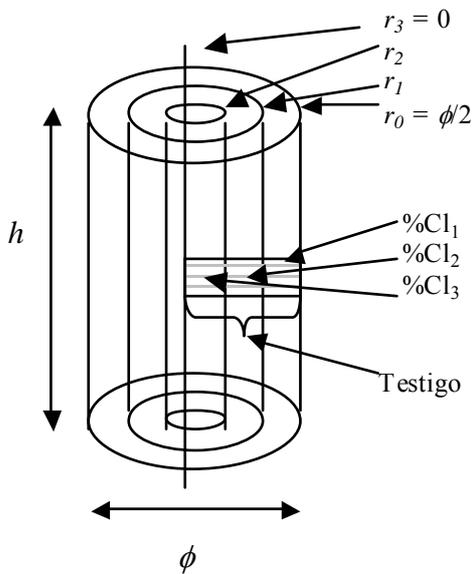
$$V_k = \frac{\pi}{4} \phi^2 \Delta x_k$$

$$m_f = \sum_{k=1}^n m_k = \sum_{k=1}^n \frac{\pi}{4} \phi^2 \Delta x_k \frac{\%Cl_k}{100} \rho$$

$$m_f = \frac{\pi \phi^2 \rho}{400} \sum_{k=1}^n \%Cl_k \Delta x_k$$

Testigo radial (TR)

También calculamos los gramos de cloruro en cada pieza k y sumamos para todas ellas. Pero ahora debemos tener en cuenta que el volumen V_k correspondiente a la pieza k es el cilindro hueco comprendido entre los radios r_k y r_{k-1} .



$$m_k = V_k \frac{\%Cl_k}{100} \rho$$

$$V_k = \pi h (r_k^2 - r_{k-1}^2)$$

$$m_f = \sum_{k=1}^n m_k = \sum_{k=1}^n \pi h (r_k^2 - r_{k-1}^2) \frac{\%Cl_k}{100} \rho$$

$$m_f = \frac{\pi h \rho}{100} \sum_{k=1}^n \%Cl_k (r_k^2 - r_{k-1}^2)$$

Es importante tener en cuenta que, en todos los casos se ha considerado que el $\%Cl$ está referido a masa de muestra. Si el $\%Cl$ está referido a masa de cemento se deben multiplicar todos los $\%Cl$ de las fórmulas anteriores por el factor (*masa de cemento / masa de muestra*).

3.5. Técnicas experimentales de determinación de I_{corr} , E_{corr} y resistividad eléctrica. Gecor 6

Para la realización de las medidas de la **velocidad de corrosión (I_{corr})** se utilizó el método de la Resistencia de Polarización (R_p). Se trata de una técnica no destructiva que funciona aplicando una pequeña corriente a la armadura y midiendo el cambio en el potencial del electrodo. La corriente de corrosión se calcula con la fórmula de Stern-Geary (*Stern, 1957*):

$$I_{corr} = B/R_p \quad (3.29)$$

Donde B es una constante cuyo valor depende de las pendientes de Tafel de las rectas anódica y catódica que participan en el proceso de corrosión, y su valor normal para el caso del hormigón armado es de 26mV (valor utilizado para los presentes ensayos).

La **resistividad del hormigón (ρ)** se puede determinar por diversos métodos, el que hemos utilizado en este trabajo es el método del disco (*Feliú, 1996*), a partir de un solo electrodo. Este método se basa en la estimación de la caída óhmica debida a la resistencia, R, entre un pequeño disco, WE, de diámetro ϕ que se coloca en la superficie del hormigón, y la armadura, que actúa como contraelectrodo, CE, mucho mayor que el disco y a una profundidad determinada. La resistencia eléctrica medida entre el disco y la armadura permite calcular la resistividad del hormigón:

$$\rho = 2 R_e \phi \quad (3.30)$$

Para que la anterior expresión sea aplicable, la contribución de la resistencia del contraelectrodo (armadura) debe ser despreciable en relación con la resistencia total. Esto se consigue cuando la superficie de la armadura es mucho mayor que la del disco (*Newman, 1996*).

Potencial de corrosión (E_{corr}): Es el potencial libre al que se encuentra el acero en el punto en el que se sitúa el electrodo de referencia utilizado. Se utiliza como electrodo de referencia, uno de cobre/sulfato de cobre. Para asegurar un buen contacto entre el hormigón y el electrodo de referencia se utiliza una esponja humedecida que se coloca sobre la superficie del hormigón, facilitando el contacto iónico entre el electrolito interno existente entre los poros del hormigón y el electrolito del electrodo de referencia.

Corrosímetro portátil Gecor 6

Para obtener las medidas de I_{corr} , E_{corr} y *resistividad eléctrica*, y conocer el estado de corrosión de las armaduras o en su defecto el nivel de riesgo, se utilizó el aparato comercial GECOR 6, de la empresa española GEOCISA.

El aparato GECOR 6 consta de tres partes principales: el medidor de corrosión y de dos sensores independientes. El medidor de corrosión es el LG-ECM-06 que controla el sistema, recoge las medidas y procesa los datos. Uno de los sensores, el LG-ECM-06A se utiliza para medir la velocidad de corrosión (I_{corr}), en microamperios por centímetro cuadrado sobre un área de armaduras definida, y el potencial de corrosión (E_{corr}), medido con un electrodo de cobre/sulfato de cobre. Este sensor va dotado de dos contraelectrodos concéntricos anulares de acero inoxidable, (anillos de guarda), para el confinamiento de la señal eléctrica a una porción concreta de la armadura, hecho que permite calcular el área de trabajo. El otro sensor, es el LG-ECS-06B y mide la resistividad del hormigón.

3.6. Programación del trabajo experimental

3.6.1. Estudio 1: Influencia de la posición del punto de toma de muestras, respecto a la posición de las armaduras, sobre la EEC

Para dicho estudio se confeccionó un bloque de hormigón tipo M, denominado bloque A, con dos armaduras, de igual diámetro, que se cruzan en el centro. Las dimensiones del bloque de hormigón son de 220 mm de ancho por 200 mm de alto con un cruce de dos armaduras en el centro del mismo. El diámetro de las armaduras es de 12 mm.

El cloruro fue añadido al hormigón durante el proceso de amasado, como NaCl disuelto en agua, un 4% de cloruro relativo a la masa de cemento.

En la parte superior de cada una de las estructuras se colocó una balsa de PVC estanca (formada por cuatro paredes y sin fondo para poder tener el electrolito en contacto con el hormigón). El electrolito exterior es agua destilada, el ánodo una malla de Ti-RuO₂ que se coloca dentro de la balsa y sumergido en el agua y el cátodo lo forman las barras de acero embebidas en el hormigón. La zona de las barras que no está recubierta por hormigón se cubrió con cinta aislante para evitar la corrosión.

Antes de aplicar la corriente se extrajeron testigos cilíndricos, tapando los orificios que quedaron con un mortero de cemento exento de cloruros. La toma de muestras de hormigón se realizó mediante una máquina sacatestigos HILTI modelo DD-160E, utilizando una corona de 25 mm de diámetro. Estos testigos fueron cortados en rebanadas, de aproximadamente 25-30 mm, y clasificados en función de las distintas profundidades. Estas rebanadas se pulverizan manualmente con un mortero de hierro, para posteriormente hacer un análisis del contenido en ión cloruro total mediante una valoración potenciométrica.

Una vez preparado el bloque, se conectó a una fuente de alimentación, el polo negativo de esta fuente a una de las armaduras embebidas en el hormigón y el polo positivo a la malla de Ti- RuO₂, La densidad de corriente fue de 5 A/m² y la carga por

unidad de superficie que se pasó fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Al finalizar el tratamiento, se desconectó y se dejó, durante 15 días, el bloque en reposo, en la cámara húmeda y después de ese tiempo se volvieron a extraer testigos del hormigón para ver cómo se había modificado la distribución de cloruros.

ESTUDIO 1

BLOQUE A

HORMIGÓN TIPO M

CONTENIDO EN IÓN Cl⁻: 4% referido a la masa de cemento

DENSIDAD DE CORRIENTE $I=5A/m^2$

TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 270 h. Sin paradas intermedias durante el mismo

CARGA POR UNIDAD DE SUPERFICIE: $5 \cdot 10^6 C/m^2$

MEDIDAS DE I_{corr} y E_{corr} realizadas antes de la EEC, después de 70 y 110 días del fin de EEC, sin guardar en cámara de humedad

DETERMINACIÓN DE IONES Cl⁻ TOTALES, al inicio y fin de la EEC.

INFLUENCIA DE LA POSICIÓN DEL PUNTO DE TOMA DE MUESTRAS RESPECTO A LA POSICIÓN DE LAS ARMADURAS SOBRE LA EEC

3.6.2 Estudio 2: Influencia de la densidad de corriente aplicada en la eficiencia de la EEC

Para dicho estudio se confeccionaron tres bloques de hormigón tipo M, denominados bloques B, C, y D. Cada bloque contenía 6 armaduras de 8 mm de diámetro, colocadas en dos niveles, 3 en cada uno y con una disposición simétrica, alineadas las de la parte superior e inferior. Las dimensiones del bloque de hormigón son de 180x180x120 mm. (Figura 3.11)

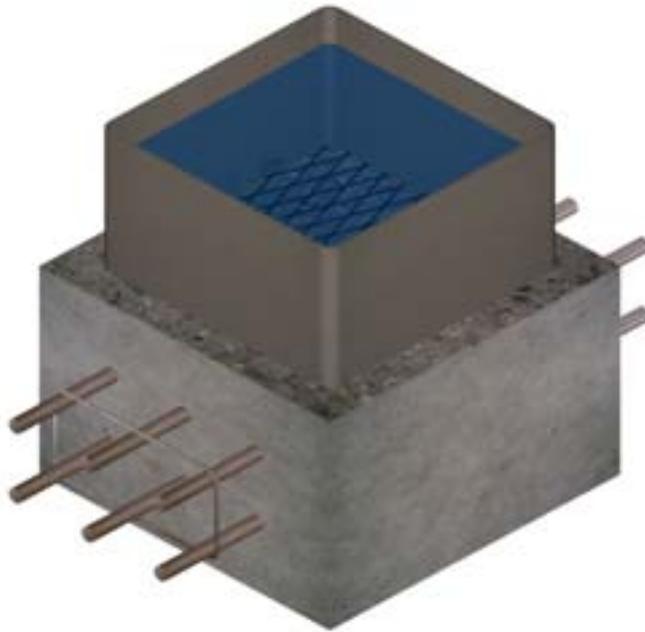


Figura 3.11 Bloques B, C y D

El montaje del experimento es similar al del estudio anterior (Figura 3.12). Los testigos para analizar se obtuvieron de la misma forma.



Figura 3.12 Disposición de los bloques B, C y D durante el tratamiento de la EEC

En el bloque B, la densidad de corriente fue de 5 A/m^2 y la carga por unidad de superficie que se pasó fue, en una primera etapa, de $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Se desconectó el sistema, se sacó un testigo y se volvió a conectar al día siguiente hasta que la carga pasada fue de $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Al finalizar el tratamiento, cuando la densidad de carga fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, se volvieron a extraer testigos del hormigón para ver como se había modificado la distribución de cloruros y se analizaron para obtener la concentración de cloruros totales.

En el bloque C, la densidad de corriente fue de 2 A/m^2 y en el bloque D, la densidad de corriente fue de 1 A/m^2 y la carga por unidad de superficie fue la misma que en el bloque B, así como el proceso seguido en la EEC.

Se confeccionaron también dos bloques de hormigón tipo B, P1HB y P2HB. Las dimensiones de los bloques son de 220 mm de ancho por 200 mm de alto con dos niveles de armaduras. Los centros de las armaduras están situados a 51 mm y 164 mm de la superficie. Se colocaron horizontalmente armaduras de 12 mm diámetro separadas 10.6 cm entre ellas y están sujetas con dos estribos de acero de 6 mm separados por 10 cm (Figuras 3.13 y 3.14)

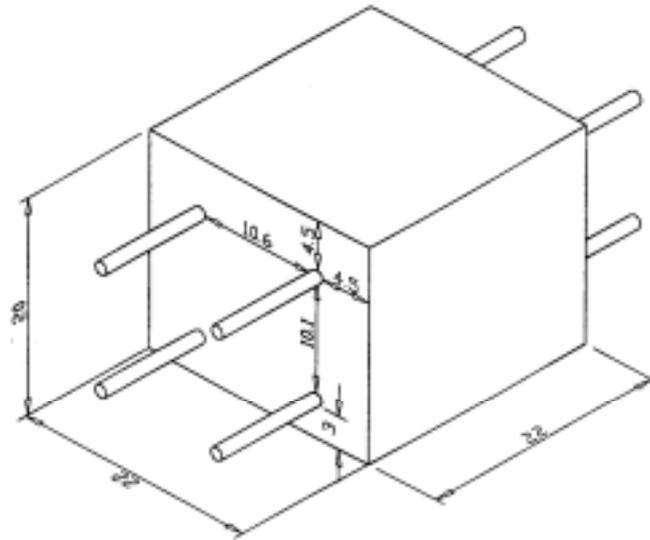


Figura 3.13. Bloques P1HB y P2HB

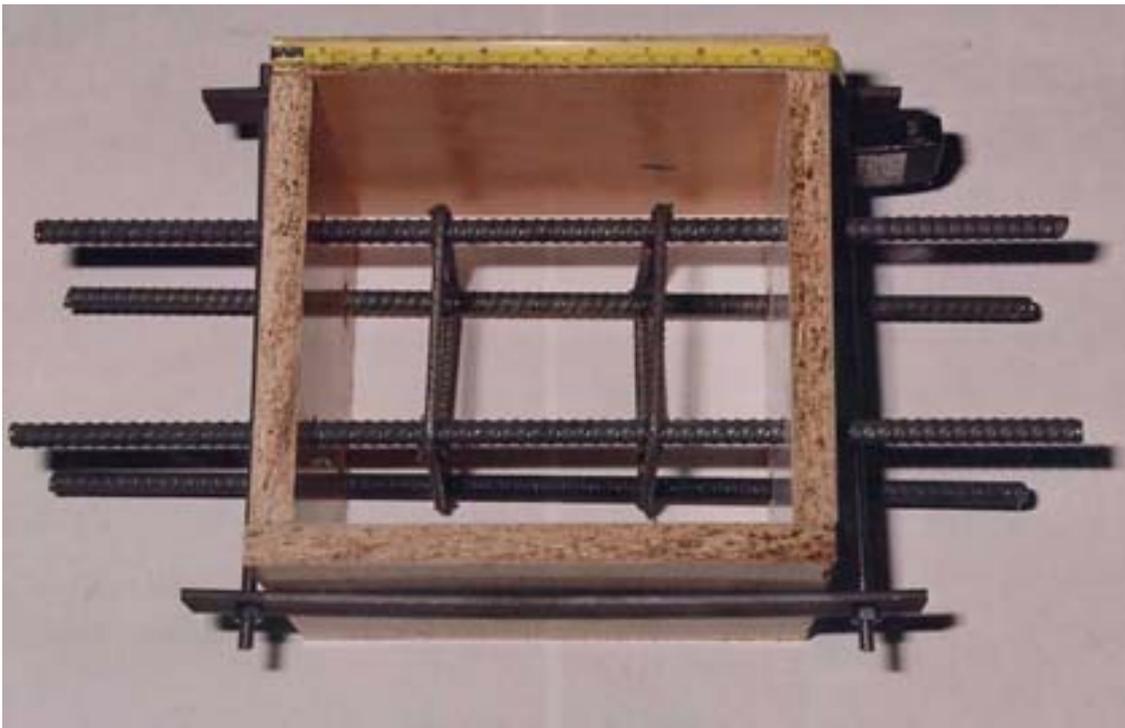


Figura 3.14. Molde fabricado para la preparación de los bloques P1HB y P2HB

El montaje del experimento es similar al del estudio anterior. Los testigos para analizar se obtuvieron de la misma forma. En la Figura 3.15 se puede ver la colocación de la balsa de PVC en el bloque.

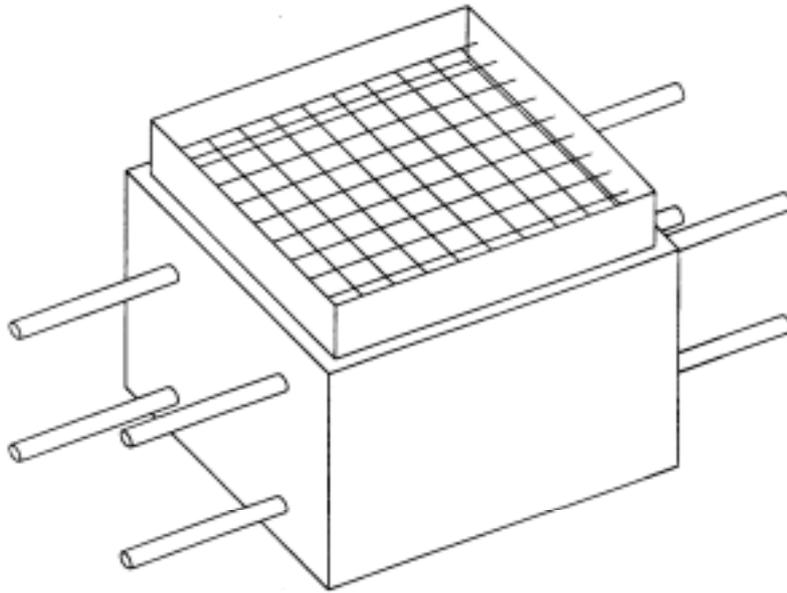


Figura 3.15 Disposición del ánodo en los bloques durante el tratamiento

En el bloque P1HB, la densidad de corriente fue de 5 A/m^2 y la carga por unidad de superficie que se pasó fue, en una primera etapa, de $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Se desconectó el sistema, se esperó 15 días, se sacó un testigo y se volvió a conectar al día siguiente hasta que la carga pasada fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Finalizado el tratamiento, después de 15 días se volvieron a extraer testigos del hormigón para ver como se había modificado la distribución de cloruros y se analizaron para obtener la concentración de cloruros totales.

En el bloque P2HB, la densidad de corriente fue de 2 A/m^2 y la carga por unidad de superficie fue la misma que en el bloque P1HB, así como el proceso seguido en la EEC.

El cloruro fue añadido al hormigón durante el proceso de amasado, como NaCl disuelto en agua, 4% de cloruro relativo a la masa de cemento para los bloques B, C, D, P1HB y P2HB.

ESTUDIO 2

BLOQUE B	BLOQUE C	BLOQUE D
HORMIGÓN TIPO M	HORMIGÓN TIPO M	HORMIGÓN TIPO M
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 4% referido masa de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 3 % referido masa de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 4 % referido masa de cemento
DENSIDAD DE CORRIENTE $I=5A/m^2$	DENSIDAD DE CORRIENTE $I=2A/m^2$	DENSIDAD DE CORRIENTE $I=1A/m^2$
CARGA POR UNIDAD DE SUPERFICIE: $5 \cdot 10^6 C/m^2$		
TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 300 h. Sin paradas después de cada etapa	TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 750 h. Sin paradas después de cada etapa	TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 1500 h. Sin paradas después de cada etapa
MEDIDAS DE I_{corr} y E_{corr} , realizadas después de pasar $2 \cdot 10^6 C/m^2$, $5 \cdot 10^6 C/m^2$, y a los 45 días después del fin EEC. Sin guardar en cámara de humedad	MEDIDAS DE I_{corr} y E_{corr} , realizadas al inicio, después de pasar $2 \cdot 10^6 C/m^2$, y a los 27 días del fin de la EEC. Sin guardar en cámara de humedad	MEDIDAS DE I_{corr} y E_{corr} , realizadas al inicio, después de pasar $1 \cdot 10^6 C/m^2$, $2 \cdot 10^6 C/m^2$ y $5 \cdot 10^6 C/m^2$ (fin EEC). Sin guardar en cámara de humedad
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar $1 \cdot 10^6 C/m^2$, $2 \cdot 10^6 C/m^2$, y $5 \cdot 10^6 C/m^2$ (fin EEC)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar $1 \cdot 10^6 C/m^2$, $2 \cdot 10^6 C/m^2$, y $5 \cdot 10^6 C/m^2$ (fin EEC)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar $1 \cdot 10^6 C/m^2$, $2 \cdot 10^6 C/m^2$, y $5 \cdot 10^6 C/m^2$ (fin EEC)
ESTUDIO COMPARATIVO		
INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA SOBRE LA EEC (HORMIGÓN TIPO M)		

ESTUDIO 2

BLOQUE P1HB	BLOQUE P2HB
HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ : 4% referido masa de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ : 4% referido masa de cemento
DENSIDAD DE CORRIENTE I=5A/m²	DENSIDAD DE CORRIENTE I=2A/m²
CARGA TOTAL POR UNIDAD DE SUPERFICIE: 5·10 ⁶ C/m ²	
TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 380 h. Se realizan paradas de 15 días después de cada etapa.	TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 700 h. Se realizan paradas de 15 días después de cada etapa.
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio y después de pasar 40 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, después de pasar 10 días de la primera etapa (pasados 2·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²). Sin guardar en cámara de humedad
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (2·10 ⁶ C/m ²), y después de 15 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, , al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (2·10 ⁶ C/m ²), y después de 15 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)
ESTUDIO COMPARATIVO	
INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA SOBRE LA EEC (HORMIGÓN TIPO B)	

3.6.3 Estudio 3: Influencia de las paradas realizadas durante el tratamiento en la eficiencia de la EEC

Para dicho estudio se confeccionó un bloque denominado E con las mismas características que el bloque C, descrito anteriormente, de hormigón tipo M.

El montaje del experimento es similar al del estudio anterior. Los testigos para analizar se obtuvieron de la misma forma.

En el bloque E, la densidad de corriente fue de 2 A/m^2 y la carga por unidad de superficie que se pasó fue, en una primera etapa, de $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Se desconectó el sistema, se esperó 15 días, se sacó un testigo y se volvió a conectar al día siguiente hasta que la carga pasada fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Finalizado el tratamiento, después de 15 días se volvieron a extraer testigos del hormigón para ver como se había modificado la distribución de cloruros y se analizaron para obtener la concentración de cloruros totales.

En el bloque C, la densidad de corriente fue de 2 A/m^2 y no se realizaron paradas hasta finalizado el tratamiento, cuando la carga pasada fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Se realizó un estudio comparativo, entre el bloque C (sin paradas durante el tratamiento) y el bloque E (con paradas durante el mismo)

En el bloque P3HB, la densidad de corriente fue de 2 A/m^2 y la carga por unidad de superficie fue la misma que en el bloque P2HB, así como el proceso seguido en la EEC. En este bloque, no se hicieron paradas durante el tratamiento. Se sacaron testigos antes y al final de la EEC después de la desconexión, sin esperar 15 días. La finalidad, era comparar los resultados de la extracción con los del bloque P2HB, en el que sí se realizaron paradas en las diferentes etapas.

El bloque P2HM tiene las mismas dimensiones que el P2HB, la única diferencia es que se fabricó con hormigón con hormigón tipo M, para comparar resultados con diferentes hormigones, siendo las condiciones de trabajo las mismas.

ESTUDIO 3

BLOQUE C	BLOQUE E
HORMIGÓN TIPO M	HORMIGÓN TIPO M
CONTENIDO EN ION Cl ⁻ : 3 % referido masa de cemento	CONTENIDO EN ION Cl ⁻ : 3% referido masa de cemento
DENSIDAD DE CORRIENTE I=2A/m²	DENSIDAD DE CORRIENTE I=2A/m²
CARGA POR UNIDAD DE SUPERFICIE: 5·10 ⁶ C/m ²	
TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 700 h. Sin paradas después de cada etapa	TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 700 h. Se realizan paradas de 15 días después de cada etapa.
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, después de pasar 2·10 ⁶ C/m ² , y a los 27 días del fin de la EEC. Sin guardar en cámara de humedad	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (pasados 1·10 ⁶ C/m ²), al día siguiente de la segunda etapa (2·10 ⁶ C/m ²), y el mismo día del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²). No estuvo guardado en cámara de humedad
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar 1·10 ⁶ C/m ² , 2·10 ⁶ C/m ² , y 5·10 ⁶ C/m ² (fin EEC)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (1·10 ⁶ C/m ²), después de 15 días de la segunda etapa (2·10 ⁶ C/m ²), y después de 15 del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)
ESTUDIO COMPARATIVO	
INFLUENCIA DE LAS PARADAS REALIZADAS DURANTE EL PROCESO DE EEC (HORMIGÓN TIPO M)	

ESTUDIO 3

BLOQUE P3HB	BLOQUE P2HB
HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ : 4% referido masa de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ : 4% referido masa de cemento
DENSIDAD DE CORRIENTE $I=2A/m^2$	DENSIDAD DE CORRIENTE $I=2A/m^2$
TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 700 h. Sin paradas después de cada etapa	TIEMPO DE TRATAMIENTO : Aproximadamente 700 h. Se realizan paradas de 15 días después de cada etapa.
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, y después de pasar 20 días del fin del tratamiento (pasados $5 \cdot 10^6$ C/m ²). Sin guardar en cámara de humedad	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, después de pasar 10 días de la primera etapa (pasados $2 \cdot 10^6$ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados $5 \cdot 10^6$ C/m ²). Sin guardar en cámara de humedad
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES al inicio, y después de pasar $5 \cdot 10^6$ C/m ² (fin EEC)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, , al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa ($2 \cdot 10^6$ C/m ²), y después de 15 días del fin de la EEC (pasados $5 \cdot 10^6$ C/m ²)
ESTUDIO COMPARATIVO	
INFLUENCIA DE LAS PARADAS REALIZADAS DURANTE EL TRATAMIENTO EN LA EFICIENCIA DE LA EEC (HORMIGÓN TIPO B)	

ESTUDIO 3

BLOQUE P2HB	BLOQUE P2HM
HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO M
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ : 4% referido a peso de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ : 3% referido a peso de cemento
DENSIDAD DE CORRIENTE I=2A/m²	DENSIDAD DE CORRIENTE I=2A/m²
CARGA POR UNIDAD DE SUPERFICIE: 5·10 ⁶ C/m ²	
TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 700 h. Se realizan paradas de 15 días después de cada etapa.	TIEMPO DE TRATAMIENTO: Aproximadamente 700 h. Se realizan paradas de 15 días después de cada etapa.
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, después de pasar 10 días de la primera etapa (pasados 2·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²). Sin guardar en cámara de humedad	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , realizadas al inicio, y al final de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²). Sin guardar en cámara de humedad
DETERMINACION DE IONES Cl ⁻ TOTALES, al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (2·10 ⁶ C/m ²), y después de 15 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES, , al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (2·10 ⁶ C/m ²), y después de 15 días del fin de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)
ESTUDIO COMPARATIVO	
INFLUENCIA DE LAS PARADAS REALIZADAS DURANTE TRATAMIENTO EN LA EFICIENCIA DE LA DE EEC (HORMIGONES M y B)	

3.6.4 Estudio 4: Influencia de la disposición geométrica de las armaduras en la eficiencia de la EEC

Se fabricaron diversas estructuras de hormigón, denominadas pilar, pilar de doble barra, losa, viga y zapata, según las diferentes disposiciones de las armaduras. El hormigón utilizado es del tipo M (ver tabla 3.3)

Pilar . Es un bloque prismático de 220 mm de ancho (en ambas direcciones) por 200 mm de alto con dos niveles de armaduras. Los centros de las armaduras están situados a 51 mm y 164 mm de la superficie. Se colocaron horizontalmente armaduras de 12 mm diámetro separadas 10.6 cm entre ellas y están sujetas con dos estribos de acero de 6 mm separados por 10 cm (Figura 3.13)

Pilar de doble barra. Es un bloque del mismo tamaño y con la misma disposición de las armaduras que el pilar, excepto que estas son grupos de 2 de diámetro 12 mm, como se usan frecuentemente en los pilares reales. (Fig. 3.16)

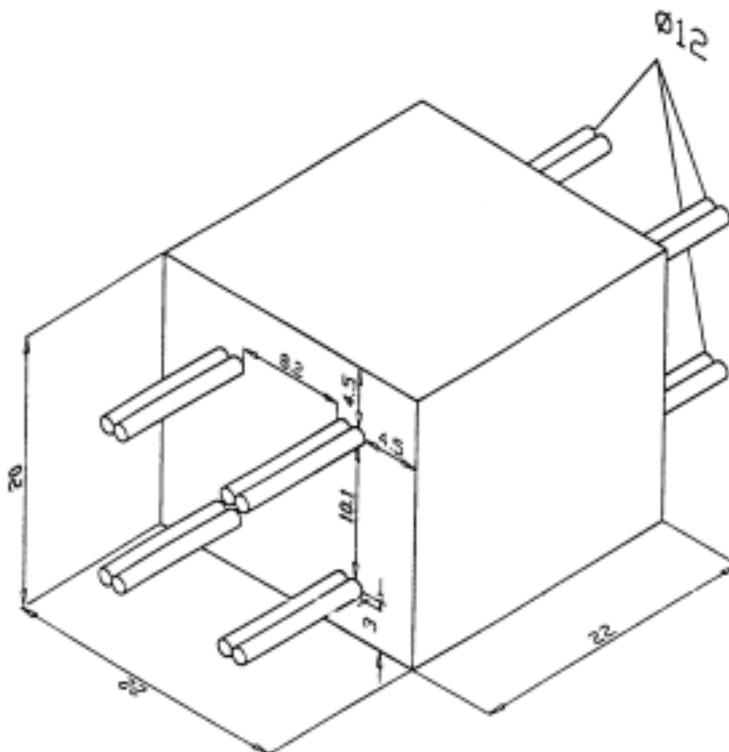


Figure 3.16. *Pilar de doble barra*

Losa. Es un bloque con las mismas dimensiones que los anteriores. Los centros de las armaduras están situados a 59 mm y 172 mm de la superficie. Hay 6 armaduras de 12 mm separadas 59 mm (entre los dos centros) colocadas horizontalmente en dos niveles. También hay 6 armaduras de 8 mm de diámetro distribuidas uniformemente cruzándose perpendicularmente con las anteriores y en la misma disposición que estas. (Figuras 3.17, 3.18 y 3.19)

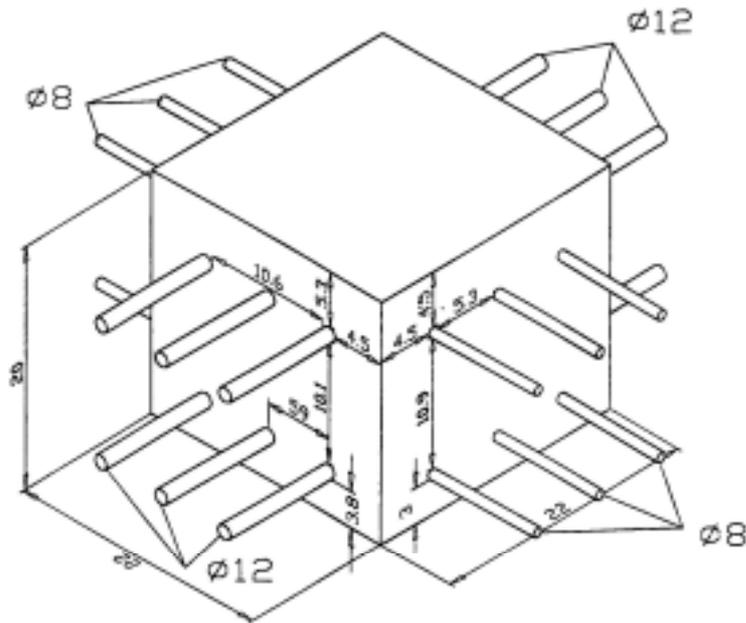


Figura 3.17. Losa

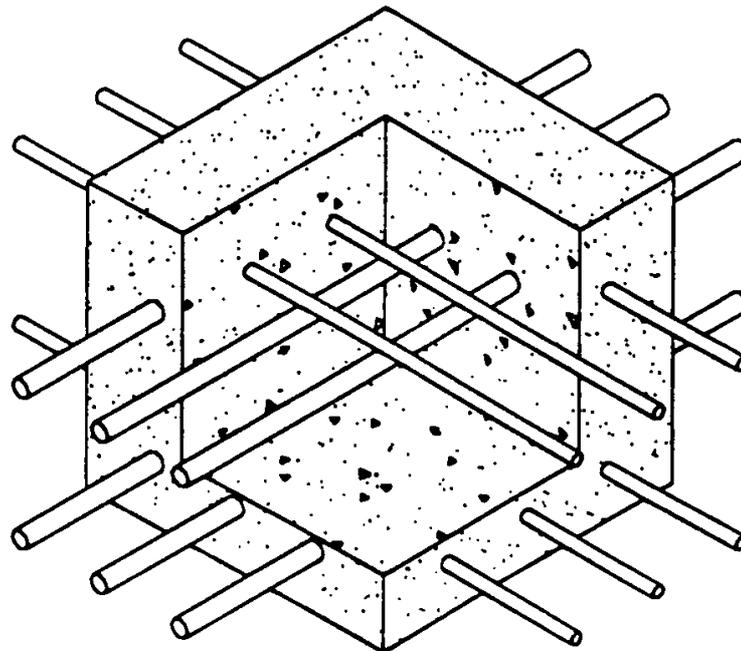


Figura 3.18. Disposición de las armaduras en la losa

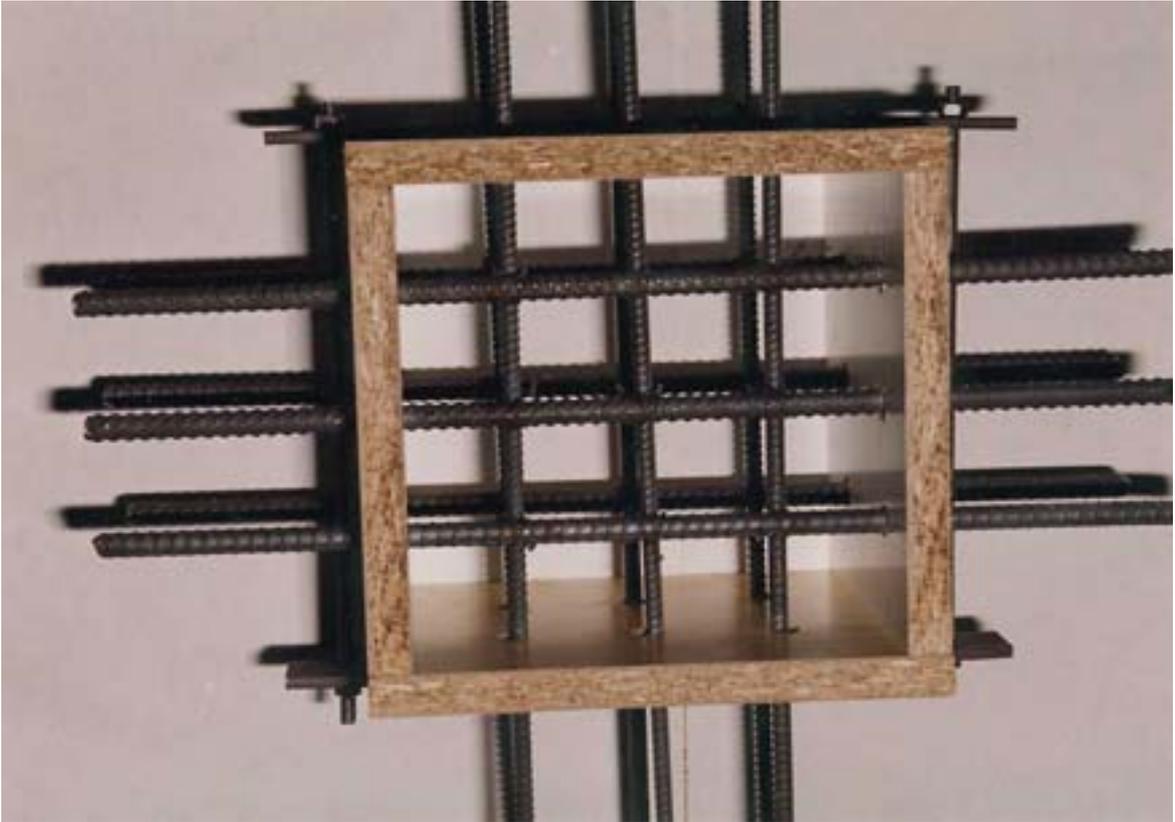


Figura 3.19. Molde fabricado para la preparación de la losa

Zapata Bloque con las mismas dimensiones que el anterior. Solo hay un nivel de armaduras, 3 de 12 mm de diámetro situadas a 59 mm de la superficie y otras 3 de 8 mm de diámetro se cruzan con las anteriores perpendiculares unas respecto de otras (Figuras 3.20 y 3.21)

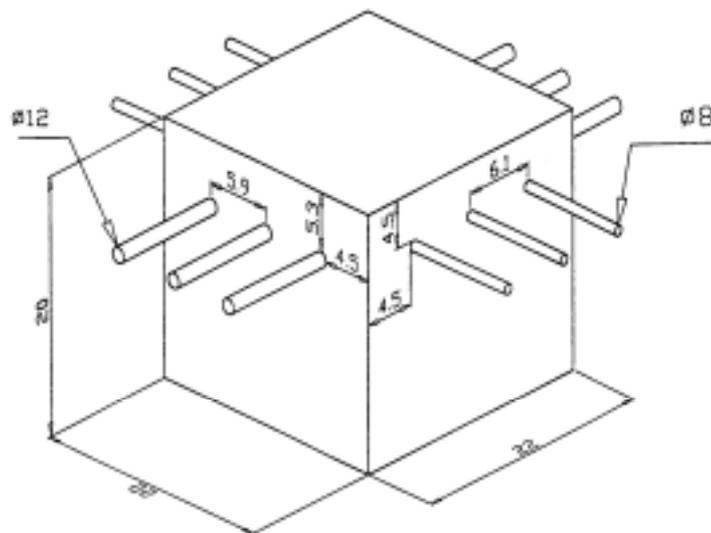


Figura 3.20. Zapata

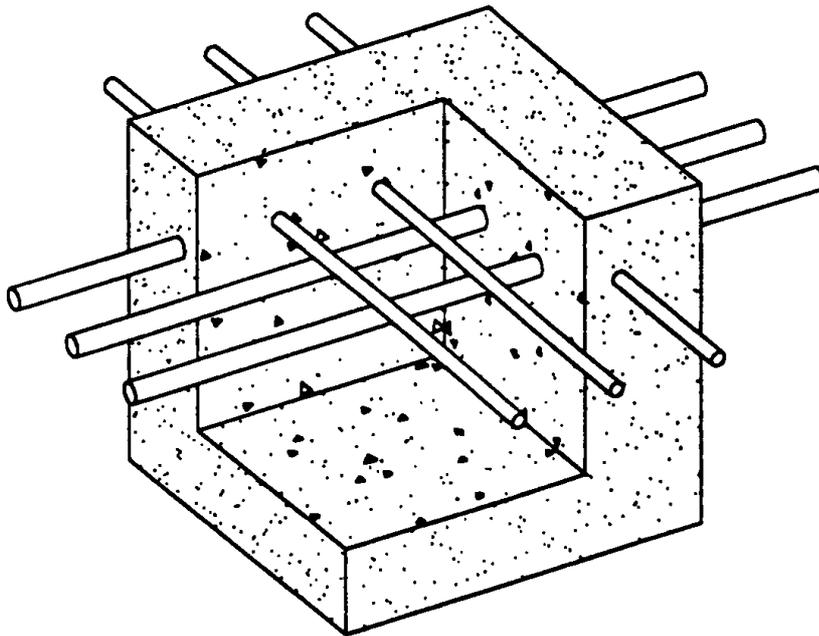


Figura 3.21 Disposición de las armaduras en la zapata

Viga. Es un bloque con las mismas dimensiones que los anteriores. Presenta dos niveles de armaduras: 2 de 12 mm en la parte superior separadas 10.6 cm y un grupo de 3, también de 12 mm de diámetro, en el nivel inferior separadas 5.9 cm. El espesor de recubrimiento es de 45 mm. Están sujetas entre ellas con dos estribos de acero de 6 mm separados por 10 cm (Figura 3.22)

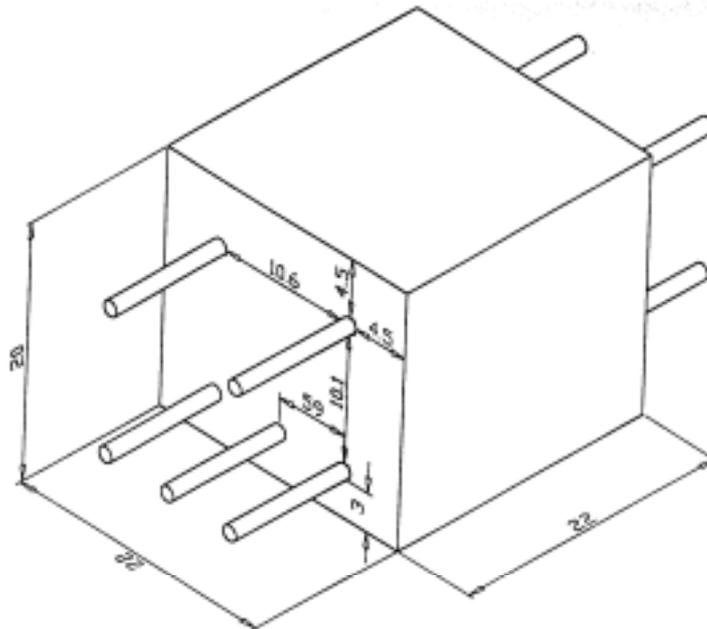


Figura 3.22. Viga

Todas las armaduras sobresalen fuera del hormigón 10 cm a cada lado aproximadamente. La sección exterior se cubrió con cinta aislante para evitar la corrosión.

Tratamiento de extracción electroquímica

El tratamiento de la EEC fue llevado a cabo en dos etapas: una primera extracción fue llevada a cabo hasta que la densidad de carga fue de $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, (área relativa a la superficie de hormigón expuesta); el tratamiento fue interrumpido, los ánodos y los electrolitos se quitaron, y los bloques de hormigón fueron guardados durante 15 días en la cámara de humedad ($\text{HR} \geq 95\%$). Se continuó el tratamiento hasta que la densidad de carga pasada fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. De nuevo, se interrumpió el tratamiento 15 días siguiendo el mismo proceso anteriormente expuesto. Finalmente se continuó el tratamiento hasta que la densidad de carga fue de $10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. La duración del tratamiento fue de aproximadamente 550h.

El mismo procedimiento fue seguido para el pilar de doble barra. Para la viga, zapata y losa se siguió el mismo proceso, a excepción de que la primera parada en el tratamiento fue cuando la densidad de carga pasada fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

Determinación del contenido total de cloruros

Para determinar la eficiencia de los tratamientos de EEC y la disminución de la concentración de cloruro en los bloques, se sacaron muestras de hormigón a profundidades determinadas desde la superficie del hormigón y se analizó su contenido en cloruro. Estas muestras fueron obtenidas antes del tratamiento, después de 15 días de la primera parada ($2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$), después de 15 días de la segunda parada ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$), y al final del tratamiento de extracción ($10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$).

La toma de muestras de hormigón se realizó mediante una máquina sacatestigos HILTI modelo DD-160E, utilizando una corona de 25 mm de diámetro. Los testigos cilíndricos se cortaron en rodajas de aproximadamente 25-30 mm de longitud y posteriormente se trituraron manualmente en mortero de hierro.

La determinación del contenido total de cloruro fue llevada a cabo por valoración potenciométrica de las suspensiones obtenidas por dilución con ácido nítrico de las muestras (*Climent, 1999*). Todas las concentraciones están expresadas en porcentajes, referidas a la masa de cemento. Se calcula la eficiencia del tratamiento por diferencia entre el contenido de Cl antes y después de la EEC y se expresa en % Cl extraído para cada muestra analizada.

ESTUDIO 4				
PILAR	PILAR DE DOBLE BARRA	VIGA	ZAPATA	LOSA
HORMIGÓN TIPO M				
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 4% en peso de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 3% en peso de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 4% en peso de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 4% en peso de cemento	CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 4% en peso de cemento
DENSIDAD DE CORRIENTE I=5A/m²				
CARGA TOTAL POR UNIDAD DE SUPERFICIE 10·10⁶ C/m²				
TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 500 h	TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 500 h	TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 400 h	TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 500 h	TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 400 h
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr} , inicial (sólo en el pilar de doble barra), después de pasar 5·10 ⁶ C/m ² , al final del tratamiento (pasados 10·10 ⁶ C/m ²) y después de pasados 3 años guardados en cámara de humedad. Todas la medidas se hicieron pasados 10-15 días de finalizada cada etapa, siempre guardados en cámara de humedad				
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (2·10 ⁶ C/m ²), después de 15 de la segunda etapa (5·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 10·10 ⁶ C/m ²)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (2·10 ⁶ C/m ²), después de 15 de la segunda etapa (5·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 10·10 ⁶ C/m ²)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (5·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 10·10 ⁶ C/m ²)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (5·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 10·10 ⁶ C/m ²)	DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES al inicio, después de pasar 15 días de la primera etapa (5·10 ⁶ C/m ²), y a los 15 días del fin de la EEC (pasados 10·10 ⁶ C/m ²)
ESTUDIO COMPARATIVO				
INFLUENCIA DE LA DISPOSICIÓN GEOMÉTRICA DE LAS ARMADURAS EN LA EFICIENCIA DE LA EEC				

3.6.5 Estudio 5: Influencia del tipo de disposición anódica en la eficiencia de la EEC

Para la preparación de estos bloques se utilizó hormigón tipo B, descrito anteriormente (tabla 3.2).

Se confeccionaron tres columnas de base cilíndrica, denominadas columnas 1, 2 y 3 de 1m de altura y 200 mm de diámetro utilizando para ello un molde cilíndrico de cartón. Se introdujeron 6 barras de acero corrugado de 12 mm de diámetro colocadas formando un hexágono. El espesor de recubrimiento fue de 30 mm. A las distancias de 25, 50 y 75 mm se colocaron estribos rodeando las armaduras, ver Figura 3.23

Se confeccionó, también una columna de base cuadrada de 1m de altura y 20cm de lado, utilizando un molde de madera en forma de prisma rectangular. El pilar está armado con cuatro barras de acero corrugado de 12 mm de diámetro, con los correspondientes estribos de diámetro 6 mm, cada 25 cm de separación. El recubrimiento en el caso del pilar cuadrado fue de unos 45 mm aproximadamente, ver Figuras 3.23 y 3.24

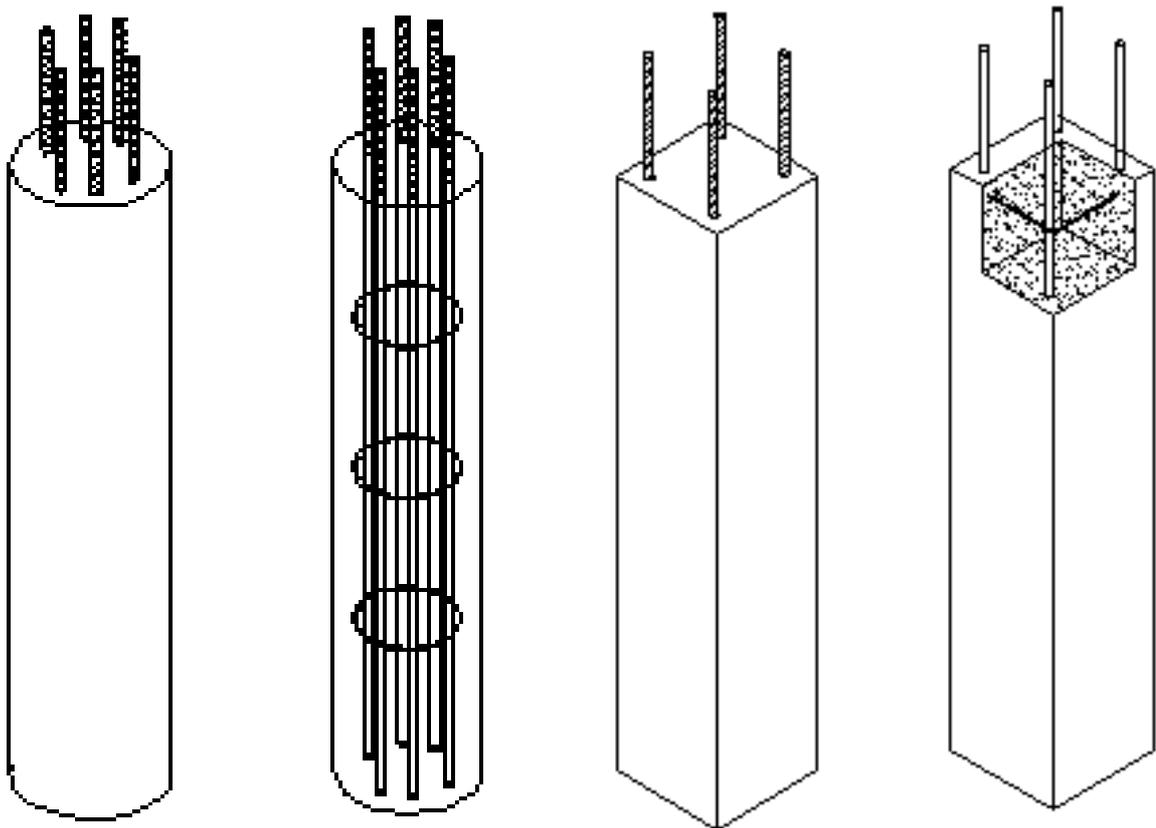


Figura 3.23. Disposición de las armaduras en las columnas de base cilíndrica y cuadrada.

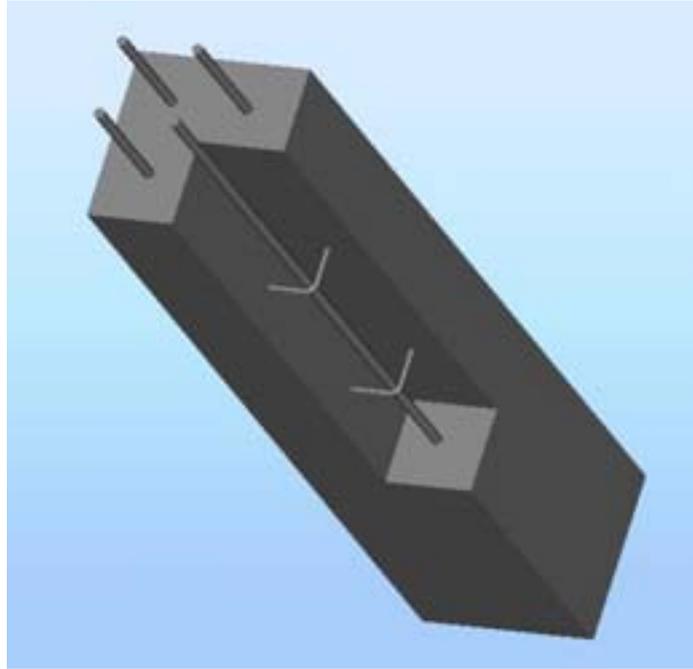


Figura 3.24. Columna de base cuadrada.

Además se fabricaron 5 probetas cilíndricas, denominadas 4, 5, 6, 7 y 8 de 10 cm de altura y 10 cm de diámetro, usando moldes de PVC. Se introdujo una barra de acero corrugado de 10 mm de diámetro colocada en el centro. El espesor de recubrimiento fue de 45 mm, ver Figura 3.25



Figura 3.25. Probeta cilíndrica con ánodo de $Ti-RuO_2$.

La probeta 8 fue sometida a un proceso acelerado de carbonatación antes del tratamiento de EEC: fue mantenida durante una semana en un recipiente herméticamente cerrado en una atmósfera del 100% de CO_2 a $HR \cong 60\%$. Algunas probetas cilíndricas, de 300 mm de altura y 150 mm de diámetro, fueron preparadas sin refuerzo de acero, para estudiar la resistencia a compresión del hormigón a 28 días (tabla 3.15).

El cloruro fue añadido al hormigón durante el proceso de amasado, como NaCl disuelto en agua, al 1% de Cl⁻ relativo a la masa de cemento para las columnas y las probetas 6, 7, y 8 y al 0,5% para las probetas cilíndricas 4 y 5.

Tratamiento de extracción electroquímica

Se utilizaron dos tipos de materiales anódicos: a) una malla Ti-RuO₂ y b) fieltro de grafito comercial. Las características de estos dos tipos de ánodos están descritas en la sección 3.3.

Dos tipos de disposiciones fueron utilizadas, para estudiar la influencia de la disposición del ánodo y la naturaleza del electrolito del medio en la eficiencia de la EEC: a) sumergido todo el sistema (estructura y ánodo) en agua destilada o agua potable durante toda la EEC y b) envolviendo la estructura de hormigón con un sistema anódico de sandwich, el cual consistía en dos capas de bayetas de polipropileno embebiendo al material del ánodo. Se usaron Unas fuertes gomas de plástico para mejorar el contacto entre la superficie del hormigón y el sistema de capas anódico. Para esta última disposición se utilizó un riego por goteo de agua constante para evitar la desecación y mantener las condiciones de humedad de las bayetas durante la experiencia. (Fig.3.27).

En las siguientes Figuras se pueden apreciar los dos tipos de ánodos utilizados durante este estudio, así como su disposición para el tratamiento de la EEC. Para la columna de las Figuras 3.26a y 3.26c se ha utilizado la malla de titanio, mientras que para las probetas 6,7, y 8 de la Figura 3.26 b, se ha utilizado el fieltro de grafito.

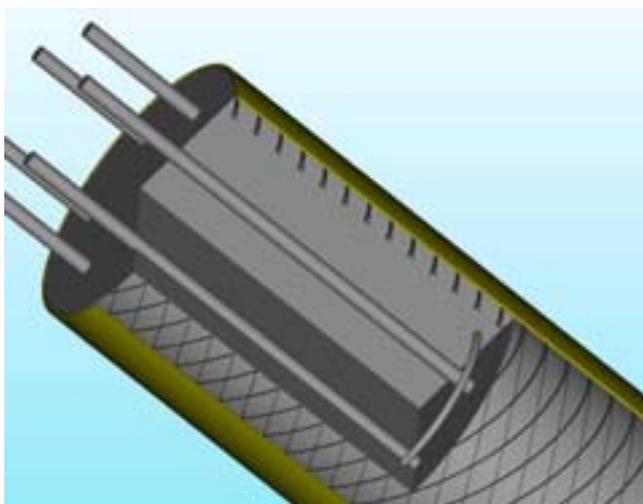


Figura 3.26 a: Disposición del ánodo, malla de titanio, en una columna.

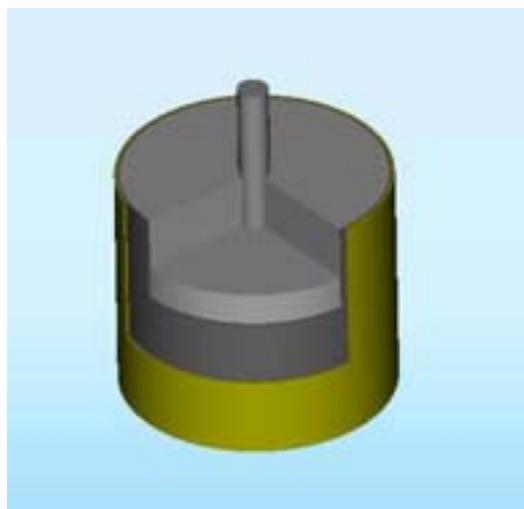


Figura 3.26 b: Disposición del ánodo, fieltro de grafito, en una probeta cilíndrica.

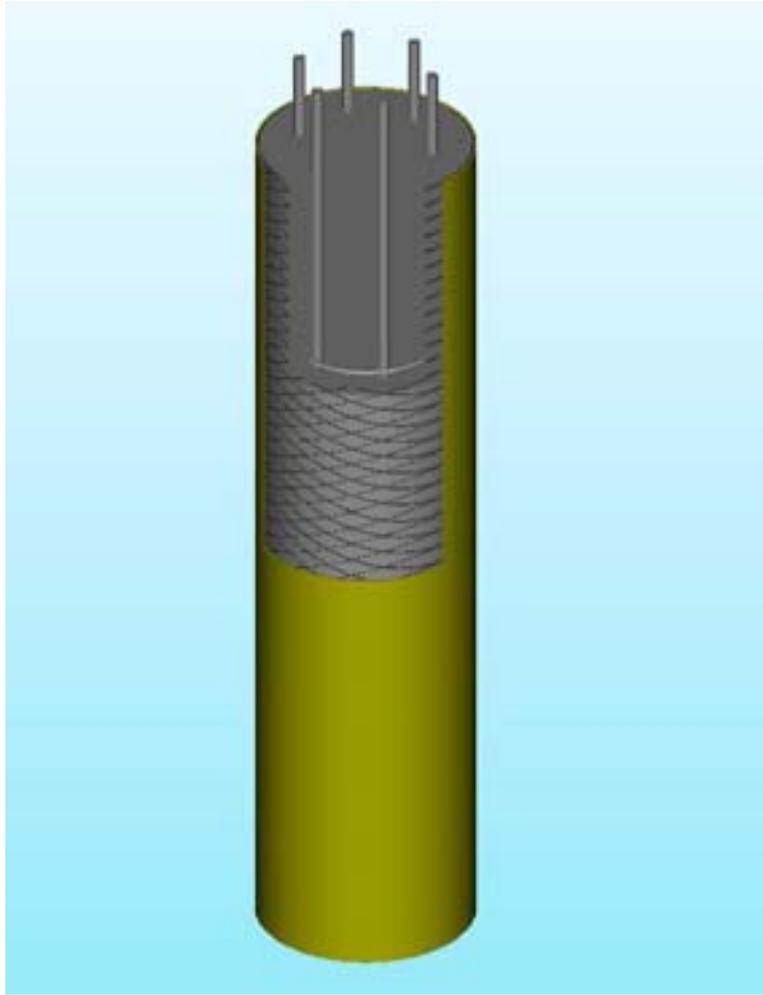


Figura 3.26 c. Disposición del ánodo en la columna 1.

Las extracciones electroquímicas de cloruro se realizaron galvanostáticamente a densidades de corriente de 5 A/m^2 para las columnas y 3 A/m^2 para las probetas cilíndricas (área relativa a la superficie de hormigón expuesta). Los voltajes necesarios para mantener esta densidad de corriente aumentaron con el tiempo de tratamiento de 25V a 75V. El tratamiento de la EEC fue llevado a cabo en dos etapas: una primera extracción fue llevada a cabo hasta que la densidad de carga pasada fue de $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, (área relativa a la superficie de hormigón expuesta); el tratamiento fue interrumpido, los ánodos y los electrolitos se quitaron, y las columnas y las probetas de hormigón fueron guardados durante 15 días en la cámara de humedad ($\text{HR} \geq 95\%$). Finalmente se continuó el tratamiento hasta que la densidad de carga pasada fue de $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. La duración del tratamiento fue de aproximadamente 280h.



Figura 3.27.a y b Columnas 2 y 3 durante la EEC



Figura 3.27.c. Columna 3 durante el tratamiento de EEC.



Figura 3.28. Probeta 4 durante la conexión

El ánodo se conectó al polo positivo de la fuente de alimentación, y el polo negativo se conectó a un culombímetro y de este al cátodo (armadura). En el culombímetro aparece reflejada la carga que va pasando, durante el tratamiento, por los elementos estructurales. Además de las fuentes de alimentación (Fig.3.10), también se instala un reloj para contabilizar las horas de duración del tratamiento.

Determinación del contenido total de cloruros

Para determinar la eficiencia de los tratamientos de EEC y la disminución de la concentración de cloruro en los bloques, se sacaron muestras de hormigón a profundidades determinadas desde la superficie del hormigón y se analizó su contenido en cloruros. Estas muestras fueron obtenidas antes del tratamiento, después de la primera parada ($2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$), después de 15 días de la interrupción, y al final del tratamiento de extracción ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$).

Para la toma de muestras de hormigón se utilizó un taladro, modelo TC-35 ERLO con una broca de 22 mm, colocado en dirección perpendicular a las caras cilíndricas de los bloques (Climent, 2001) (fig. 3.29 a y 3.29 b). Para las columnas los puntos de muestreo de la superficie del hormigón, se eligieron lo más lejos posible de los refuerzos y los estribos (equidistante entre las barras y los estribos más cercanos), tomando muestras en escalones de profundidad de 20 mm. Se obtuvieron muestras hasta el centro de la columna. Para las probetas cilíndricas pequeñas se taladró cada 5 mm, en dirección radial respecto al eje de la barra de acero.

Después de extraídas las muestras se tapan los orificios con un mortero de cemento exento de cloruros, para evitar el acceso de los cloruros en disolución a las capas de hormigón internas.

La determinación del contenido total de cloruro fue llevada a cabo por valoración potenciométrica de las suspensiones obtenidas por digestión con ácido nítrico de las muestras (Climent, 1999). Todas las concentraciones están expresadas en porcentajes, referidas a la masa de cemento. Se calcula la eficiencia del tratamiento por diferencia entre el contenido de Cl^- antes y después de la EEC y se expresa en % Cl^- extraído para cada muestra analizada, referida a la masa de cemento.



Figuras 3.29 a y 3.29 b. Extracción de muestras de los pilares mediante el taladro.

Caracterización mecánica del acero

Dentro de estos estudios, se ha realizado la caracterización mecánica del acero, para ver el riesgo de fragilización por hidrógeno.

El ensayo de tracción en barras de acero corrugado $\Phi 8$ B 400 S, se realizó en la presa multiensayos ME-420/20 +ICA 1065, según Norma UNE 36-068-94

ESTUDIO 5

COLUMNA 1	COLUMNA 2	COLUMNA 3	COLUMNA CUADRADA
HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B	B HORMIGÓN TIPO	B HORMIGÓN TIPO
TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: malla de Ti-RuO ₂ sumergido en agua	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: malla de Ti-RuO ₂ en forma de sandwich	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: fieltro de grafito en forma de sandwich	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: malla de Ti-RuO ₂ en forma de sandwich
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 1% en relación masa cemento			
DENSIDAD DE CORRIENTE I=5A/m²			
TIEMPO DE TRATAMIENTO : Aproximadamente 280 h CARGA TOTAL PASADA POR UNIDAD DE SUPERFICIE.....5·10 ⁶ C/m ²			
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}	MEDIDAS DE I _{corr} , E _{corr} , y Resistividad realizadas al inicio, después de la primera etapa (pasados) sin guardar en cámara de humedad (c.h.), a los 15 días de estar guardada en la cámara, al final de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²) y 15 días en c. h., y 9 meses después de estar en la c. h.	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ LIBRES, LIGADOS Y TOTALES, al inicio, el mismo día que finaliza la primera etapa (pasados 2·10 ⁶ C/m ²), después de 15 días guardado en cámara de humedad y antes de continuar el tratamiento, y al final de la EEC (pasados 5·10 ⁶ C/m ²)			
CURVAS DE TENSIÓN-DEFORMACIÓN DE UN ACERO SOMETIDO A EEC			
ESTUDIO COMPARATIVO INFLUENCIA DEL TIPO DE DISPOSICIÓN ANÓDICA EN LA EFICIENCIA DE LA EEC			

ESTUDIO 5

PROBETA 4	PROBETA 5	PROBETA 6	PROBETA 7	PROBETA 8 carbonatada
HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B	HORMIGÓN TIPO B
TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: malla de Ti-RuO ₂ sumergido en agua	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: malla de Ti-RuO ₂ en forma de sandwich	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: fieltro de grafito sumergido en agua	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: fieltro de grafito en forma de sandwich	TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO: fieltro de grafito sumergido en agua
CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 0.5% referido masa de cemento		CONTENIDO EN IÓN Cl ⁻ 1% referido masa de cemento		
DENSIDAD DE CORRIENTE I=3A/m²				
CARGA TOTAL POR UNIDAD DE SUPERFICIE 5·10⁶ C/m²				
TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 500h				
MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}	MEDIDAS DE I _{corr} y E _{corr}
DETERMINACIÓN DE IONES Cl ⁻ TOTALES ⁻ antes del tratamiento, después de la primera parada (2·10 ⁶ C/m ²), después de 15 días de la interrupción, y al final del tratamiento de extracción (5·10 ⁶ C/m ²).				
ESTUDIO COMPARATIVO INFLUENCIA DEL TIPO Y DISPOSICIÓN DEL ÁNODO DURANTE EL PROCESO DE EEC				

3.6.6 Estudio 6: Influencia de la carbonatación sobre la EEC

Para estudiar la influencia de la carbonatación sobre la EEC, se utilizaron las probetas cilíndricas 6 y 8, descritas en el apartado anterior. La disposición del ánodo, el tratamiento de extracción electroquímica y la determinación del contenido total de cloruros, es el que está descrito en el estudio anterior (ver sección 3.6.5).

Porosimetría de mercurio

Se realizó un análisis de porosimetría de mercurio, para ver la influencia del paso de corriente y de la carbonatación, en la estructura porosa.

Una vez finalizada la EEC, se tomaron muestras de las probetas, siempre junto con algunas muestras de probetas sin tratamiento que nos sirvieron como referencia. En cada caso, se prepararon dos muestras: una fue tomada cerca del cátodo (refuerzo de acero), y otra cerca de la superficie del hormigón, que es la zona más cercana al ánodo. El valor usado para ángulo de contacto fue de 141.3 grados con una constante del penetrómetro de 10.79 $\mu\text{l/pF}$.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica basada en el bombardeo de las muestras con un haz de electrones. Como resultado de esta interacción, se obtiene una imagen de la superficie de las muestras, con lo cual es posible estudiar su morfología.

Cuando un haz de electrones choca con la superficie de una muestra, se pueden dar las siguientes interacciones:

a) **Dispersión elástica:** no hay un cambio detectable en la energía del haz de electrones.

b) **Dispersión inelástica:** es cualquier proceso en el que hay una pérdida apreciable en la energía del haz de electrones. Estos procesos son los responsables de que un electrón sea frenado por el sólido. Por ello, casi toda la energía cinética de los electrones termina como calor en la muestra, y una pequeña porción puede escapar como rayos X o como electrones secundarios.

Los electrones secundarios son los que se utilizan comúnmente para la formación de la imagen en el microscopio electrónico de barrido. Los análisis se han realizado con un JSM-84 Scanning Microscope.

3.6.7 Estudio 7: Influencia del proceso de EEC sobre la capacidad de combinación de cloruros para distintos morteros de cemento

Para este estudio, se fabricaron dos tipos probetas (ver sección 3.1.2.3):

- Las probetas usadas para estudiar la capacidad de combinación son de tamaño 4x4x16cm y denominadas, según el tipo de cemento utilizado en su fabricación, como, R (cemento Portland), SR (cemento Portland Resistente a Sulfatos), C (cemento con Cenizas Volantes), E (cemento con Escorias Siderúrgicas), H (cemento Portland con Humo de Sílice), F (cemento Portland con Fibra de Carbono) y A (cemento de Aluminato de Calcio)
- Las probetas usadas para aplicar la técnica de EEC, son probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 4 de altura. Se fabricaron dos por cada tipo de cemento, y la notación es la misma que la de las probetas anteriores.

Tratamiento de extracción electroquímica

Se utilizaron dos probetas cilíndricas de 4 cm de altura y 10 cm de diámetro por cada tipo de cemento. La densidad de corriente fue de 5 A/m^2 . La carga pasada por unidad de superficie para una de las probetas fue de $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ y para la otra de $4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. La experiencia fue realizada galvanostáticamente (a intensidad de corriente constante). El voltaje aumentó con el tiempo. El electrolito exterior fue agua destilada, el ánodo una malla de Ti-RuO₂ y el cátodo un disco de acero de 10 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor. El esquema del experimento se puede ver en la Fig. 3.20.

La toma de muestras se realizó con un taladro, con una broca de 18 mm (*Climent, 2001*), cada 5 mm de profundidad, recogiendo un total de 8 (se obtienen 4 muestras por cada cara). En cada muestra se determina la cantidad de cloruros libres y totales que contienen (ver sección 3.2.1). El análisis de los cloruros libres se hace el mismo día que se extraen las muestras, para evitar que se produzca la carbonatación.

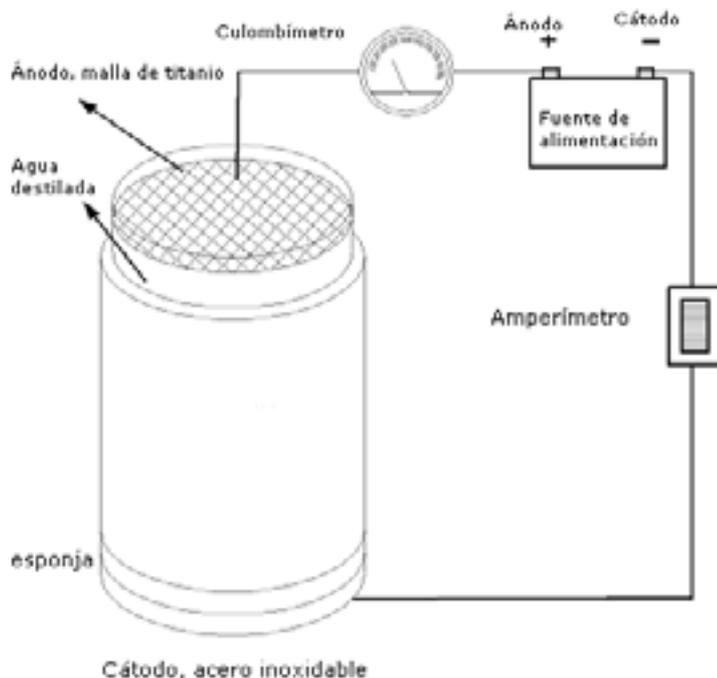


Figura 3.30. Disposición experimental de las probetas para aplicar la EEC.

Preparación de las muestras en las probetas destinadas a estudiar la combinación de cloruros con los distintos morteros sin tratamiento de EEC

Se preparó una sola muestra por cada probeta prismática, mediante taladro con broca de 18 mm. El tratamiento de las muestras para analizar cloruros libres y ligados es el mismo que en el apartado anterior.

Determinación del contenido total de cloruros

La extracción de cloruros totales (Climent, 1999) en el hormigón se realiza mediante la solubilización de la muestra en medio ácido. La extracción de cloruros libres (Chaussadent, 1999) se realiza mediante lixiviado de la muestra sólida en agua

Una vez solubilizadas las muestras fueron analizadas mediante valoración potenciométrica con detección del punto final por el método de Gran (Gran, 1952). Los cloruros ligados fueron calculados por diferencia entre el contenido de cloruros totales y cloruros libres.

ESTUDIO 7

PROBETA R	PROBETA SR	PROBETA C	PROBETA E	PROBETA H	PROBETA F	PROBETA A
Cemento Portland	Cemento Portland Resistente a sulfatos	Cemento con cenizas volantes	Cemento con Escorias siderúrgicas	Cemento con Humo de sílice	Cemento con Fibra de carbono	Cemento de Aluminato de calcio
PROBETAS 4x4x16 CON DIFERENTES CONTENIDOS EN CLORURO, DESTINADAS A ESTUDIAR LA CAPACIDAD DE COMBINACIÓN DE LOS IONES CLORURO						
PROBETAS DESTINADAS A APLICAR LA TÉCNICA DE EEC CON UN CONTENIDO INICIAL DE IÓN Cl^- DEL 2% referido masa de cemento. Se prepararon dos probetas de cada tipo de cemento y se realizaron dos tratamientos						
El ÁNODO fue una malla de $Ti-RuO_2$ y el CÁTODO un disco de acero de 10 cm de diámetro						
CARGA TOTAL POR UNIDAD DE SUPERFICIE $1 \cdot 10^6 C/m^2$ y $4 \cdot 10^6 C/m^2$ (para cada tipo de cemento)						
TIEMPO DE TRATAMIENTO Aproximadamente 70 h y 280 h, para cada tipo de probeta de cada cemento						
DENSIDAD DE CORRIENTE $I=5 A/m^2$						
ISOTERMAS PARA LAS PROBETAS DE MORTERO CON Y SIN TRATAMIENTO DE EEC						
DETERMINACIÓN DE IONES Cl^- LIBRES, LIGADOS Y TOTALES, al final del tratamiento de extracción para cada probeta ($1 \cdot 10^6 C/m^2$ y $4 \cdot 10^6 C/m^2$).						
ESTUDIO COMPARATIVO INFLUENCIA DE LA EEC SOBRE LA CAPACIDAD DE COMBINACIÓN DE CLORUROS PARA LOS DISTINTOS MORTEROS DE CEMENTO						

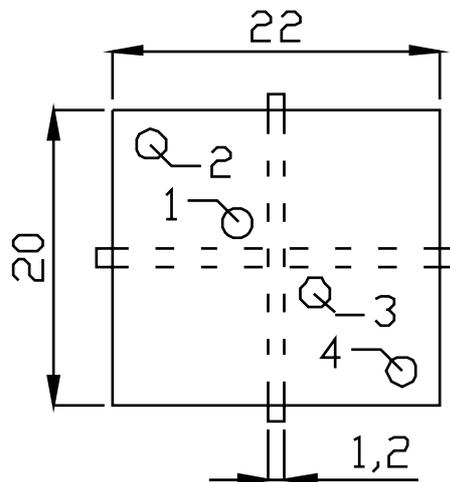
4. Resultados y Discusión

4.1 ESTUDIO 1: Influencia de la posición del punto de toma de muestras respecto a la posición de las armaduras sobre la EEC

Este estudio se realizó con el objetivo de ver la influencia de la eficiencia de la EEC con la posición del punto de toma de muestras. Se extrajeron dos testigos antes y dos después del tratamiento, cerca y lejos del cruce de las armaduras

4.1.1 Notación utilizada para el bloque A:

- Bloque A posición 1: antes del tratamiento y testigo extraído cerca del cruce de las armaduras
- Bloque A posición 2: antes del tratamiento y testigo extraído lejos del cruce de las armaduras
- Bloque A posición 3: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6$ C/m^2 y a los 15 días de estar en la cámara de humedad. Testigo extraído cerca del cruce de las armaduras
- Bloque A posición 4: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6$ C/m^2 y a los 15 días de estar en la cámara de humedad. Testigo extraído lejos del cruce de las armaduras



4.1.2. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque A con testigos tomados cerca y lejos del cruce de las armaduras

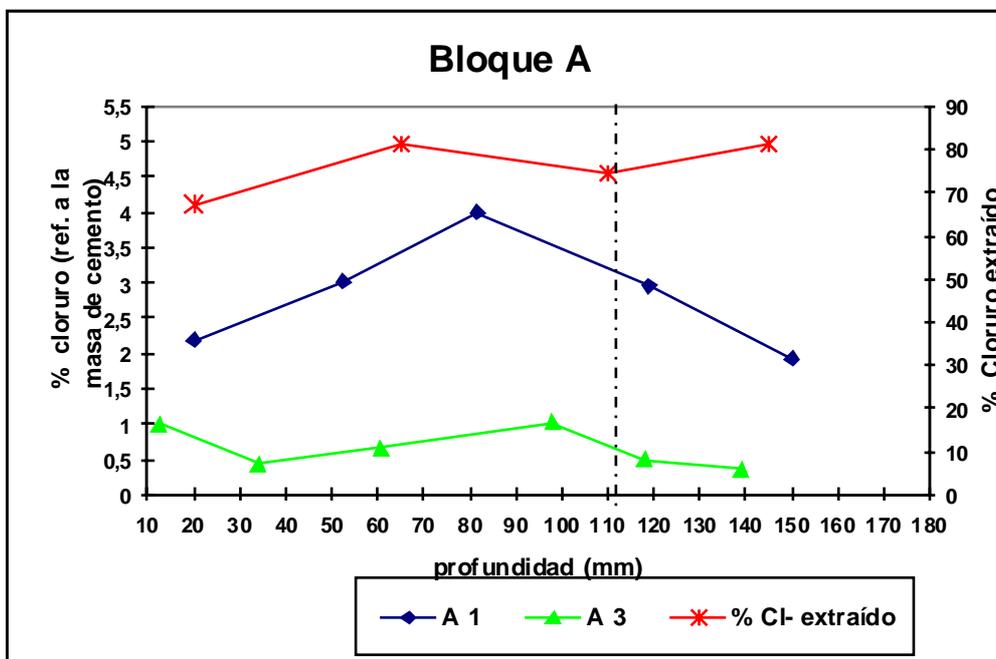


Figura 4.1.1. Perfiles del contenido del ión Cl⁻ antes (A1) y después (A3) del tratamiento en el bloque A, con testigos tomados cerca del cruce de las armaduras

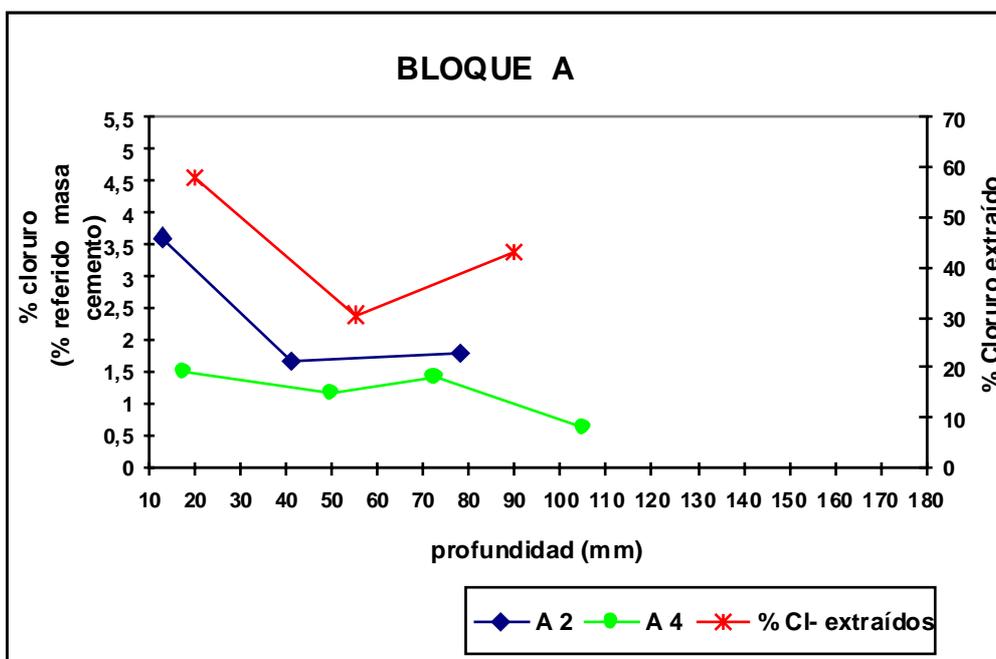


Figura 4.1.2. Perfiles del contenido del ión Cl⁻ antes y después del tratamiento en el bloque A, con testigos tomados lejos del cruce de las armaduras

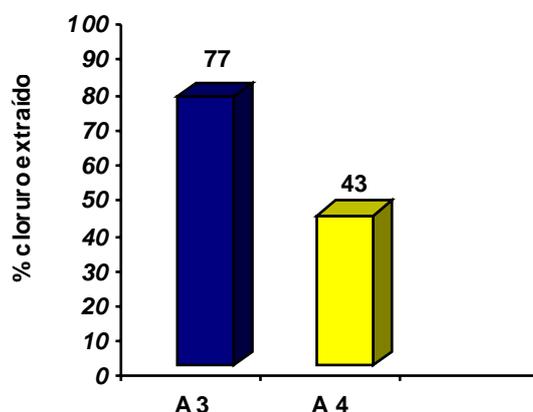


Figura 4.1.3. Comparación entre los porcentajes de extracción en los bloques A, después de la EEC, cerca (A3) y lejos (A4) del cruce de las armaduras.

El objetivo de esta primera experiencia era comprobar si el nivel de eficiencia de la EEC dependía de la situación del punto de toma de muestra, en relación a la posición de las armaduras que actúan como cátodo.

La Figura 4.1.1 muestra los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque A sometido a tratamiento de EEC. En la misma se puede observar el perfil correspondiente a la muestra A1, procedente de un testigo extraído en la proximidad del cruce de las armaduras, antes de la EEC. La concentración media de cloruro inicial fue de un 4% aproximadamente relativa a la masa de cemento, aunque se observa este valor, solo a la profundidad de 80 mm, cerca del cruce de las armaduras. Se puede observar, en esta misma figura, el perfil de concentraciones de cloruro de la muestra A3, procedente de un testigo cerca del cruce de las armaduras cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m², al final del tratamiento de EEC y después de 15 días de estar guardado en una cámara de humedad. Es de notable interés la gran disminución en la concentración de cloruro en todo el rango de profundidades, que se corresponde con porcentajes de extracción de aproximadamente 75-80%.

La Figura 4.1.2 muestra los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque A sometido a tratamiento de EEC. En la misma se puede observar el perfil correspondiente a la muestra A2, procedente de un testigo extraído lejos del cruce de las armaduras, antes de la EEC. La concentración media de cloruro inicial fue de 3.5% aproximadamente, relativa a la masa de cemento, cerca de la superficie, sin embargo, entre 40 y 80 mm, es de un 2%. La muestra A4 contiene el perfil de un testigo lejos del cruce de las armaduras cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m², al final del tratamiento de EEC y después de 15 días de estar guardado en una cámara de humedad. Análogamente, en las muestras tomadas cerca del cruce, se registra una disminución en la concentración de cloruro en todo el rango de profundidades, sin embargo los porcentajes de extracción son de casi la mitad que en el caso anterior.

Como se puede observar en la Figura 4.1.3, los resultados son significativamente distintos. La eficiencia es mayor (del 77%) cerca del refuerzo en comparación con la zona alejada del cátodo (43%). Efectivamente los resultados indican una fuerte dependencia del valor de la eficiencia de la EEC con relación a la posición de la toma de muestra. Estos resultados podrían explicarse porque en la región más alejada del refuerzo, la densidad de corriente es más baja y la migración de los iones cloruro menor. Por tanto, es muy importante considerar cuidadosamente las posiciones elegidas para toma de muestras de hormigón destinadas a evaluar la eficiencia de la EEC mediante análisis de cloruros. En todo caso dichas posiciones deben ser equivalentes en estudios comparativos.

4.1.3. Valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos para el bloque A

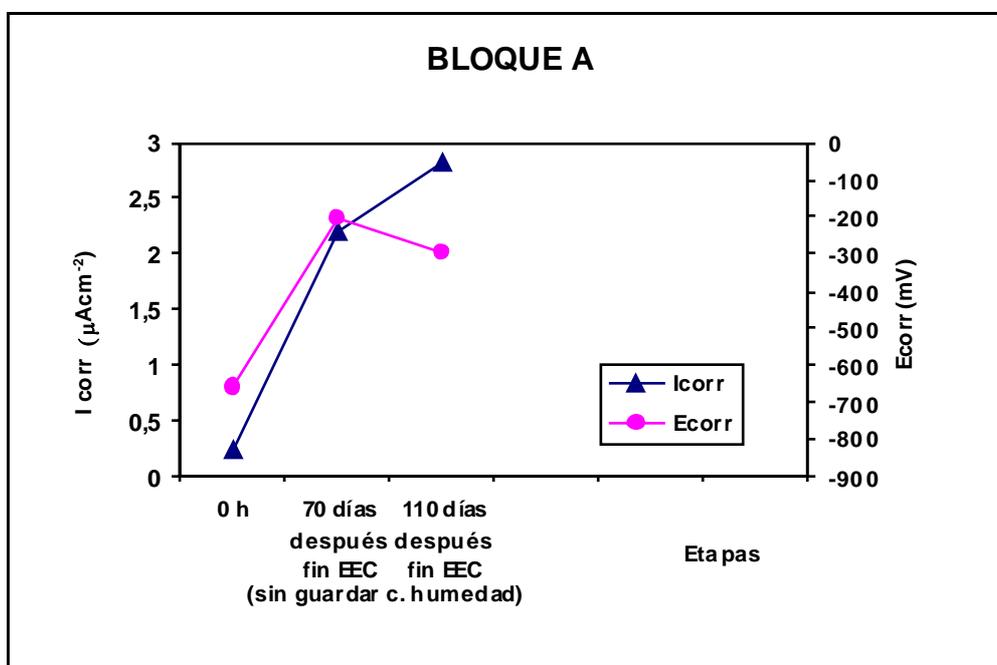


Figura 4.1.4. Variación de E_{corr} e I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento: antes de comenzar, después de 70 y 110 días de finalizar el tratamiento (pasados $5 \cdot 10^6 C/m^2$), para el bloque A

Se realizaron medidas de potenciales de corrosión y velocidades de corrosión en la etapa inicial del tratamiento, y después de 70 y 110 días de haber finalizado el tratamiento, sin guardar el bloque en cámara de humedad.

Como muestra la Figura 4.1.4, los valores de E_{corr} para el bloque A fueron inicialmente de -657 mV. Tras un periodo de 70 días, al final de la aplicación de la técnica, el valor de E_{corr} fue de -204 mV. A los 110 días el valor del potencial -297 mV. El bloque no estuvo guardado en cámara de humedad.

La Figura 4.1.4 muestra, también valores de I_{corr} antes, y después del tratamiento para el bloque estudiado. Inicialmente el valor de I_{corr} fue de $0,23 \mu A \cdot cm^{-2}$

Al final del tratamiento y realizada la medida después de un período de 70 días el valor fue de $2.19 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A los 110 días, el valor fue de $2.83 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.2. ESTUDIO 2: Influencia de la densidad de corriente aplicada en la eficiencia de la EEC

El objetivo de este estudio fue comprobar si la eficiencia de la EEC, era diferente utilizando distintas densidades de corriente. Se estudió la influencia de la densidad de corriente en dos experiencias. En una de ellas los elementos estructurales fueron fabricados con hormigón tipo M y en la otra con hormigón tipo B.

En los bloques fabricados con hormigón tipo M, el tratamiento se llevó a cabo en 3 etapas, extrayendo testigos después de cada una de ellas. En los bloques de hormigón tipo B, el tratamiento se realizó en dos etapas (pasados $2\cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ y $5\cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

4.2.1. Resultados para los bloques B, C y D fabricados con hormigón tipo M

4.2.1.1. Notación utilizada para el bloque B (5 A/m^2)

- Bloque B etapa 1: antes del tratamiento
- Bloque B etapa 2: después de pasar $1\cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque B etapa 3: después de pasar $2\cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque B etapa 4: fin del tratamiento, después de pasar $5\cdot 10^6 \text{ C/m}^2$

4.2.1.2. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque B

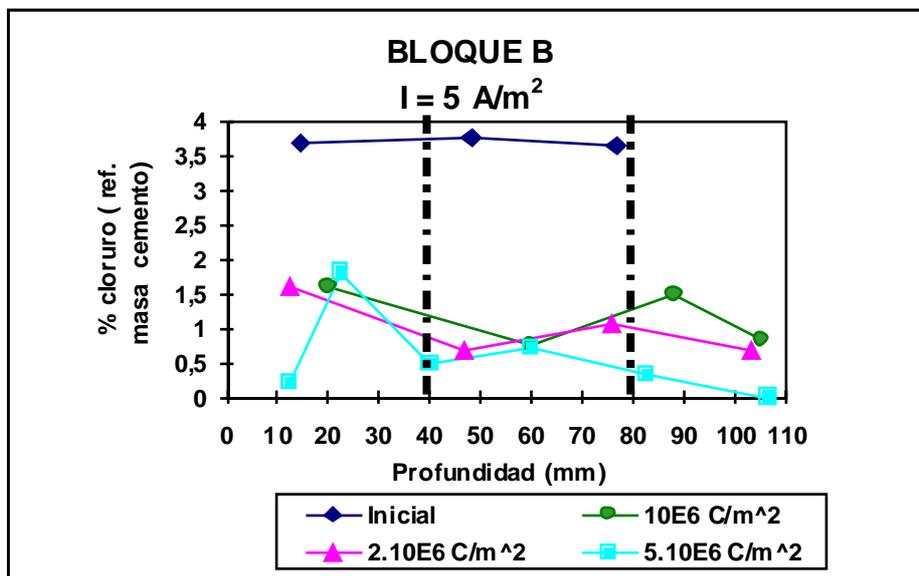


Figura 4.2.1. Perfiles del contenido del ión Cl⁻ antes, durante y después del tratamiento en el bloque B.

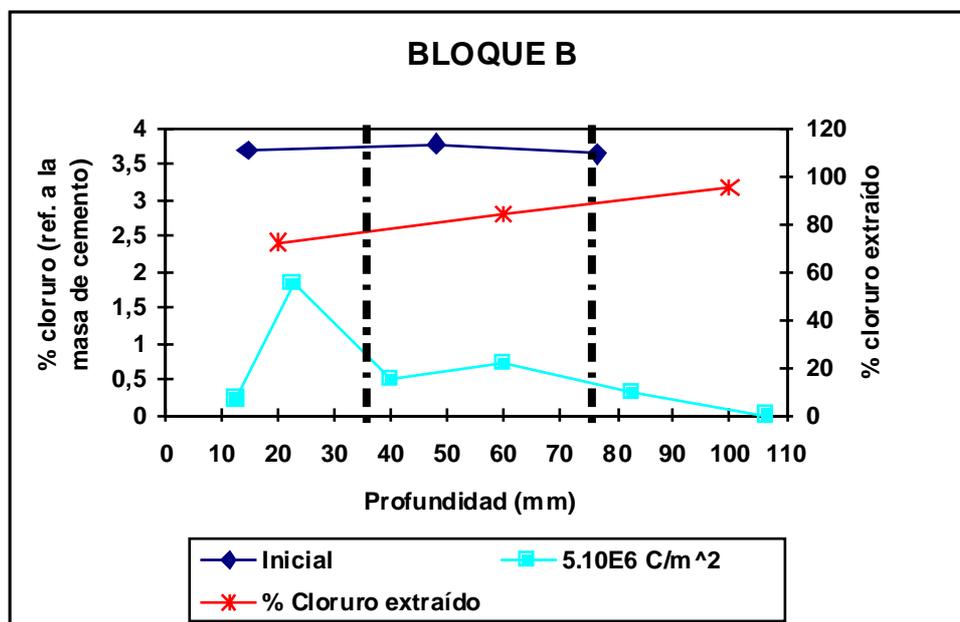


Figura 4.2.2. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque B, después de pasar 5.10⁶ C/m²

4.2.1.3. Notación utilizada para el bloque C (2 A/m^2)

- Bloque C etapa 1: antes del tratamiento
- Bloque C etapa 2: después de pasar $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque C etapa 3: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque C etapa 4: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$

4.2.1.4. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque C

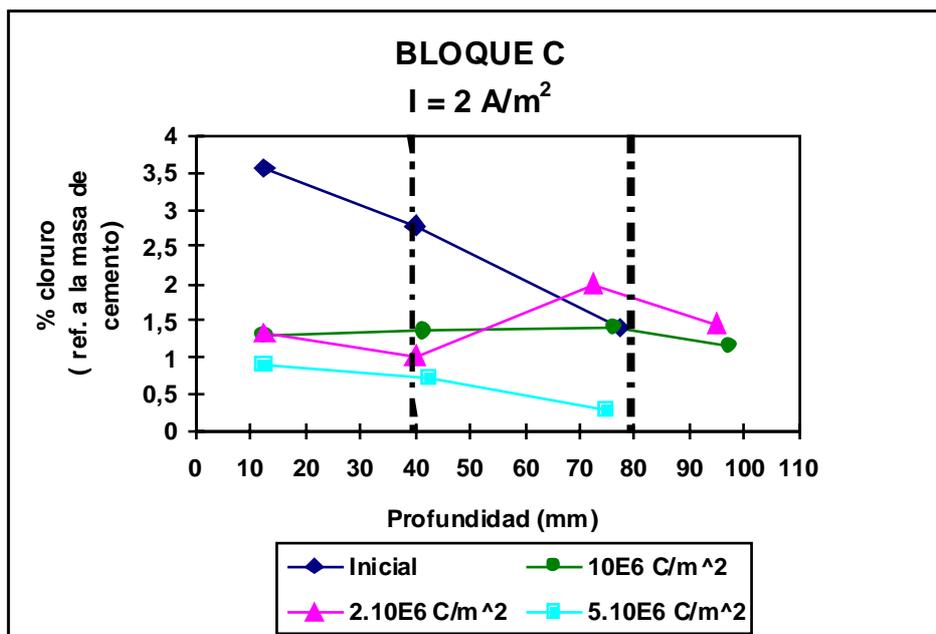


Figura 4.2.3. Perfiles del contenido del ión Cl^- antes, durante y después del tratamiento en el bloque C

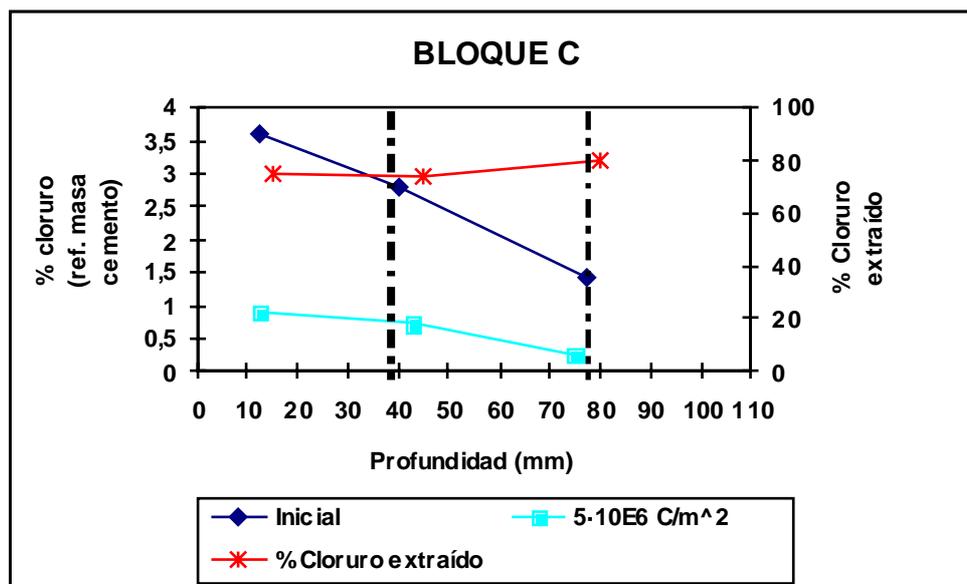


Figura 4.2.4. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque C, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

4.2.1.5. Notación utilizada para el bloque D (1A/m^2)

- Bloque D etapa 1: antes del tratamiento
- Bloque D etapa 2: después de pasar $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque D etapa 3: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque D etapa 4: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$

4.2.1.6. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque D

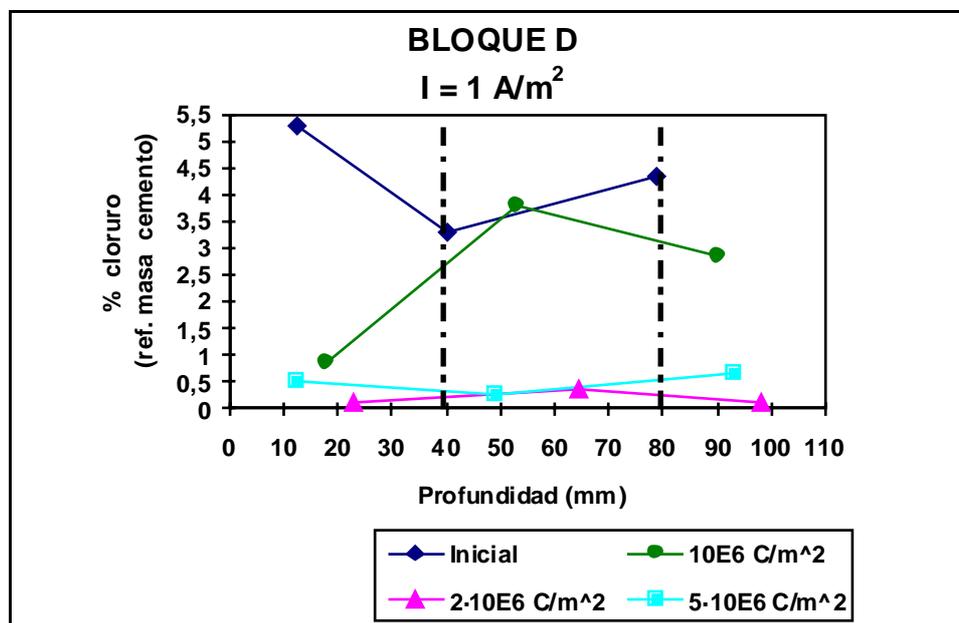


Figura 4.2.5 Perfiles del contenido del ión Cl^- antes, durante y después del tratamiento en el bloque D

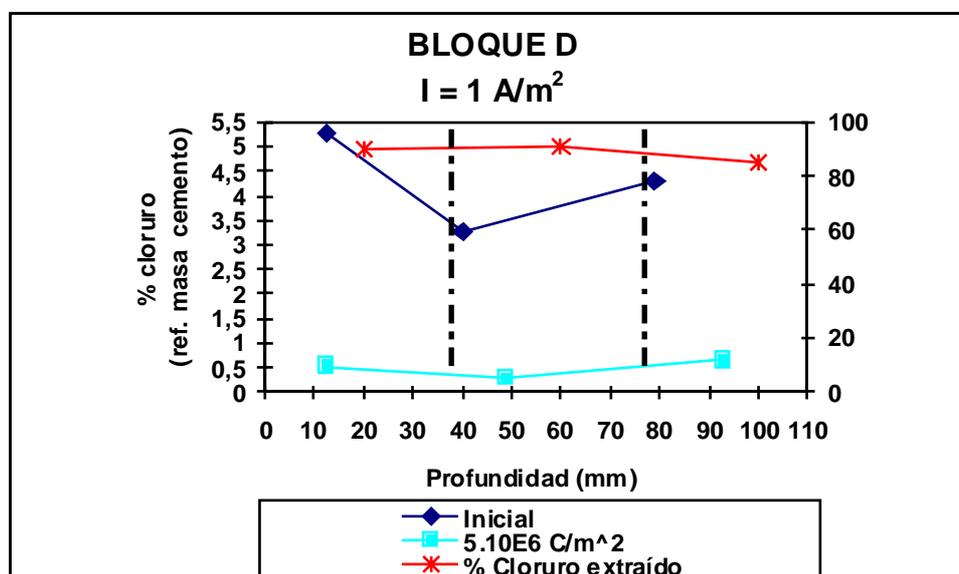


Figura 4.2.6. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque D, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

Las Figuras 4.2.1-4.2.6 muestran los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para los bloques B, C y D sometidos a tratamiento de EEC. La fig 4.2.1 muestra los perfiles del contenido de cloruro total (CCT) del bloque B correspondientes a la concentración inicial de cloruro, que es de un 4% aproximadamente, relativa a la masa de cemento. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado $1 \cdot 10^6$ C/m², fue aproximadamente de 1.2%, y después de la segunda etapa, cuando habían pasado $2 \cdot 10^6$ C/m², no hay cambios significativos respecto al valor anterior. La correspondiente al final de la EEC, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m², fue de 0.6% aproximadamente.

La Figura 4.2.2 muestra los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque B ($5 \cdot 10^6$ A/m²) sometido a tratamiento de EEC, para la etapa inicial y final del tratamiento. Los porcentajes de extracción corresponden a tres zonas diferenciadas, la primera entre 0-40 mm, con un porcentaje de extracción del 72%, la segunda, entre 40-80 mm (entre las armaduras), con un porcentaje de extracción del 84%, y por último la zona situada detrás del refuerzo, entre 80-110 mm, con un porcentaje de extracción del 95% (Figura 4.2.7)

La fig 4.2.3 muestra los perfiles de CCT del bloque C correspondientes a: la concentración inicial de cloruro que es de un 4% aproximadamente, a la profundidad de 10 mm y decrece hasta un valor de 1.5% a la profundidad de 80 mm. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado $1 \cdot 10^6$ C/m², fue aproximadamente de 1.3%. La concentración después de la segunda etapa, cuando habían pasado $2 \cdot 10^6$ C/m², se situó alrededor del 1.4%, y al final de la EEC, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m² fue de un 0.6% aproximadamente.

La Figura 4.2.4 muestra los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque C ($2 \cdot 10^6$ A/m²) sometidos a tratamiento de EEC, para la etapa inicial y final del tratamiento. Los porcentajes de extracción corresponden a tres zonas diferenciadas, la primera entre 0-40 mm, con un porcentaje de extracción del 75%, la segunda, entre 40-80 mm (entre las armaduras), con un porcentaje de extracción del 74%, y por último la zona situada detrás del refuerzo, entre 80-110 mm, con un porcentaje de extracción del 80% (Figura 4.2.7).

La fig 4.2.5 muestra los perfiles de CCT del bloque D correspondientes a: la concentración inicial de cloruro que fue de un 5% aproximadamente, a la profundidad de 10 mm y decreció hasta un valor de 3% a la profundidad de 40 mm y aumentó a un valor del 4% a 80 mm de profundidad. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado $1 \cdot 10^6$ C/m², fue aproximadamente de 2.5%. La concentración después de la segunda etapa, cuando habían pasado $2 \cdot 10^6$ C/m², descendió bruscamente hasta un valor de 0.3%, y la correspondiente al final de la EEC, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m² fue ligeramente superior a la de la etapa anterior, de un 0.5% aproximadamente.

La Figura 4.2.6 muestra los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque D ($1 \cdot 10^6$ A/m²) sometidos a tratamiento de EEC, para la etapa inicial y final del tratamiento. Los porcentajes de extracción corresponden como en los casos anteriores, a tres zonas, con unos porcentaje de extracción del 90%, 91%, y del 85% respectivamente (Figura 4.2.7).

Esta experiencia se realizó con la finalidad de comparar la eficiencia de la técnica de EEC aplicando diferentes intensidades de corriente, manteniendo constantes las condiciones experimentales: las dimensiones de los bloques, el tipo de hormigón, la disposición geométrica de los refuerzos, las posiciones de los puntos de muestra y las diferentes profundidades a las que se obtuvieron las muestras. Como hemos comprobado en el estudio anterior, los resultados, respecto a la eficiencia de la EEC, son diferentes según el punto donde se tome la muestra. Si observamos las Figuras 4.2.1, 4.2.3 y 4.2.5 podemos comprobar que los perfiles de cloruro en las etapas intermedias fueron muy similares y se diferenciaron muy poco en la etapa final de la EEC. Los porcentajes de extracción, en los tres bloques se calcularon en tres zonas diferentes: una entre la superficie y el primer nivel de armaduras (0-40 mm), otra entre los dos niveles de armaduras (40-80 mm) y la última, después de las armaduras (80-110). Los porcentajes de extracción fueron muy elevados en las tres zonas, siendo prácticamente insignificante la diferencia entre ellas. Debemos tener en cuenta, para explicar estos resultados que el hormigón, con el que se fabricaron estos bloques, es muy poroso, tenía una relación a/c de 1 aproximadamente, y que la concentración de cloruro inicial fue muy elevada.

Se observó en el bloque B ($5A/m^2$) (Fig.4.2.7), que a mayor densidad de corriente, la eficiencia es ligeramente mayor a mayores profundidades, ya que el efecto del campo eléctrico era mayor. En la superficie, el porcentaje de extracción fue mayor, para una densidad de $1 A/m^2$, los cloruros extraídos de la misma no tienen tiempo de ser reemplazados por otros de profundidades mayores, ya que el campo eléctrico no fue lo suficientemente intenso como para movilizar los cloruros más alejados de la superficie.

Por otra parte, si comparamos la eficiencia neta en cada bloque podemos observar pequeñas diferencias en la misma. Lógicamente una minoración en el tiempo de aplicación de la técnica implica una optimización del proceso de aplicación de la misma, esto, a la vista de lo observado, se consigue al aumentar la densidad de corriente, sin que por ello disminuya la eficiencia de la técnica. Si la carga pasada ha sido la misma, no hay una dependencia clara de la eficiencia con la densidad de corriente. El único factor que varía es el tiempo que tarda en pasar. Por esta razón experiencias posteriores se han realizado con este tipo de hormigón, con densidades de corriente de $5 \cdot 10^6 C/m^2$.

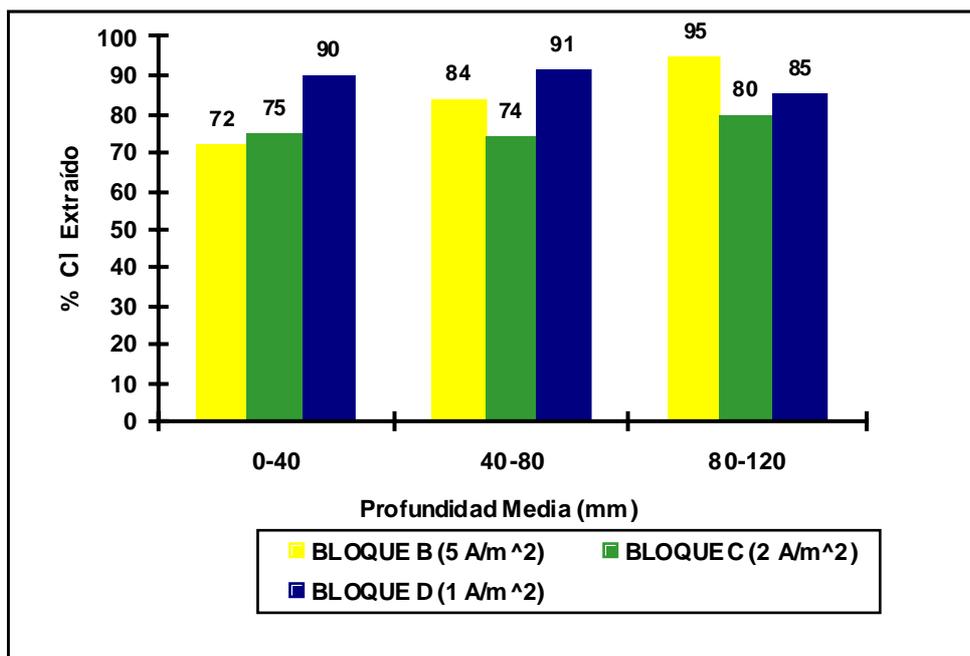


Figura 4.2.7. Comparación de la eficiencia de la EEC, para los bloques B, C y D, respecto a la densidad de corriente aplicada.

4.2.1.7. Valores de I_{corr} e I_{corr} para el bloque B, C y D

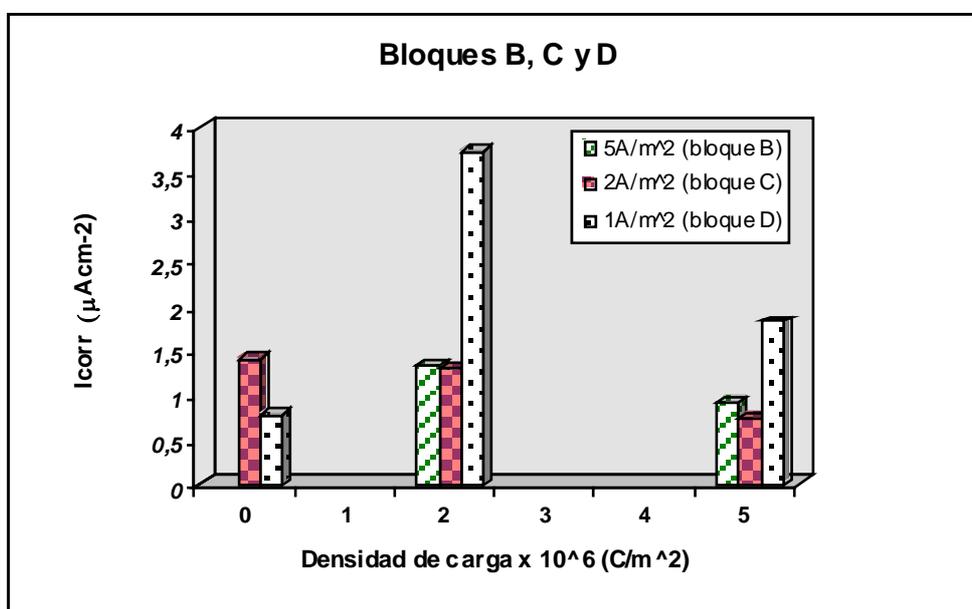


Figura 4.2.8. Variación de I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques B, C y D y para los diferentes valores de densidades de corriente aplicadas.

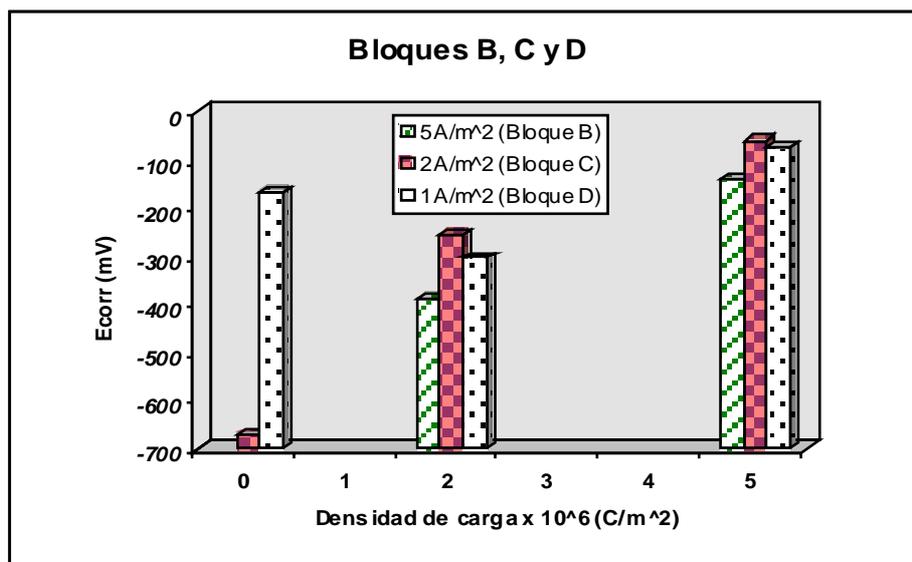


Figura 4.2.9. Variación de E_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques B, C y D y para los diferentes valores de densidades de corriente aplicadas.

Se realizaron medidas de potenciales de corrosión y velocidades de corrosión en las etapas inicial, intermedia y al final del tratamiento.

La Figura 4.2.9, muestra los valores de E_{corr} para los bloques B, C, y D en función de la densidad de carga pasada. Para el bloque B, en la segunda etapa del tratamiento el valor obtenido fue de -386 mV. Después de terminar el tratamiento y a los dos meses, la medida fue de -139 mV. Para el bloque C, el valor de E_{corr} inicial fue de -671 mV, en la segunda etapa del tratamiento -253 mV y después de finalizado el mismo, y realizando la medida un mes después para evitar polarizaciones debidas al campo eléctrico, la medida fue de -59 mV. Las medidas en el bloque D, fueron realizadas en todas las etapas del tratamiento. Inicialmente fue de -163 mV, cuando la densidad de carga pasada fue de $1 \cdot 10^6$ C/m², el valor fue de -289 mV, en la segunda etapa del tratamiento, el valor fue de -303 mV y al final del mismo tuvo un aumento importante, obteniéndose un valor de -74 mV. Se realizó una medida posterior, cuando habían pasado dos meses y el valor del potencial fue de -74 mV.

La Figura 4.2.8 muestra valores de I_{corr} en las diferentes etapas del tratamiento para los bloques B, C, y D. Inicialmente los valores de I_{corr} para los bloques C y D fueron de 1.41 y 0.778 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivamente y al final del tratamiento los valores fueron de 0.92 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (medida realizada 2 meses después del final del tratamiento), 0.376 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (medida realizada un mes después de finalizado en tratamiento) y 1.822 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (medida realizada un mes y medio después de finalizado el tratamiento), para los bloques B, C, y D respectivamente.

Se midió la resistividad para el bloque B, dos meses después de finalizado el tratamiento, y su valor fue de 10.75 K $\Omega \cdot \text{cm}$ (Anexo 7.4). En el bloque C, la medida se realizó mes y medio después de finalizado el tratamiento, y el valor fue de 19.02 K $\Omega \cdot \text{cm}$ (Anexo 7.6). Los bloques durante este tiempo no estuvieron guardados en cámara de humedad.

En el apartado 4.8 del presente trabajo, se presenta la discusión de los resultados de las medidas de E_{corr} , I_{corr} y resistividad realizadas.

4.2.2. Resultados y discusión para los bloques P1HB y P2HB fabricados con hormigón tipo B

4.2.2.1. Notación utilizada para el bloque P1HB (5 A/m^2)

- Bloque P1HB etapa A: antes del tratamiento
- Bloque P1HB etapa B: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque P1HB etapa C: después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$

4.2.2.2. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P1HB

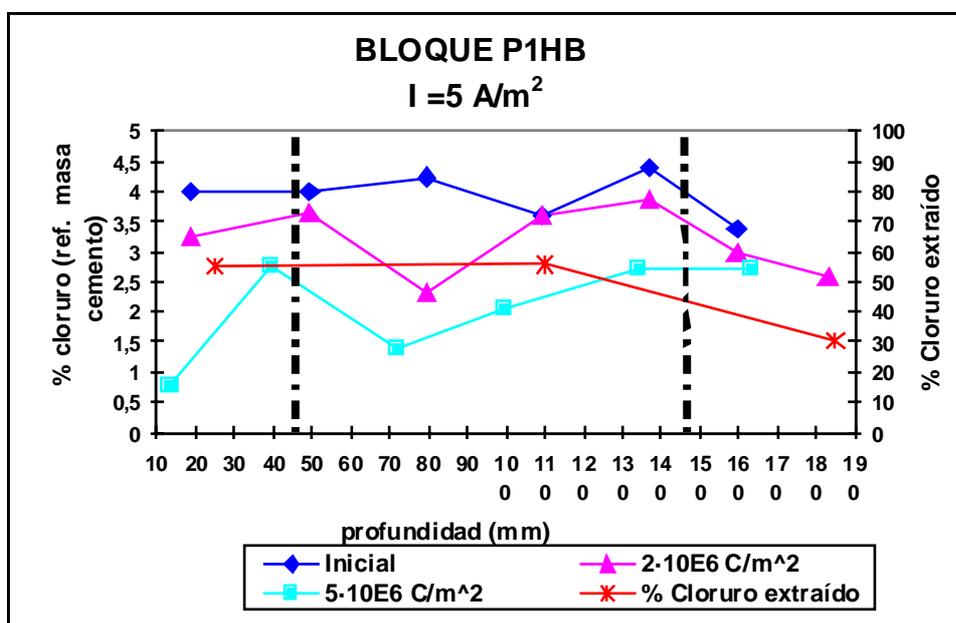


Figura 4.2.10. Relación concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque P1HB.

4.2.2.3. Notación utilizada para el bloque P2HB (2 A/m²)

- Bloque P2HB etapa A: antes del tratamiento
- Bloque P2HB etapa B: después de pasar 2.10⁶ C/m²
- Bloque P2HB etapa C: después de pasar 5.10⁶ C/m²

4.2.2.4. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P2HB

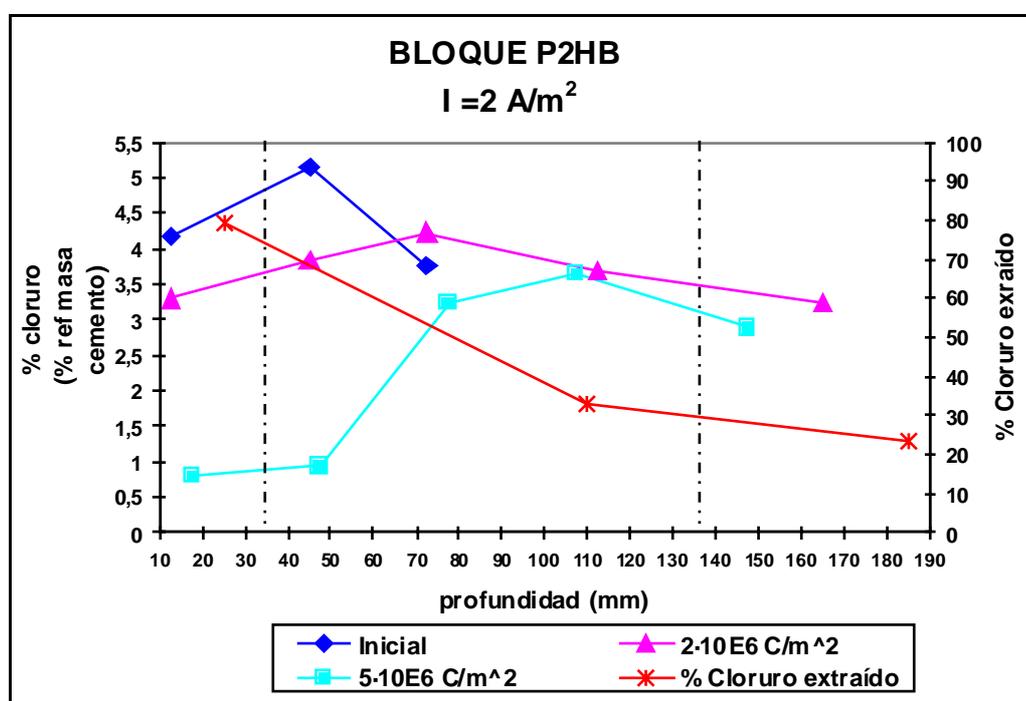


Figura 4.2.11. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque P2HB.

La Figura 4.2.10 muestra los perfiles de CCT y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque PH1B (5 A/m²) sometidos a tratamiento de EEC, para las etapas inicial (4%), intermedia y final del tratamiento. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado 2·10⁶ C/m², fue aproximadamente de 3%. Al final del tratamiento cuando habían pasado 5·10⁶ C/m², descendió hasta un valor de 2%.

La Figura 4.2.11 muestra los perfiles de CCT y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque PH2B (2 A/m²) sometidos a tratamiento de EEC, para las etapas inicial (4%), intermedia y final del tratamiento. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado 2·10⁶ C/m², fue aproximadamente de 3.6%. Al final del tratamiento cuando habían pasado 5·10⁶ C/m², descendió hasta un valor de 0.7% hasta la profundidad de 50 mm y aumenta bruscamente hasta un valor de 3% de 80-150 mm.

Los porcentajes de extracción, en los dos bloques se calcularon en tres zonas diferentes: una entre la superficie y el primer nivel de armaduras (0-50 mm), siendo de 56 y 79% para los bloques P1HB y P2HB respectivamente, otra entre los dos niveles de armaduras (50-140 mm) con unos porcentajes de extracción de 56 y 33% para P1HB y P2HB respectivamente y la última, detrás de las armaduras (140-200 mm) con porcentajes de extracción de 31 y 24% (Fig. 4.2.12).

Esta experiencia se realizó con la finalidad de comparar la eficiencia de la técnica de EEC aplicando diferentes intensidades de corriente, y con un tipo de hormigón diferente al del estudio anterior. Este hormigón, al que hemos denominado “hormigón tipo B”, tiene una relación a/c de 0.5 aproximadamente y con unas características de compacidad, resistencia, etc. mejores que el “hormigón tipo M” (ver tabla 3.2). Si observamos las Figuras 4.2.10 y 4.2.11 podemos comprobar que después de la primera etapa los perfiles de concentración de cloruro se situaron en puntos cuyo valor fue ligeramente inferior al perfil de concentraciones iniciales. Después de pasados $5 \cdot 10^6$ C/m² se aprecia una reducción más significativa respecto a la etapa anterior. Los porcentajes de extracción, en los dos bloques son significativamente menores si los comparamos con los correspondientes al estudio anterior.

En los dos tipos de hormigón, especialmente el de mayor calidad, como es el tipo B, debemos observar que si hay cloruros detrás de las armaduras, es preciso utilizar densidades de corriente mayores para obtener una mejor eficacia de la técnica, ver Fig. 4.2.12.

A la vista de los resultados obtenidos con ambos tipos de hormigón, podríamos concluir que la aplicación de una mayor densidad de corriente, supondría una mejora de los resultados obtenidos, mayores niveles de extracción y por otra parte, una disminución del tiempo de aplicación de la técnica. Por esta razón, en experiencias posteriores, se trabajó con densidades de corriente de $5 \cdot A/m^2$.

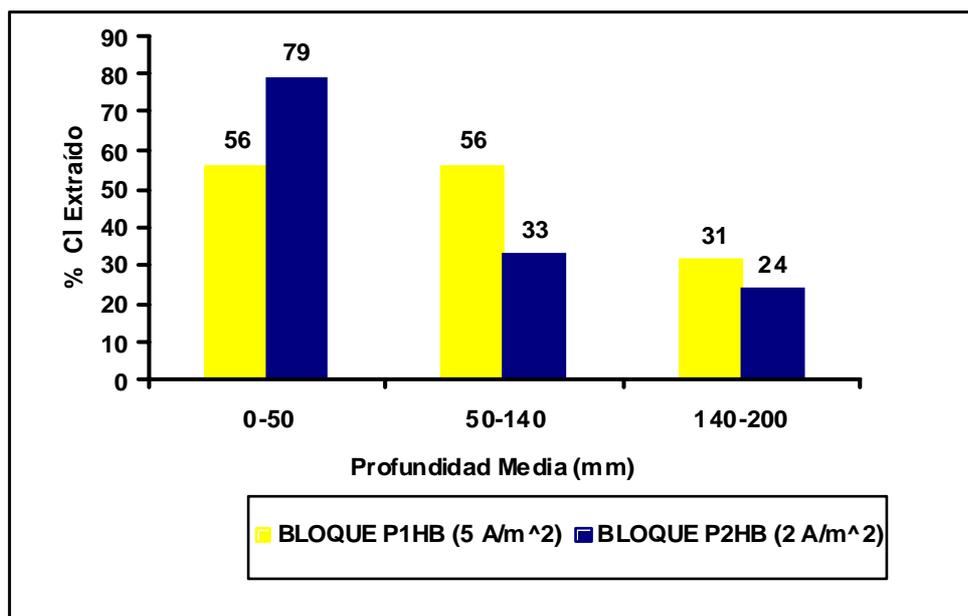


Figura 4.2.12. Comparación de la eficiencia de la EEC, para los bloques P1HB y P2HB, respecto a la densidad de corriente aplicada.

4.2.2.5. Valores de E_{corr} e I_{corr} para los bloques P1HB y P2HB

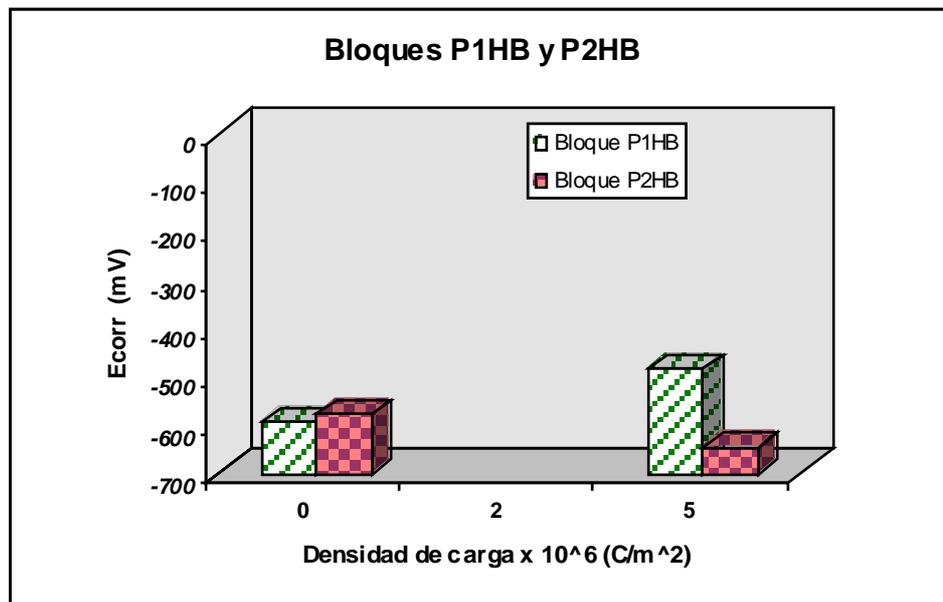


Figura 4.2.13. Variación de E_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques P1HB y P2HB para los diferentes valores de densidades de carga pasadas

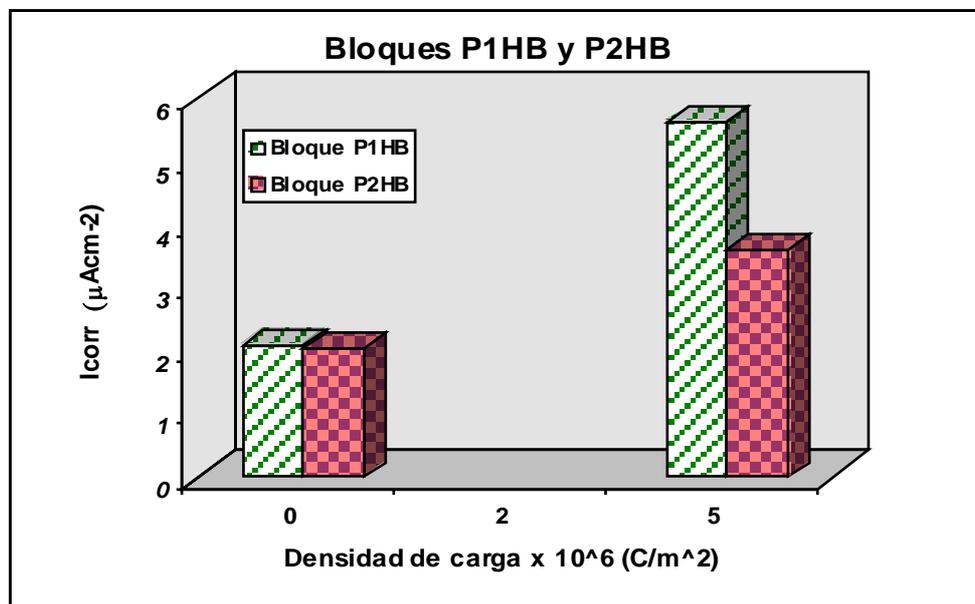


Figura 4.2.14. Variación de I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques P1HB y P2HB para los diferentes valores de densidades de carga pasadas

Se realizaron medidas de potenciales de corrosión y velocidades de corrosión en las etapas inicial, intermedia y al final del tratamiento.

La Figura 4.2.13, muestra los valores de E_{corr} para los bloques P1HB y P2HB en función de la densidad de carga pasada. Para el bloque P1HB, en la etapa inicial del tratamiento el valor obtenido fue de -596 mV y para el bloque P2HB de -580 mV. Después de terminar el tratamiento, el valor del potencial fue de -483 mV para el bloque P1HB y de -646 mV para P2HB.

La Figura 4.2.14 muestra valores de I_{corr} en las diferentes etapas del tratamiento para los bloques P1HB y P2HB. Inicialmente los valores de I_{corr} para los bloques los dos bloques fueron de 2.09 y $2.04 \mu A \cdot cm^{-2}$ respectivamente y al final del tratamiento los valores aumentaron hasta 5.64 y $5.70 \mu A \cdot cm^{-2}$ respectivamente.

En el apartado 4.8 del presente trabajo, se presenta la discusión de estos resultados.

4.3. ESTUDIO 3: Influencia de las paradas realizadas durante el tratamiento en la eficiencia de la EEC.

Este estudio se realizó con el objetivo de ver la influencia en la eficacia de la EEC, si se realizan paradas después de cada etapa del tratamiento. Para esto, se realizaron tres experiencias distintas. Una de ellas, fue realizada con los bloques C y E, fabricados con hormigón tipo M, se mantuvieron constantes todas las condiciones del tratamiento, excepto, que en el bloque C no se realizaron paradas después de cada etapa, y en el bloque E, sí. Otra experiencia, se realizó de la misma manera, con bloques fabricados con hormigón tipo B, P2HB y P3HB. Por último, se realizó otro tratamiento, comparando dos bloques, uno fabricado con hormigón tipo M y otro con hormigón tipo B, P2HB y P2HM.

Según los resultados del estudio anterior, todos estos tratamientos se deberían haber realizado utilizando densidades de corriente de $5 A/m^2$, sin embargo, como se puede comprobar más adelante, en este estudio se trabajó con $2 A/m^2$. La razón es que algunos de los bloques descritos aquí, se habían sometido, con anterioridad al tratamiento de EEC, y con la finalidad de utilizarlos para comparar los resultados, los siguientes se trataron también utilizando densidades de corriente de $2 A/m^2$, para no variar las condiciones en las que se compararon los resultados obtenidos.

4.3.1. Resultados y discusión para los bloques C (sin paradas) y E (con paradas) fabricados con hormigón tipo M

Los resultados obtenidos para el bloque C están reflejados en el apartado 4.2.1.3 y 4.2.1.4

4.3.1.1 Notación utilizada para el bloque E

- Bloque E etapa 1: antes del tratamiento
- Bloque E etapa 2: después de pasar $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque E etapa 3: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque E etapa 4: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$

4.3.1.2 Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque E

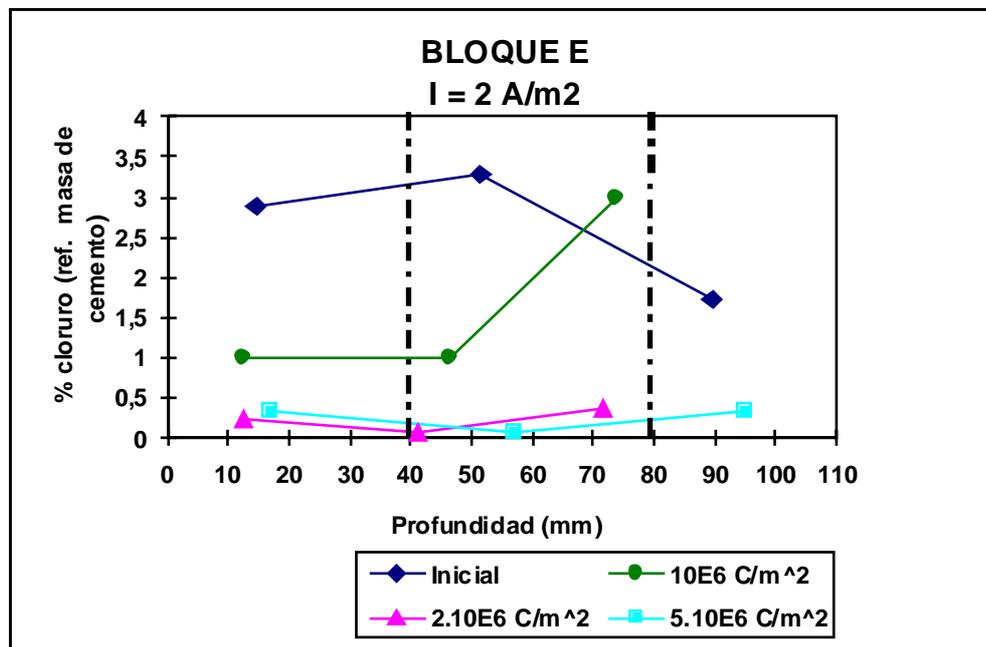


Figura 4.3.1. Perfiles del contenido del ión Cl^- antes, durante y después del tratamiento en el bloque E

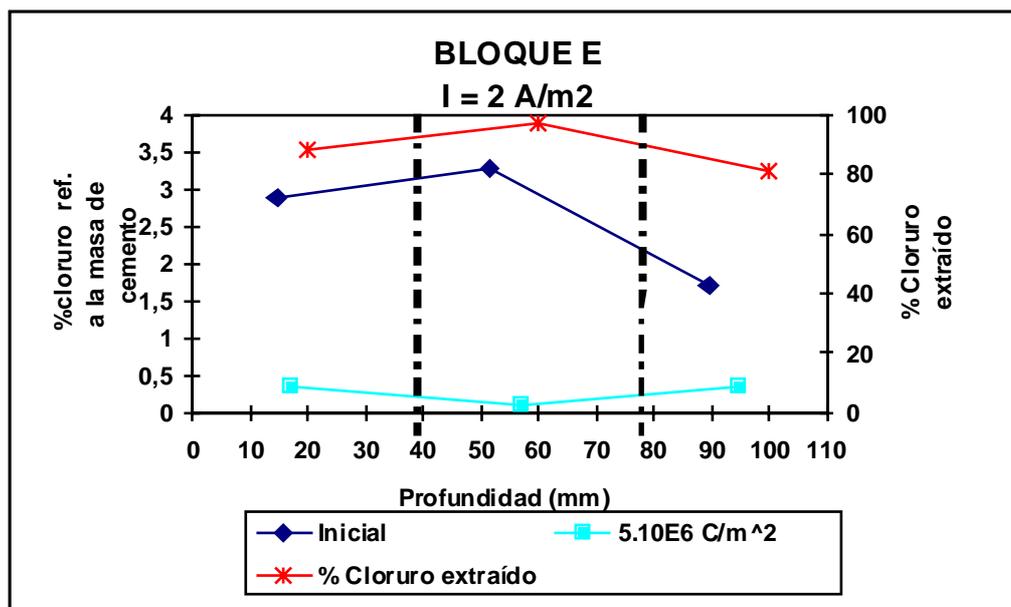


Figura 4.3.2. Relación concentración de cloruro obtenida (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque E.

En la figura 4.2.3 (ver apartado 4.2.1.4) se muestran los perfiles de CCT del bloque C, sin paradas, correspondientes a la concentración inicial de cloruro que fue de un 4%, aproximadamente, a la profundidad de 10 mm y decreció hasta un valor de 1.5% a la profundidad de 80 mm. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado $1 \cdot 10^6$ C/m², fue aproximadamente 1.3%. La concentración después de la segunda etapa, cuando habían pasado $2 \cdot 10^6$ C/m², se situó alrededor del 1.4%, y la correspondiente al final de la EEC, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m² que fue de un 0.6% aproximadamente.

Por otra parte, la figura 4.3.1 muestra los perfiles de CCT del bloque E, con paradas, correspondientes a: la concentración inicial de cloruro que fue de un 3% aproximadamente, a la profundidad de hasta 50 mm y decreció hasta un valor de 1.7% a la profundidad de 90 mm. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado $1 \cdot 10^6$ C/m², fue aproximadamente de 1% hasta 50 mm de profundidad y aumenta hasta el 3% entre 50-80 mm. La concentración después de la segunda etapa, cuando habían pasado $2 \cdot 10^6$ C/m², disminuyó de forma importante hasta un 0.3%, y la correspondiente al final de la EEC, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6$ C/m² fue similar a la de la etapa anterior, de un 0.3%.

Los porcentajes de extracción, para el bloque E se calcularon en tres zonas diferentes, como en el bloque C: una entre la superficie y el primer nivel de armaduras (0-40 mm), con un porcentaje de extracción del 88%, otra entre los dos niveles de armaduras (40-80 mm) con 97% de extracción y después de las armaduras (80-110) el porcentaje obtenido fue del 81% (Fig. 4.3.1).

Los resultados de porcentajes de extracción medios para los dos bloques se muestran en la figura 4.3.3. Para el bloque C, en el que no se realizaron paradas, el porcentaje fue de 76% y para el bloque E, con paradas después de cada etapa, el porcentaje de extracción fue de 89%.

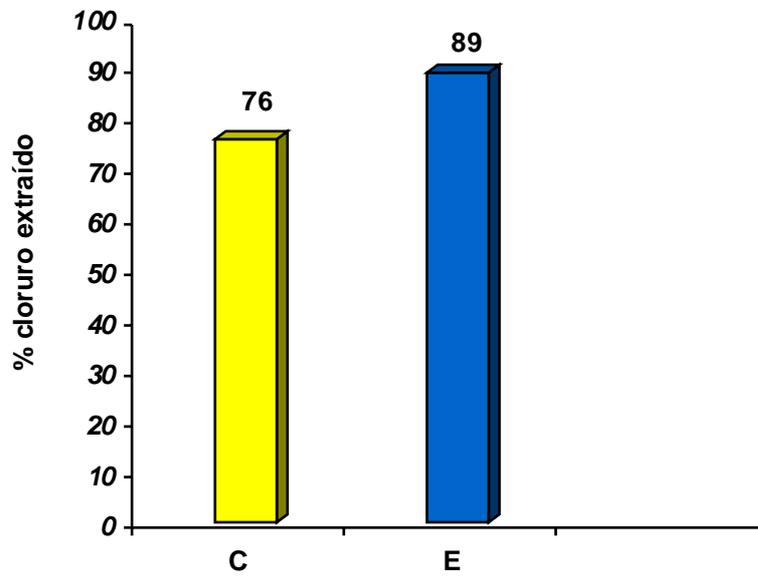


Figura 4.3.3. Comparación entre los porcentajes de extracción de cloruros, en los bloques C(sin paradas) y E (con paradas), después de la EEC

4.3.1.3. Valores de E_{corr} e I_{corr} para los bloques C y E

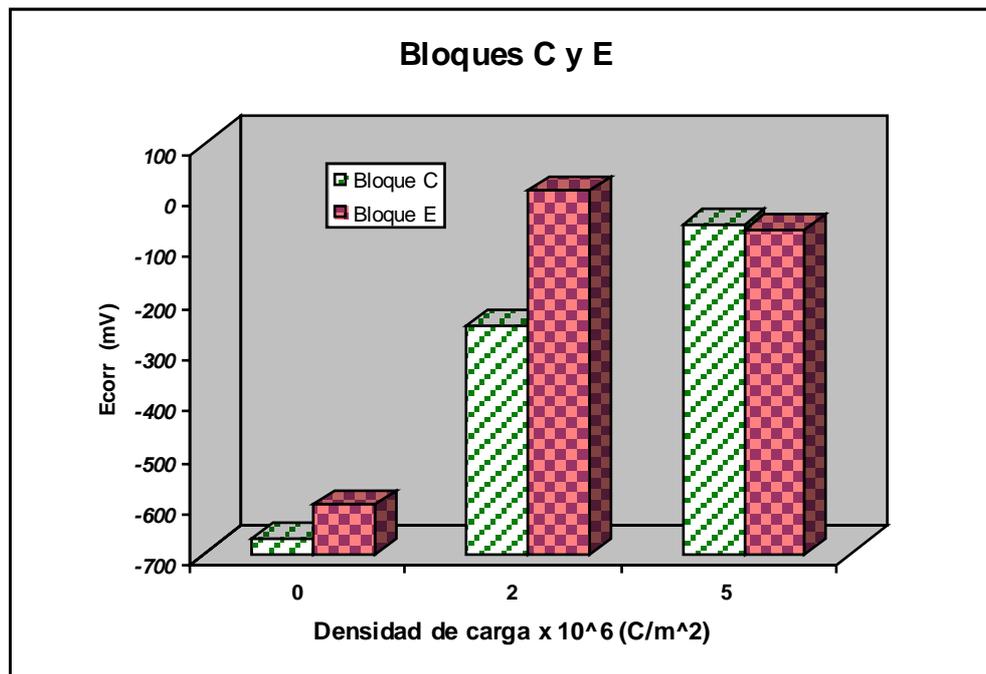


Figura 4.3.4. Variación de E_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques C y E para los diferentes valores de densidades de carga pasadas

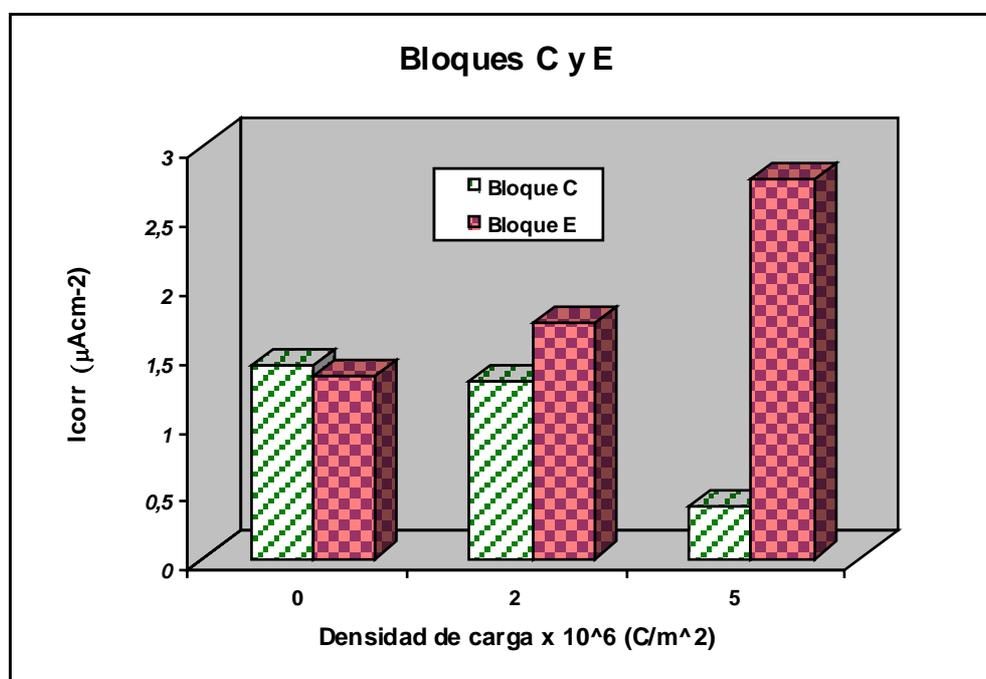


Figura 4.3.5. Variación de I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques C y E para los diferentes valores de densidades de carga pasadas

La Figura 4.3.4, muestra los valores de E_{corr} para los bloques C y E en función de la densidad de carga pasada. Para el bloque C, en la etapa inicial del tratamiento el valor obtenido fue de -671 mV y para el bloque E de -606 mV. Cuando habían pasado $2 \cdot 10^6$ C/m² el valor del potencial, para el bloque C aumentó hasta un valor de -253 mV. Para el bloque E, a los 15 días de la primera etapa, después de pasar $1 \cdot 10^6$ C/m², el valor fue de 96 mV, sin guardar en cámara de humedad. Después de terminar el tratamiento, el valor del potencial fue de -70 mV para el bloque E y de -59 mV para el bloque C.

La Figura 4.3.5 muestra valores de I_{corr} en las diferentes etapas del tratamiento para los bloques C y E. Inicialmente los valores de I_{corr} para los dos bloques fueron de 1.41 y 1.31 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivamente y al final del tratamiento los valores fueron de 0.38 y 2.77 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ respectivamente

La resistividad inicial, antes de comenzar el tratamiento, y después de pasar $1 \cdot 10^6$ C/m² para el bloque E, fue de 1.97 y 4.9 K $\Omega \cdot \text{cm}$ (Anexo 7.14). En el bloque C, la medida se realizó mes y medio después de finalizado el tratamiento, y el valor fue de 19.02 K $\Omega \cdot \text{cm}$ (Anexo 7.6). Los bloques durante este tiempo no estuvieron guardados en cámara de humedad.

No parece que el llevar a cabo paradas, tras las diferentes etapas planteadas, tengan influencia alguna en los valores registrados para la E_{corr} y la I_{corr} . Por tanto, dichas paradas implican un cambio en el estado de la interfase armadura-hormigón, e incluso armadura-productos de corrosión como se discutirá en el punto 4.8.

4.3.2. Resultados obtenidos para los bloques P3HB (sin paradas) y P2HB (con paradas) fabricados con hormigón tipo B

Los resultados obtenidos para el bloque P2HB están descritos en el apartado 4.2.2.3 y 4.2.2.4.

4.3.2.1. Notación utilizada para el bloque P3HB

- Bloque P3HB etapa A: antes del tratamiento
- Bloque P3HB etapa C: después de pasar $5 \cdot 10^6$ C/m²

4.3.2.2. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P3HB

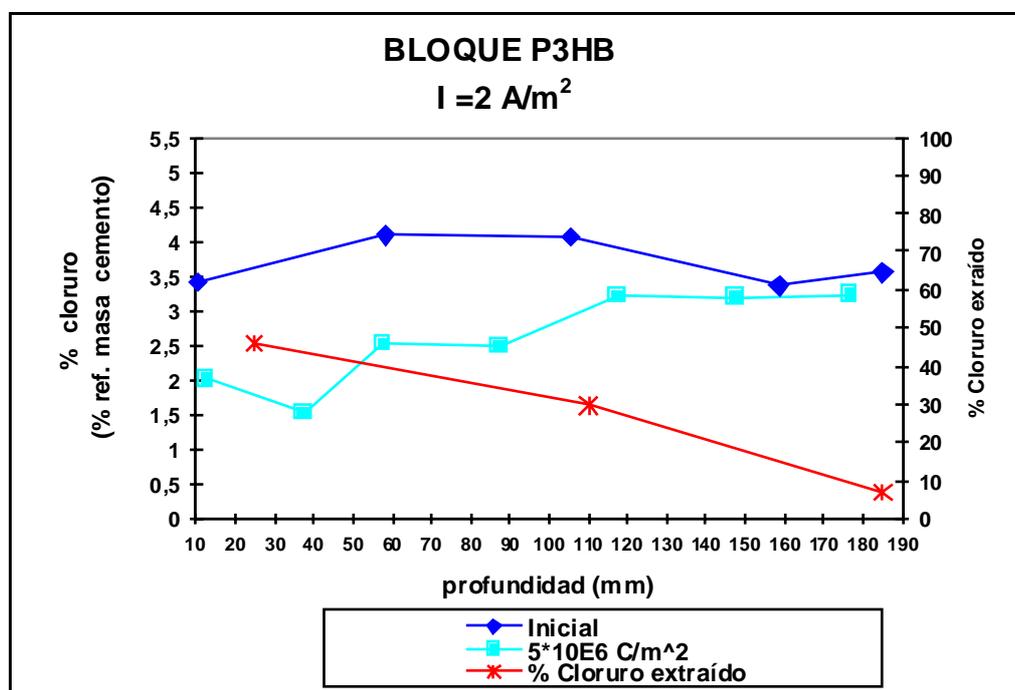


Figura 4.3.6 Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque P3HB.

La Figura 4.3.6 muestra los perfiles de CCT y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque PH3B sometidos a tratamiento de EEC, con una densidad de corriente de 2 A/m^2 , y sin realizar paradas durante el tratamiento. La concentración media inicial de cloruros fue de aproximadamente 4%. El CCT, al final del tratamiento, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, es aproximadamente de 1.7% hasta la profundidad de 45 mm. Aumentó hasta un 3%, a la profundidad de 140 mm y se mantuvo en este valor, hasta la profundidad de 180 mm, en la zona situada detrás del segundo nivel de armaduras.

Los porcentajes de extracción, en los dos bloques se calcularon en tres zonas diferentes: una entre la superficie y el primer nivel de armaduras (0-50 mm), siendo de 79 y 46% para los bloques P2HB y P3HB respectivamente, otra entre los dos niveles de armaduras (50-140 mm) con unos porcentajes de extracción de 33 y 30% para P2HB y P3HB respectivamente y la última, después de las armaduras (140-190) con porcentajes de extracción de 24 y 7% (Fig. 4.3.7). Se pudo observar la notable disminución de la eficiencia de la EEC detrás del segundo nivel de armaduras, a profundidades correspondientes entre 140-190, debido a la poca movilidad de los iones cloruros lejanos a la superficie. Sin embargo, el efecto de las paradas, como en el caso del bloque P2HB, supuso que la eficiencia fuese superior en este caso.

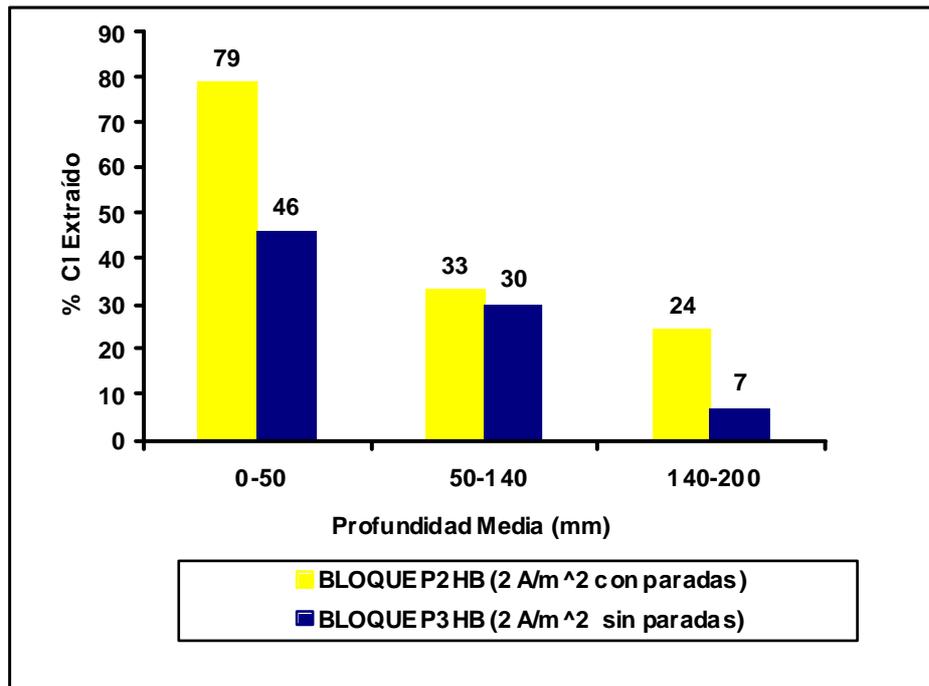


Figura 4.3.7. Comparación de la eficiencia de la EEC, para los bloques P2HB y P3HB, respecto a las paradas realizadas durante el proceso.

4.3.2.3 Valores de E_{corr} e I_{corr} para los bloques P2HB y P3HB

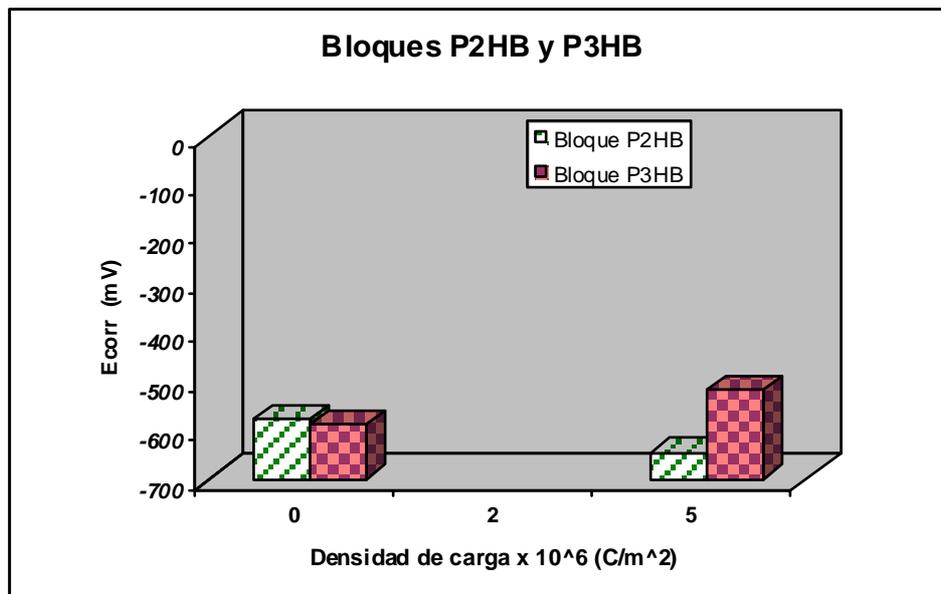


Figura 4.3.8. Variación de E_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques P2HB y P3HB para los diferentes valores de densidades de carga pasada.

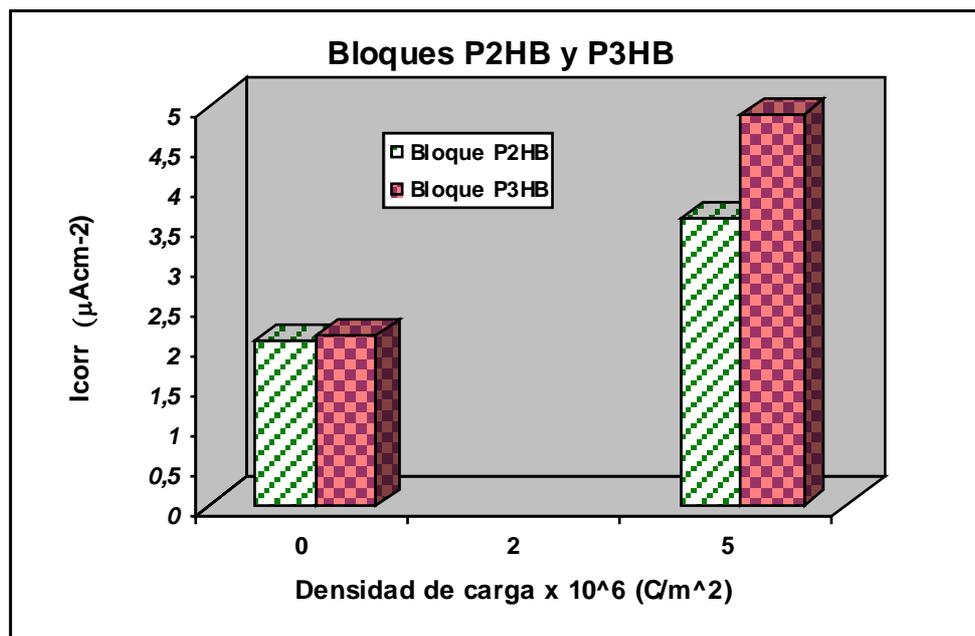


Figura 4.3.9 Variación de I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques P2HB y P3HB para los diferentes valores de densidades de carga pasadas

La Figura 4.3.8, muestra los valores de E_{corr} para los bloques P2HB y P3HB en función de la densidad de carga pasada. Para el bloque P2HB, en la etapa inicial del tratamiento el valor obtenido fue de -580 mV y para el bloque P3HB de -591 mV. Después de terminar el tratamiento, el valor del potencial fue de -646 mV para el bloque P2HB y de -521 mV para P3HB.

La Figura 4.3.9 muestra valores de I_{corr} en las diferentes etapas del tratamiento para los bloques P2HB y P3HB. Inicialmente los valores de I_{corr} para los bloques los dos bloques fueron de 2.04 y $2.13 \mu A \cdot cm^{-2}$ respectivamente y al final del tratamiento los valores aumentaron hasta 5.70 y $4.90 \mu A \cdot cm^{-2}$ respectivamente.

4.3.3. Resultados y discusión para los bloques P2HB (con paradas) y P2HM (con paradas) fabricados con hormigones tipo B y M respectivamente

Los bloques P2HB y P2HM se sometieron al tratamiento de EEC, con paradas en las etapas del tratamiento. El objetivo de este estudio, es comparar como influye en la eficiencia de la EEC el hecho de que estén fabricados con dos tipos de hormigones diferentes, uno tipo B y otro tipo M.

Los resultados obtenidos para el bloque P2HB están descritos en el apartado y 4.2.2.4.

4.3.3.1. Notación utilizada para el bloque P2HM

- Bloque P2HM etapa A: antes del tratamiento
- Bloque P2HM etapa B: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$
- Bloque P2HM etapa C: después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$

4.3.3.2. Perfiles de la concentración de cloruros en el bloque P2HM

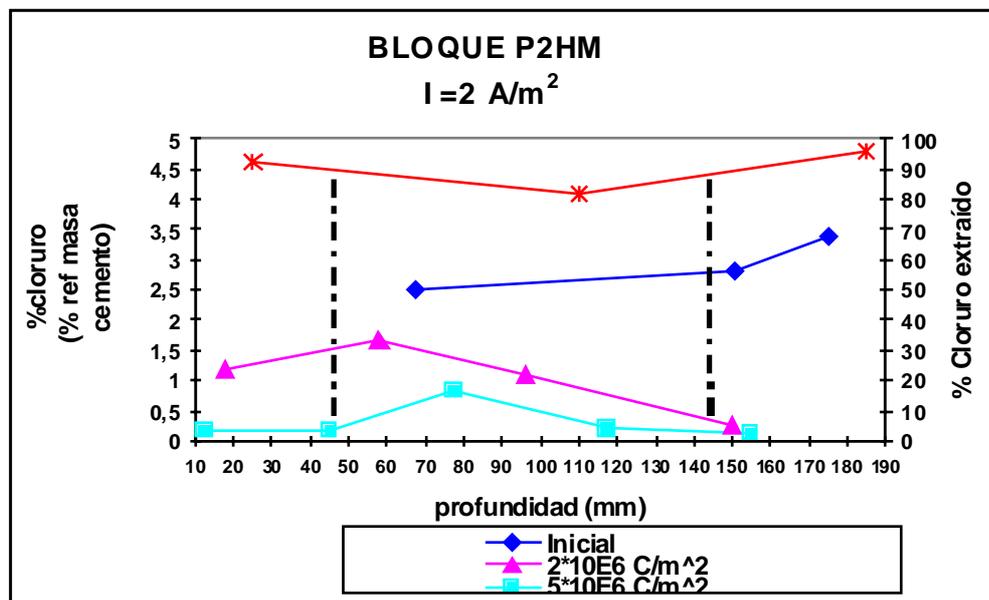


Figura 4.3.10. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el bloque P2HM

La Figura 4.3.10 muestra los perfiles de CCT y los porcentajes de extracción de cloruro para el bloque P2HM sometidos a tratamiento de EEC, para las etapas inicial (3%), intermedia y final del tratamiento. La concentración después de la primera etapa, cuando habían pasado $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, fue aproximadamente de 1.5% entre 0-60 mm y disminuyó notablemente hasta un 0.3% a la profundidad de 150 mm. Al final del tratamiento cuando habían pasado $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, descendió hasta un valor de 0.6% hasta la profundidad de 50 mm y disminuyó hasta un 0.14% a 150 mm.

Los porcentajes de extracción, en los dos bloques se calcularon en tres zonas diferentes: una entre la superficie y el primer nivel de armaduras (0-50 mm), siendo de 79 y 92% para los bloques P2HB y P2HM respectivamente, otra entre los dos niveles de armaduras (50-140 mm) con unos porcentajes de extracción de 33% y 82% para P2HB y P2HM respectivamente y la última, después de las armaduras (140-200) con porcentajes de extracción de 24% y 96% (Fig 4.3.11). Es notable la mayor eficiencia de la EEC para el caso del bloque P2HM. Este tipo de hormigón, más poroso, permite la

movilidad de los iones cloruro, incluso de los niveles más profundos, para la misma densidad de corriente aplicada, y con paradas en los dos casos, más que en el bloque fabricado con hormigón tipo B.

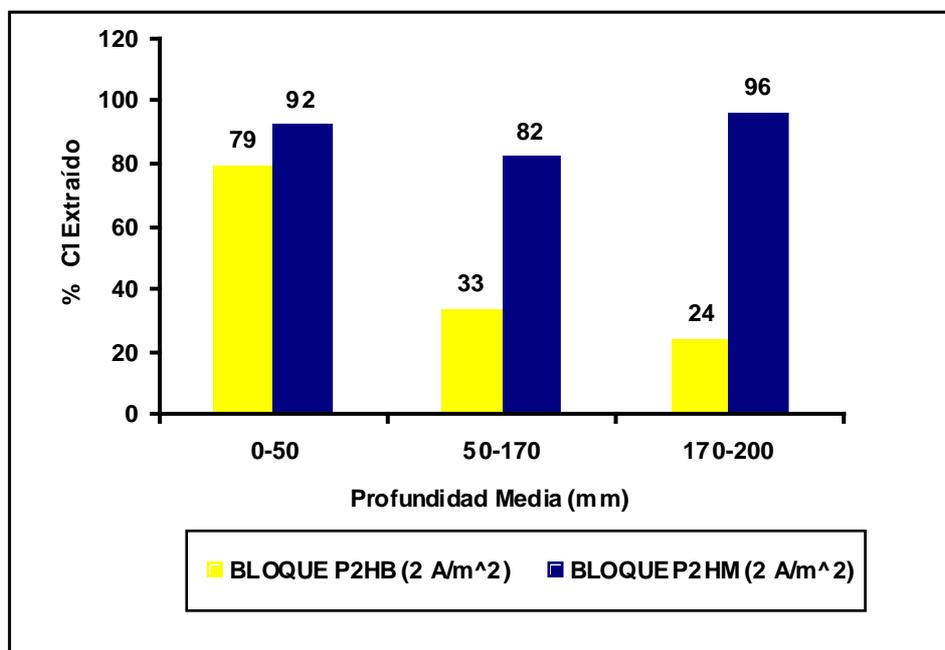


Figura 4.3.11. Comparación de la eficiencia de la EEC, para los bloques P2HB y P2HM, respecto al tipo de hormigón utilizado.

Se concluye, en este estudio, el interés que tiene de cara a optimizar el proceso, la realización de paradas, después de cada etapa del tratamiento. Es de notable interés, considerar que el efecto de las paradas en el hormigón tipo B es más necesario que en el tipo M. Este tipo de hormigón es muy poroso y el efecto de las paradas aumenta ligeramente la eficiencia de la EEC, como se puede observar en los resultados de los porcentajes de extracción de los bloques C y E. En los bloques de hormigón tipo B, bloques P2HB y P3HB, la diferencia en los porcentajes de extracción, por profundidades, es notable cuando se realizan paradas. En este caso, la explicación se encuentra en que tiene lugar una redistribución de concentraciones de iones cloruro. El equilibrio entre cloruros libres y ligados no parece alterarse con la EEC, según se muestra en el apartado 4.7.

4.3.3.3. Valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos para el bloque P2HB y P2HM

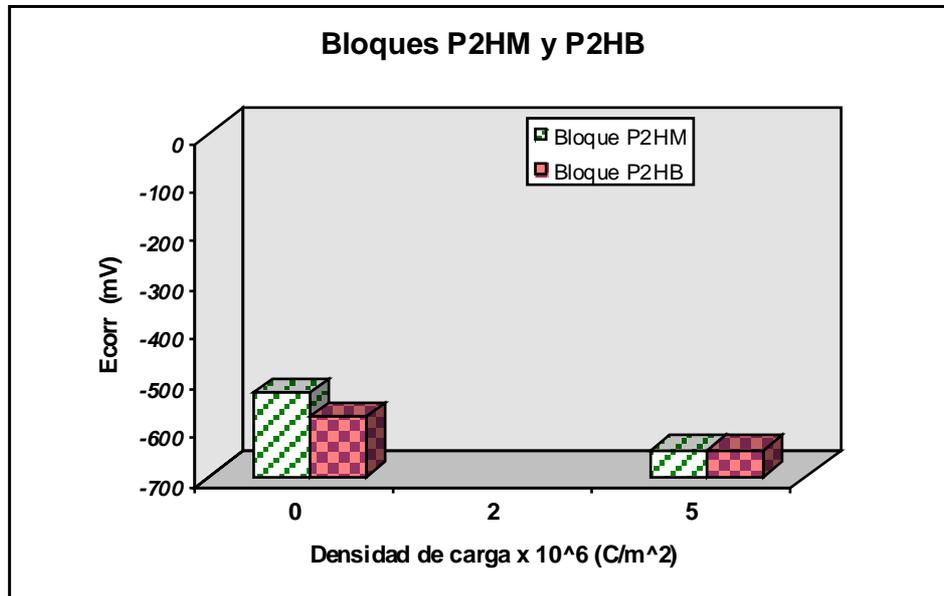


Figura 4.3.12. Variación de E_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques P2HM y P2HB para los diferentes valores de densidades de carga pasadas.

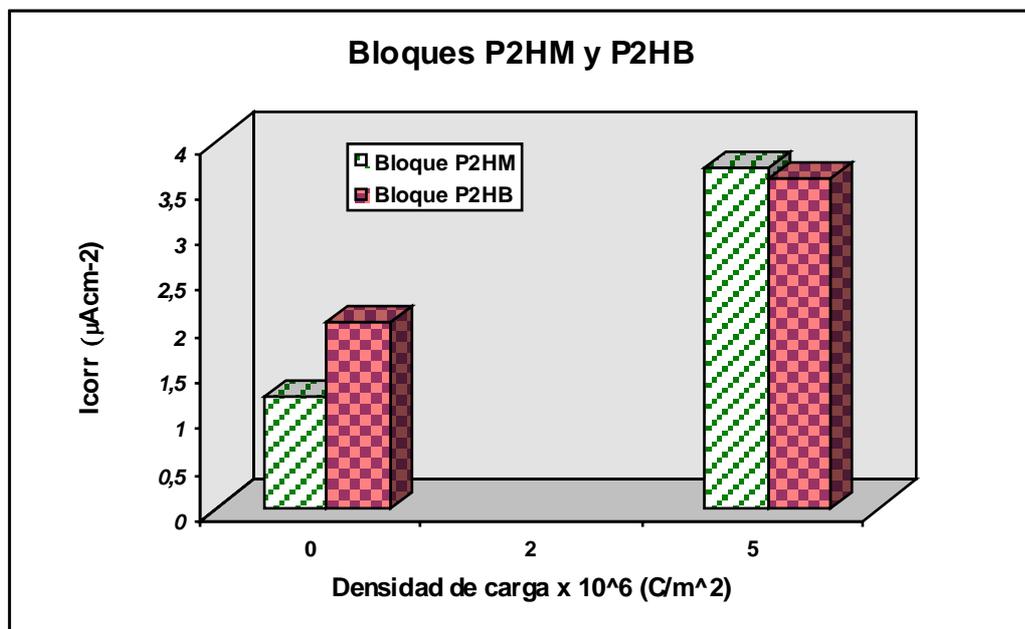


Figura 4.3.13. Variación de I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento, en los bloques P2HM y P2HB para los diferentes valores de densidades de carga aplicadas.

La Figura 4.3.12, muestra los valores de E_{corr} para los bloques P2HB y P2HM en función de la densidad de carga pasada. Para el bloque P2HB, en la etapa inicial del tratamiento el valor obtenido fue de -580 mV y para el bloque P2HM de -591 mV. Después de terminar el tratamiento, el valor del potencial fue de -646 mV para el bloque P2HB y de -647 mV para P2HM.

La Figura 4.3.9 muestra valores de I_{corr} en las diferentes etapas del tratamiento para los bloques P2HB y P2HM. Inicialmente los valores de I_{corr} para los bloques los dos bloques fueron de 2.04 y 1.23 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente y al final del tratamiento los valores aumentaron hasta 5.70 y 3.70 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente.

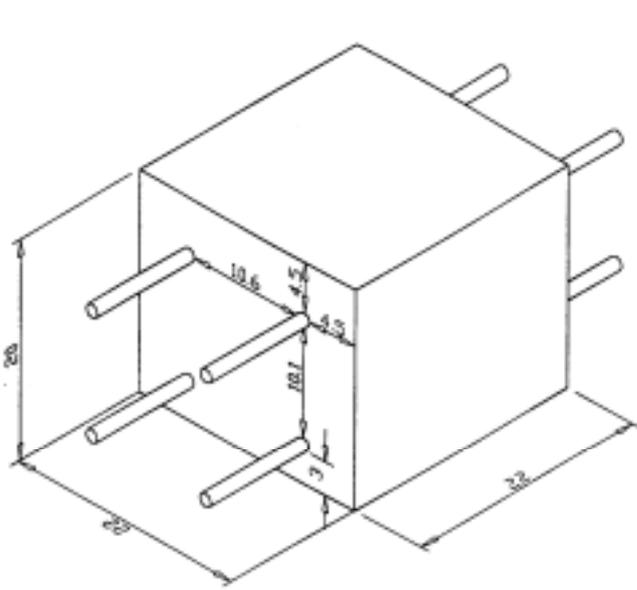
4.4. ESTUDIO 4: Influencia de la disposición geométrica de las armaduras en la eficiencia de la EEC.

Este estudio presenta los resultados de una investigación sobre la influencia de la técnica de EEC en distintos bloques, simulando disposiciones geométricas de componentes típicos estructurales. Se consideraron cinco tipos de disposiciones geométricas de las armaduras, correspondientes a estos componentes típicos estructurales, como son los pilares (de refuerzos simples y con doble barra), losas, vigas y zapatas, figuras 4.4.1 a y b. El proceso de extracción seguido se realizó para determinar la concentración de cloruro total a varias profundidades en los bloques de hormigón sometidos a EEC. En este estudio, también se usaron técnicas electroquímicas para estimar el estado de corrosión de las armaduras, se hicieron medidas de potencial de corrosión, de velocidad de corrosión instantánea basadas en la técnica de resistencia de polarización.

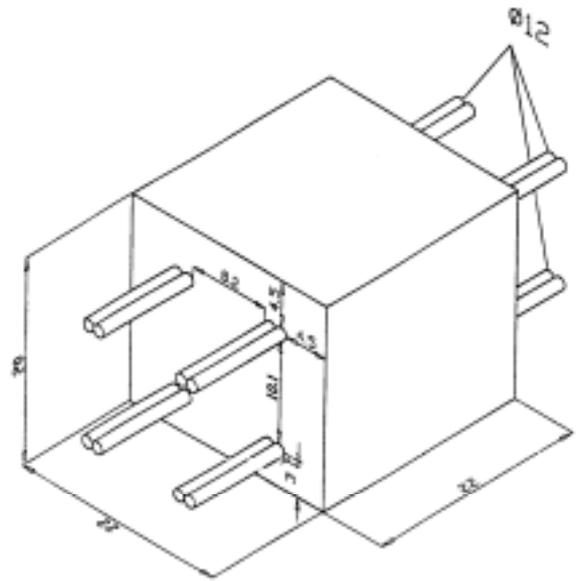
4.4.1. Notación utilizada para los bloques pilar, pilar de doble barra, losa, zapata y viga.

- Pilar y pilar de doble barra:
 - Etapa A: antes del tratamiento.
 - Etapa B: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.
 - Etapa C: después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.
 - Etapa D: fin del tratamiento, después de pasar $10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

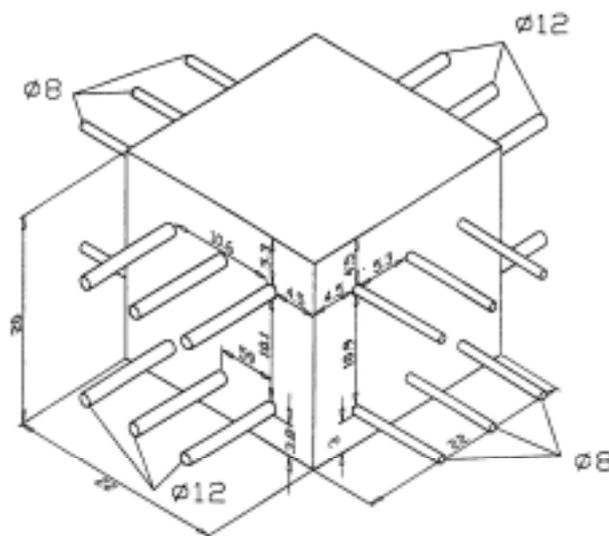
- Viga, zapata y losa:
 - Etapa A: antes del tratamiento.
 - Etapa C: después de pasar $5.10^6 C/m^2$.
 - Etapa D: fin del tratamiento, después de pasar $10.10^6 C/m^2$.



Pilar

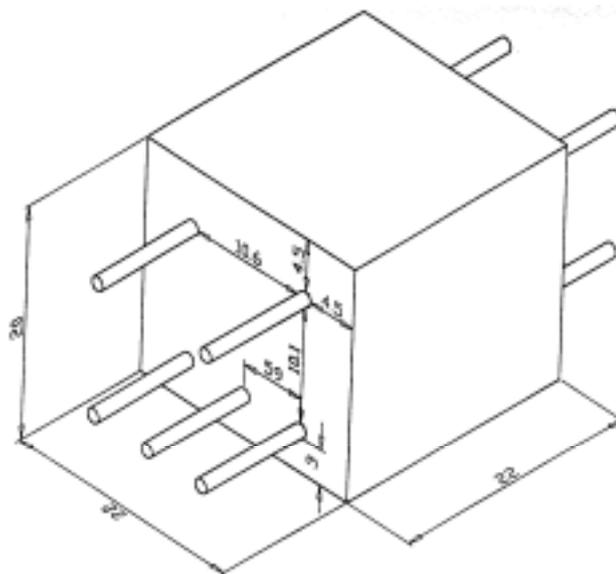


Pilar de doble barra

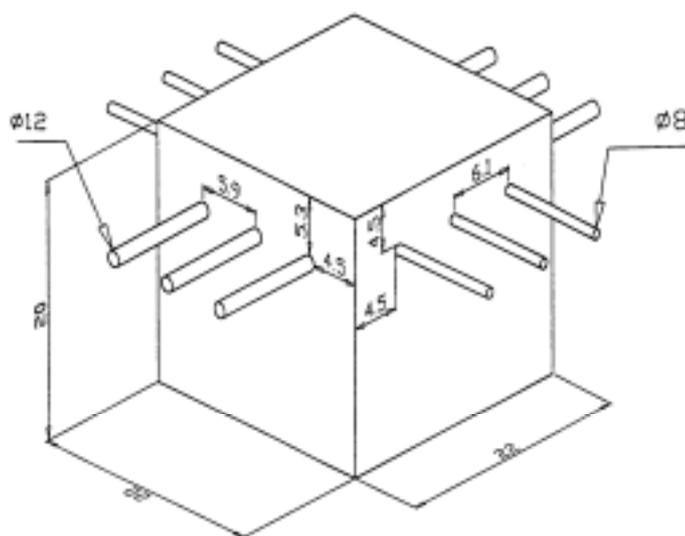


Losa

Figura 4.4.1.a Disposiciones de las armaduras en los bloques: pilar, pilar de doble barra y losa.



Viga



Zapata

Figura 4.4.1.b Disposiciones de las armaduras en los bloques viga y zapata.

4.4.2. Perfiles de la concentración de cloruros en el pilar

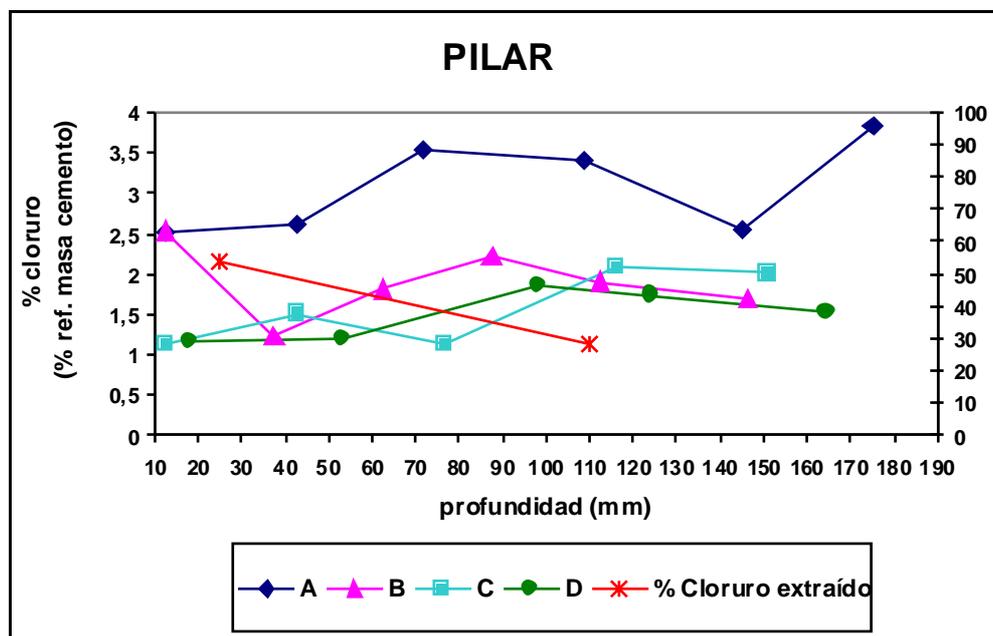


Figura 4.4.2. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el pilar.

4.4.3. Perfiles de la concentración de cloruros en el pilar de doble barra

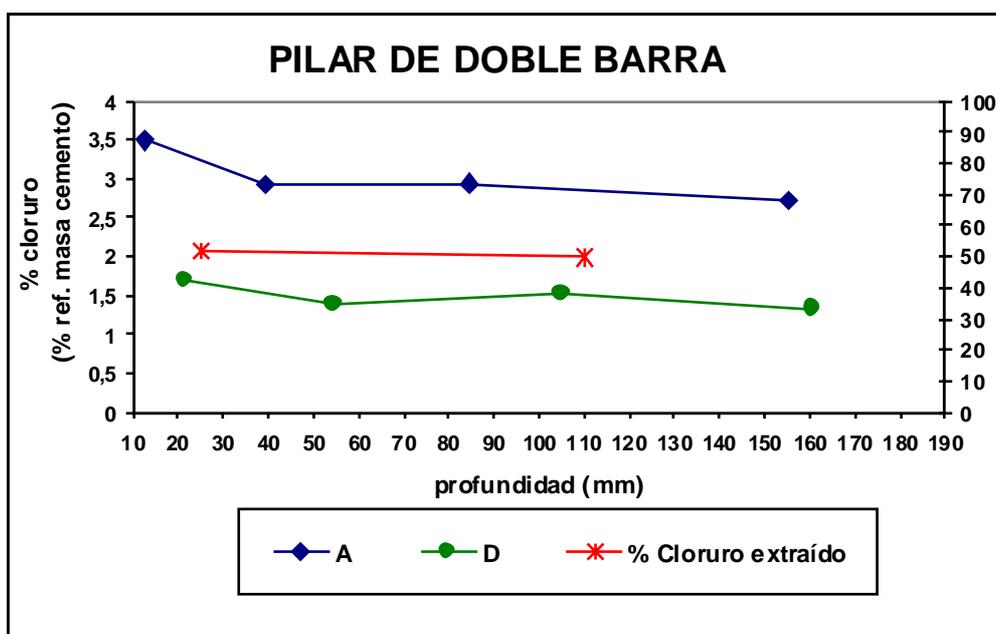


Figura 4.4.3. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para el pilar doble.

4.4.4. Perfiles de la concentración de cloruros en la losa

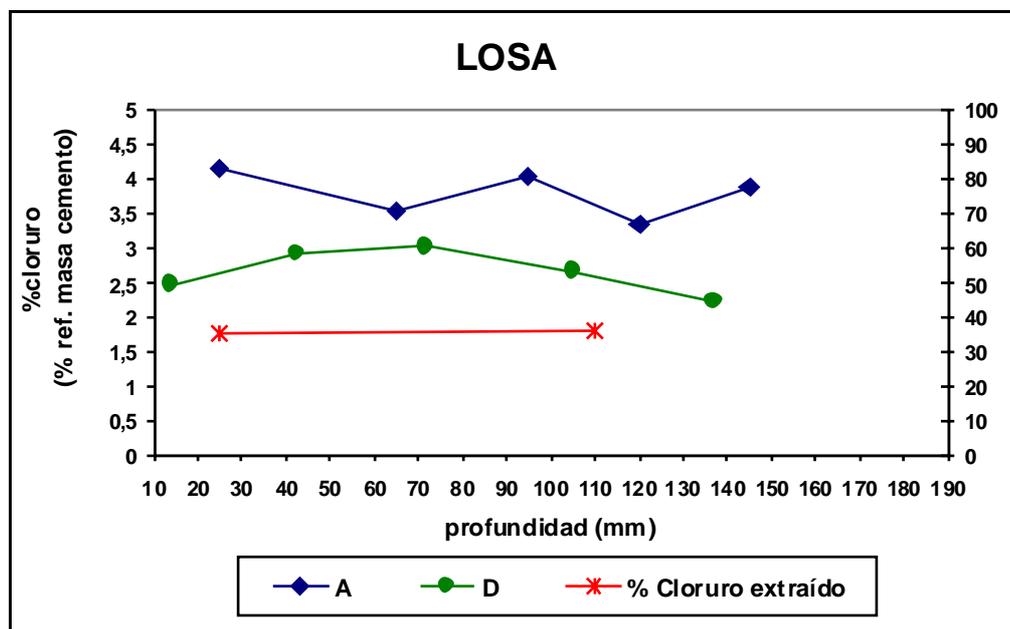


Figura 4.4.4. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para la losa

4.4.5. Perfiles de la concentración de cloruros en la zapata

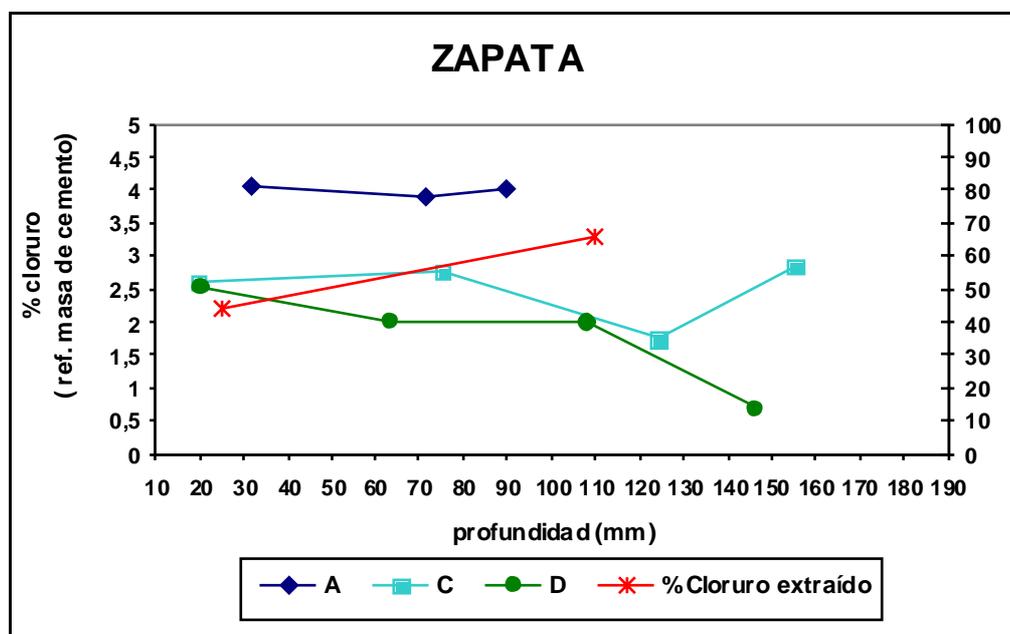


Figura 4.4.5. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para la zapata.

4.4.6. Perfiles de la concentración de cloruros en la viga

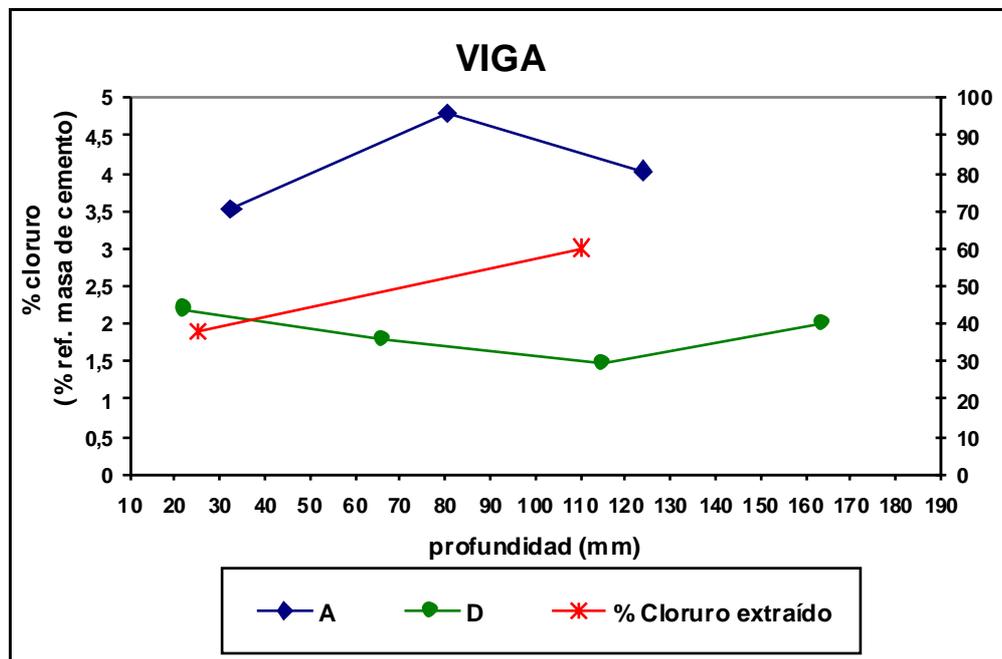


Figura 4.4.6. Relación entre la concentración de cloruro (eje Y1) y el porcentaje de cloruro extraído (eje Y2) al final del tratamiento en función de la profundidad, para la viga.

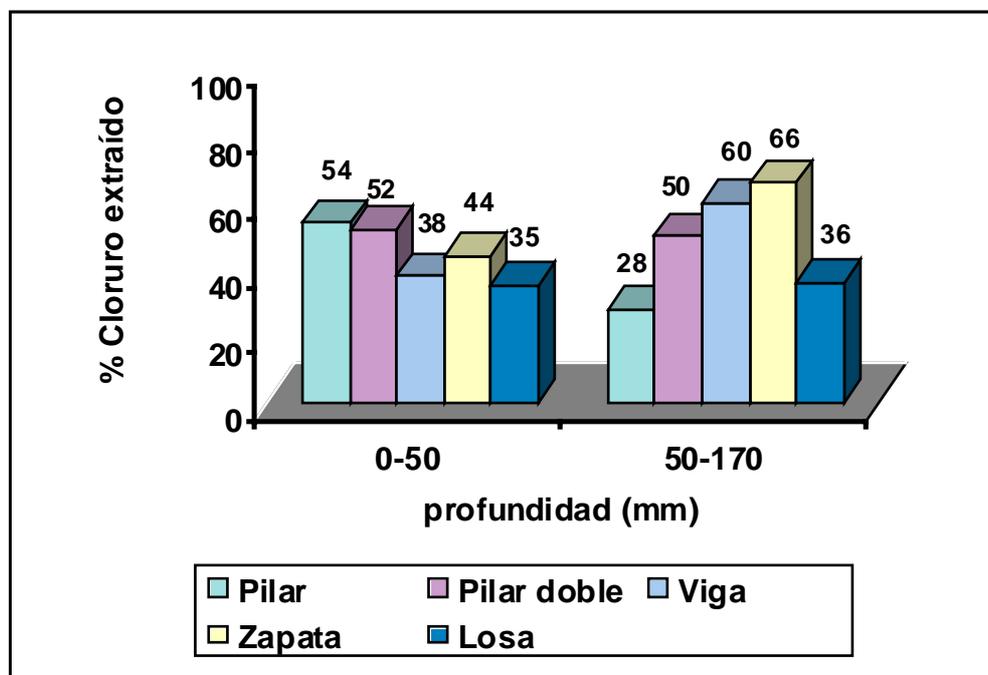


Figura 4.4.7 Comparación de la eficiencia de la EEC, para el pilar, pilar de doble barra, viga, zapata y losa en función de la profundidad.

Resultados obtenidos para los distintos bloques sometidos a EEC

La Figura 4.4.2 muestra los perfiles del contenido de cloruro total (CCT), y los porcentajes de cloruro total extraído obtenido para el pilar sometido a tratamiento de EEC. El porcentaje de CCT está referido a la masa de cemento. Se muestran en la misma Figura, los perfiles de CCT en las etapas: A (antes de pasar corriente); B (después de la primera parada, cuando han pasado $2 \cdot 10^6$ C/m²); C (después de la segunda parada, cuando han pasado $5 \cdot 10^6$ C/m²); D (al final del tratamiento de EEC, cuando han pasado $10 \cdot 10^6$ C/m²). El CCT inicial está entre 2.5 y 4%. Esta cantidad fue añadida durante el amasado en el proceso de fabricación de los bloques. La diferencia entre el contenido inicial puesto en el amasado y el medido en los análisis es debido a la posible lixiviación durante el curado en la cámara húmeda. Después de pasar $2 \cdot 10^6$ C/m², desde la superficie hasta 50 mm, nivel donde se sitúa la armadura, se observa una notable disminución en la concentración de cloruros respecto al valor inicial, situándose ahora en torno al 1%. Para profundidades de entre 50 mm y 90 mm, la CCT aumenta hasta el 2%. Sin embargo, en zonas más profundas, a partir de los 100 mm, se observa una disminución gradual de la concentración, llegando al 1,5% a 160 mm. Después de la etapa C, la CCT en la superficie es del 1.1%. En el entorno de la armadura, a 42 mm, la CCT alcanza un valor del 1.5%. A los 80 mm, la CCT muestra un valor del 1%. Entre 110-170 mm la concentración de cloruro se mantiene en un 1.5%. Al final del tratamiento, después de pasar $10 \cdot 10^6$ C/m² las diferencias en los porcentajes de extracción no son significativas. Respecto a los porcentajes de cloruro total extraído, se pueden distinguir dos rangos de profundidades: 0-50 mm, que es entre ánodo y cátodo y 50-170 mm, entre las dos capas de armaduras. Los porcentajes de extracción de cloruro para cada rango de profundidades son de 54-28% para el bloque tipo pilar (Fig 4.4.7).

Las Figuras de la 4.4.3 a 4.4.6 corresponden a los otros tipos de disposiciones de los niveles de armaduras estudiados. Con el fin de simplificar la descripción de los resultados únicamente se muestran los perfiles de concentración de cloruros al final del tratamiento de la EEC.

La Figura 4.4.3 muestra el CCT y los porcentajes de cloruro total extraído obtenido para el pilar de doble barra sometida a tratamiento de EEC, con un valor inicial de cloruro de aproximadamente un 3%. Después del final del tratamiento en los alrededores de la superficie del hormigón el valor de CCT es aproximadamente del 1.7%, y disminuye ligeramente hasta 1.5% a la profundidad de 50 mm. Para profundidades mayores este valor, de 1.5%, permanece prácticamente constante. Los porcentajes de extracción de cloruro para cada rango de profundidades son de 52-50% respectivamente (Fig.4.4.7).

Después del tratamiento de la EEC, una comparación similar entre CCT y las distribuciones de porcentajes de extracción de cloruro, se obtuvieron para los tipos de bloques losa y zapata, como se puede ver en las Figuras 4.4.4 y 4.4.5. El contenido inicial de cloruros es de nuevo del 4% aproximadamente. Después del final del tratamiento el valor del CCT en los alrededores de la superficie del hormigón es aproximadamente del 2.5%. Se observa, en la losa, un ligero aumento llegando al 3% a 50 mm de profundidad. Contrariamente, en la zapata aparece una ligera disminución, llegando al 2.5% a 50 mm. Es claro la disminución de los valores de CCT entre 110-170 mm de profundidad hasta los valores de 1.5% y 0.6% para los bloques losa y zapata

respectivamente. Finalmente los porcentajes de extracción de cloruro para cada rango de profundidades son de 35-36% para la losa y de 44-66% para la zapata (Fig. 4.4.7).

Finalmente, la Figura 4.4.6 muestra el CCT y los porcentajes de extracción de cloruro para la viga sometida al tratamiento de EEC. La concentración inicial está entre (3.5-4.5) %. Después de la EEC para profundidades entre la superficie y 30 mm son aproximadamente del 2%. Para profundidades entre 30-110 mm los valores de EEC decrecen ligeramente hasta un 1.5% y crecen en el rango de profundidades entre 110-170 mm hasta un 2%. Los porcentajes de extracción de cloruros para cada rango de profundidades son de 38-60% para la viga (Fig. 4.4.7).

4.4.7. Valores de E_{corr} e I_{corr} obtenidos para los bloques

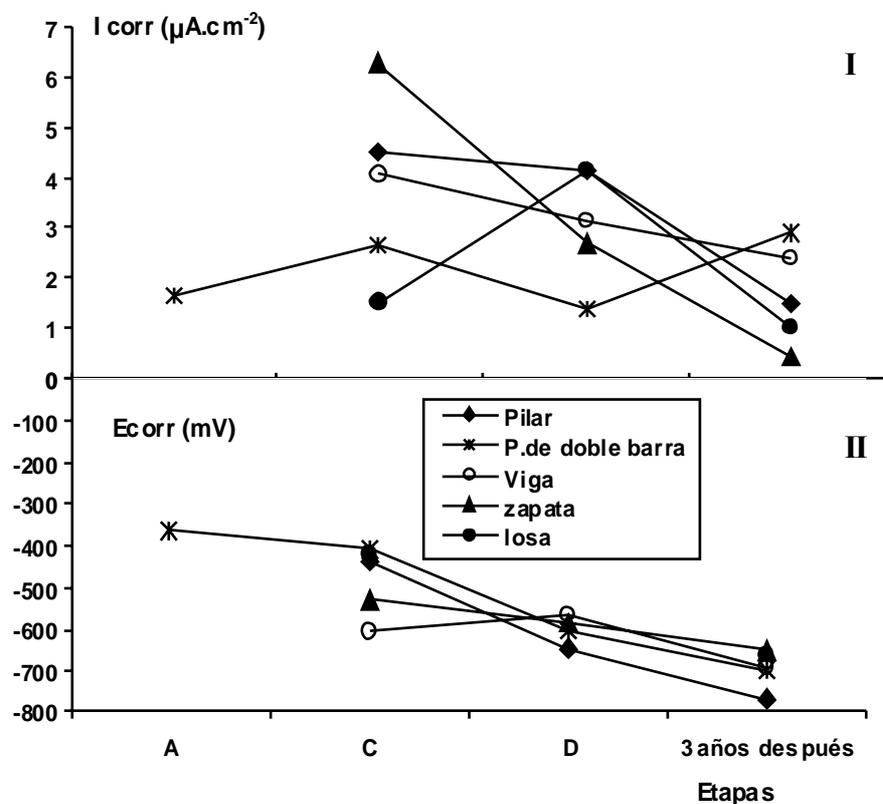


Figura 4.4.8. Variación de I_{corr} y E_{corr} de las armaduras para los diferentes bloques, en las diferentes etapas del tratamiento (A: antes del tratamiento, C: después de pasados $5.10^6 C/m^2$ y D: después de pasados $10.10^6 C/m^2$) y tres años después del tratamiento de EEC.

Resultados obtenidos de E_{corr} e I_{corr} para los distintos bloques sometidos a EEC

Se realizaron medidas de potenciales de corrosión y velocidades de corrosión en todas las estructuras en la etapa intermedia del tratamiento, al final del mismo y tres años después, habiendo estado guardadas en cámara de humedad. En el pilar doble, como referencia del estado inicial supuestamente similar en todos los casos, se hicieron medidas de E_{corr} e I_{corr} antes de comenzar el tratamiento.

Como muestra la Figura 4.4.8-II, los valores de E_{corr} para el pilar fueron de -438 mV, a las 250 h tratamiento (etapa C) a -650 mV al final del mismo (etapa D). Después de un período de tres años el valor de E_{corr} fue de -770 mV. Por otra parte, el potencial de corrosión, para el pilar doble, antes del tratamiento, fue de -367 mV. Al final del tratamiento, después de 550 h de tratamiento (etapa D), se observa que el valor fue de -609 mV y a los tres años fue de -697 mV. En la viga y zapata se observa un ligero aumento del E_{corr} entre las dos etapas del tratamiento, intermedia y final, de -608 a -

568 mV y de -534 a -588 mV respectivamente. En la losa, el E_{corr} fue de -419 mV en la etapa intermedia. Después de tres años los valores de E_{corr} son similares en estos bloques siendo, de -770 mV, -697 mV-693 mV, -654 mV y -663 mV, para el pilar, pilar de doble barra, viga, zapata y losa, respectivamente.

La Figura 4.4.8-I muestra valores de I_{corr} antes, durante y después del tratamiento para los bloques estudiados. En el pilar, cuando había pasado 5.10^6 C/m^2 , el valor de I_{corr} fue de $4.52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y al final del tratamiento (etapa D) el valor es de $4.13 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. A los tres años, el valor fue de $1.46 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En el pilar doble, en las mismas etapas anteriores, el valor de I_{corr} pasa de 2.65, 1.37, y $2.91 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente. En la viga, los valores de I_{corr} en las dos etapas del tratamiento fueron 4.08 y $3.14 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente, y a los tres años fue de $2.41 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la zapata, en la primera etapa del tratamiento el valor es de $6.28 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y disminuye considerablemente a un valor de $2.67 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ al final del tratamiento, y a $0.42 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a los tres años. En la losa, contrariamente a lo que ocurre en los bloques anteriores, el valor de la I_{corr} aumenta de 1.5 a $4.15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en las dos etapas y después de tres años disminuyó hasta un valor de $1.02 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

4.4.8. Discusión de los resultados

Los resultados de las secciones precedentes muestran la comparación de los comportamientos de cinco tipos diferentes de disposiciones de las armaduras, correspondientes a componentes estructurales típicos como pilar, pilar de doble barra, losa, viga y zapata. Un punto interesante a investigar en este estudio es la diferencia de eficiencia de la EEC, en diferentes rangos de profundidades por encima y por debajo del primer nivel de armaduras. En el primer rango (entre ánodo y cátodo) los iones cloruro solo se mueven en una dirección, desde la barra de acero a la superficie. En el segundo rango (entre las armaduras) la situación es más compleja. Tal y como establecen Wang y col, (*Wang, 2001*) la velocidad del transporte de iones OH^- cerca del cátodo es más baja que la velocidad a la que se generan estos mismos iones debido a las reacciones electroquímicas en el cátodo. Por tanto, la concentración de iones OH^- aumenta con el tiempo durante el proceso de EEC. Puesto que el flujo de corriente tiene lugar principalmente entre la región entre el ánodo y el cátodo, el transporte de iones en la segunda región, entre los dos niveles de armaduras, está dificultado ya que los iones Cl^- son repelidos por el primer de armaduras, (más cercanas al ánodo), cargadas negativamente (*Hope, 1995*). Este es el motivo por el cual el transporte de iones en esta región es muy lento. Otro punto interesante a ser considerado es cuál es el efecto que tiene que las capas de armaduras estén o no alineadas. En cualquier caso la validación de estas comparaciones requiere que las demás variables, que tienen influencia en la eficiencia de la extracción de cloruros sean constantes: dosificación, tipo de hormigón, tiempo de curado, condiciones de EEC, misma disposición anódica, etc.

Los resultados experimentales obtenidos en este estudio, demuestran las diferentes eficacias de la EEC para las diferentes disposiciones de las capas de los refuerzos. Los iones cloruro que migran desde la zona del hormigón cercana a la superficie son prontamente remplazados por otros iones cloruro procedentes de niveles más profundos. Debido al efecto repulsivo de las armaduras cargadas negativamente, el contenido de cloruros decrece más lentamente en la zona alejada de la armadura que en la zona cercana al acero (*Tritthart, 1995*). Tal y como se ha descrito anteriormente, este

comportamiento lo siguen la viga y la zapata. En la viga porque en el nivel inferior hay una armadura central que no existe en el nivel superior (más cercano al ánodo) facilitando el movimiento de los iones cloruro entre las dos capas de armaduras. Y en la zapata porque solo hay un primer nivel-capa de armaduras cercana al ánodo, lo que implica un campo más intenso. Lo cual explicaría que en esta estructura la extracción de cloruro sea mayor que en la losa.

Casos contrarios son los del pilar, pilar de doble barra y losa, con los dos niveles idénticos, las armaduras alineadas y que presentan un comportamiento distinto. En estas estructuras, el contenido de cloruros en la zona cercana a la superficie es menor que en la zona adyacente al primer nivel de armaduras, similarmente a lo descrito por (Tritthart, 1995; Wang, 2001). Su explicación puede encontrarse en considerar que, en estas estructuras al tener las armaduras alineadas, los OH^- producidos en el segundo nivel, siendo atraídos por el ánodo se dirigirán hacia la superficie. Al estar alineadas las armaduras, en su movimiento hacia el ánodo se encontrarán el primer nivel de armaduras, cargadas negativamente, con la consiguiente repulsión, y limitación en su movimiento. Esto en principio causará una acumulación de los OH^- en el entorno del primer nivel de armaduras, y en consecuencia disminuirá el número de transporte de los iones cloruros, resultando una menor eficiencia en esta zona. Los iones cloruro que migran desde la zona cercana al segundo nivel de armaduras hacia el ánodo tendrán dificultad en su movimiento, debido a la repulsión originada por la carga negativa del primer nivel de armaduras. En la losa, además de que los dos niveles de armaduras están alineados, hay otros dos niveles de armaduras de diámetro inferior que cruzan con las anteriores (Fig. 4.4.1) impidiendo el movimiento de los iones cloruro, por la repulsión originada por esta disposición. La extracción de cloruros en esta zona no cambia respecto a la zona entre 0-50 mm y es significativamente menor a la de las otras estructuras. Estos resultados son coherentes con los obtenidos por Hope y col (Hope, 1995). Estos autores estudiaron la influencia de la orientación de las armaduras en la eficiencia de la EEC, con una disposición en dos capas, situándolas con y sin desplazamiento unas respecto de otras, variando también el porcentaje de cloruro añadido. Observaron que en estructuras de hormigón reforzado con múltiples capas, que tienen las armaduras colocadas en capas unas encima de otras, la eficiencia de la EEC es mayor que cuando las armaduras están descolocadas unas respecto de otras. También llegaron a la conclusión de que es posible reducir el contenido de iones cloruro entre dos capas de armaduras y detrás de las mismas.

4.5. ESTUDIO 5: Influencia del tipo de disposición anódica en la eficiencia de la EEC

Este estudio presenta una investigación sobre el efecto del tipo y disposición anódica al aplicar la técnica de EEC en estructuras de hormigón armado. Se prepararon dos tipos de materiales anódicos: una malla de Ti-RuO₂ y una pieza de fieltro de grafito. Por otra parte se experimentaron 2 tipos distintos de disposiciones diferentes para mantener el medio electrolítico en contacto con la superficie del hormigón: completa inmersión del sistema (estructura y ánodo) en agua durante el tratamiento de la EEC, y envolviendo la estructura de hormigón con un sistema anódico tipo sandwich, el cual consistía en dos capas de bayetas de polipropileno embebiendo al material anódico, ver sección 3.6.5 y Fig 3.25-3.27. En este estudio, también se presentan resultados de los cambios en la distribución del tamaño de poros del hormigón debido a la EEC, obtenidos por análisis de porosimetría de mercurio.

No se han encontrado en la literatura especializada, estudios sobre la influencia del tipo y disposición del ánodo en la eficiencia de la EEC, a pesar de que el objeto principal de varias patentes fue describir diferentes disposiciones anódicas alrededor de la estructura (*Vennesland, 1986, 1990; Roper, 1993; Bennett, 1994*). En este estudio se aporta una investigación preliminar en este tema, presentando resultados experimentales obtenidos con los dos materiales anódicos utilizados.

La Tabla 4.1 muestra la combinación del material anódico y la disposición usada en los experimentos de EEC llevados a cabo con cada bloque de hormigón.

Elemento estructural	Material anódico	Disposición del ánodo
Columna 1	Ti-RuO ₂	Inmersión en agua
Columna 2	Ti-RuO ₂	En forma de sandwich
Columna 3	Fieltro de grafito	En forma de sandwich
Columna cuadrada	Ti-RuO ₂	En forma de sandwich
Probeta cilíndrica 4	Ti-RuO ₂	Inmersión en agua
Probeta cilíndrica 5	Ti-RuO ₂	En forma de sandwich
Probeta cilíndrica 6	Fieltro de grafito	Inmersión en agua
Probeta cilíndrica 7	Fieltro de grafito	En forma de sandwich
Probeta cilíndrica 8	Fieltro de grafito	Inmersión en agua

Tabla 4.1. Descripción de los tipos del material anódico y su disposición en los diferentes elementos estructurales.

4.5.1. Notación utilizada para las columnas y probetas cilíndricas

- Columnas 1, 2 y 3:
 - A: antes del tratamiento.
 - B: después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.
 - C: después de 15 días sin pasar corriente y de estar en la cámara de humedad.
 - D: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

- Probetas cilíndricas 4, 5, 6 y 8:
 - A: antes del tratamiento.
 - D: fin del tratamiento, después de pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$.

4.5.2. Perfiles de la concentración de cloruros para la columna 1

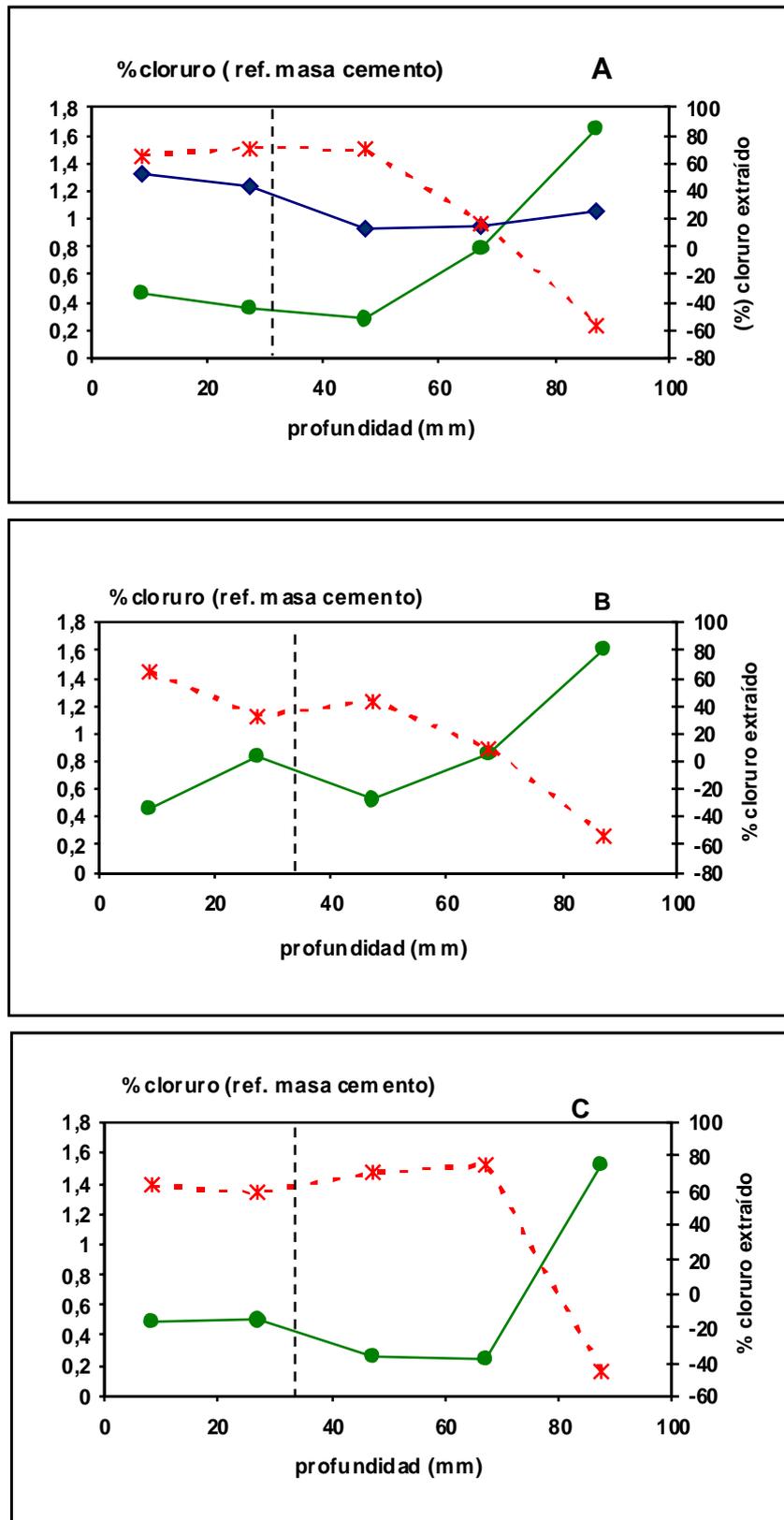


Figura 4.5.1. Perfiles de concentración de cloruros (\blacklozenge : antes EEC, \bullet : después EEC), y porcentajes de cloruro extraído (*) para la columna 1. A: Antes de la EEC y después de pasar $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. B: Después de los 15 días de parada. C: Después de la EEC ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

4.5.3. Perfiles de la concentración de cloruros para las columnas 2 y 3

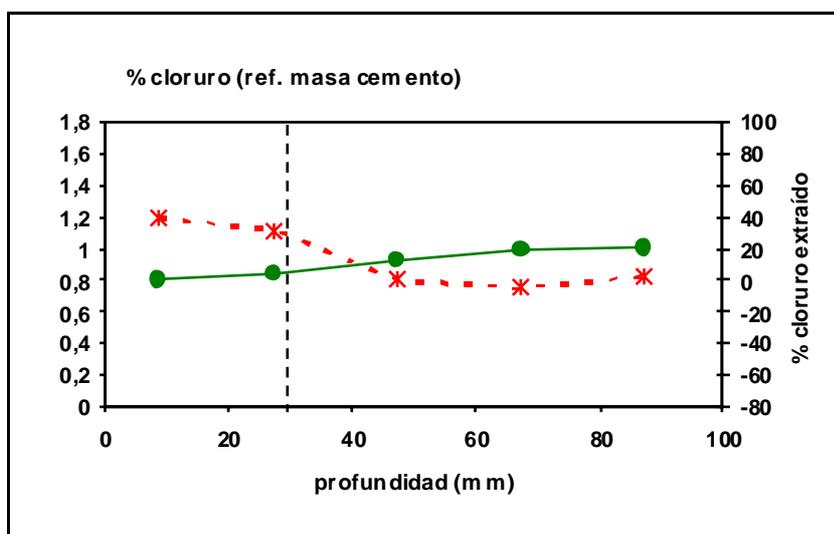


Figura 4.5.2. Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6$ C/m²) para la columna 2

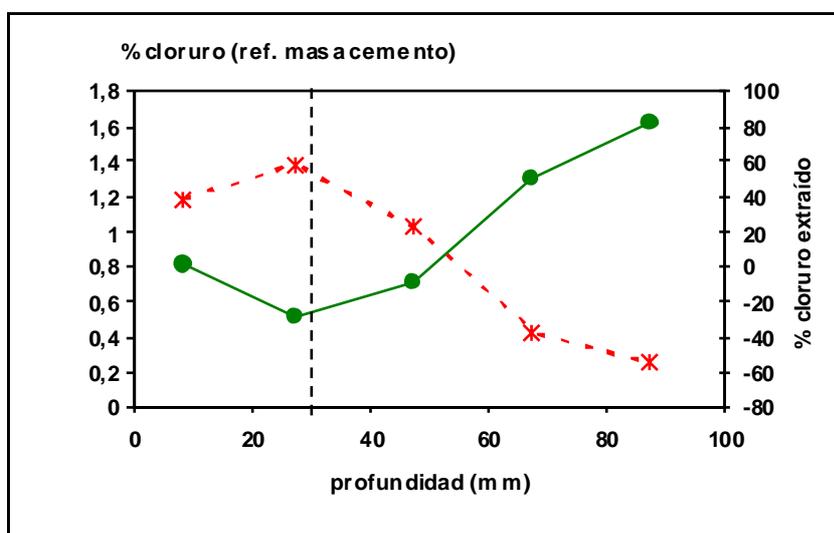


Figura 4.5.3. Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6$ C/m²) para la columna 3.

4.5.4. Perfiles de la concentración de cloruros para la columna cuadrada

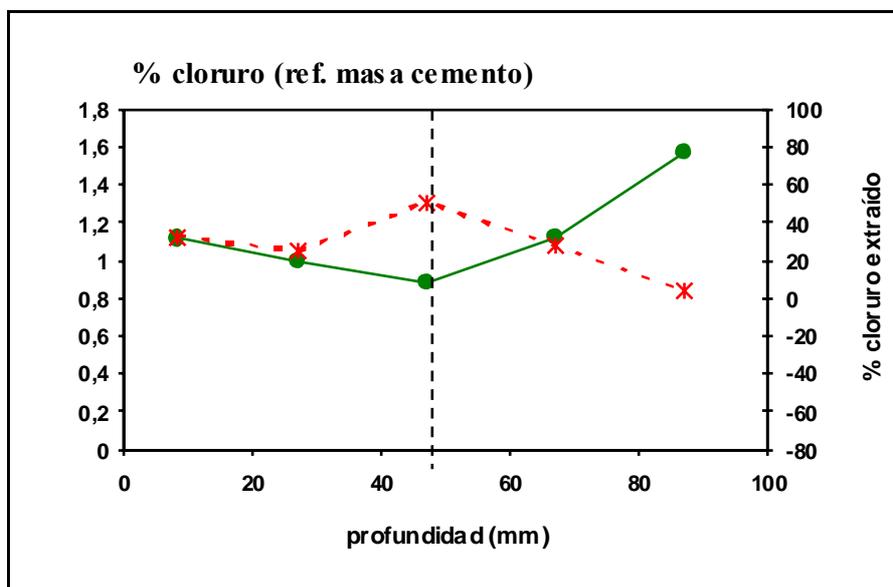


Figura 4.5.4. Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la columna cuadrada.

Resultados obtenidos para las columnas de hormigón sometidas a EEC

La figura 4.5.1 muestra los perfiles de contenido de cloruro, y los porcentajes de extracción de cloruro para la columna 1 sometida a tratamiento de EEC en condiciones de inmersión en agua. La figura 4.5.1 A contiene el perfil de la concentración de Cl^- antes de la EEC, indicando una concentración media de aproximadamente 1% relativa a la masa de cemento. Sólo a profundidades menores que el espesor de recubrimiento (30 mm) el contenido de cloruro aumenta a valores de aproximadamente 1.2%. La misma figura 3A muestra el perfil y la variación del porcentaje de cloruro extraído con la profundidad para la primera etapa de la EEC, cuando han pasado $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Es de notable interés la gran disminución en la concentración de cloruro hasta profundidades de 50 mm, que se corresponde con porcentajes de extracción de aproximadamente 65-70%. A profundidades mayores, cerca de 70 mm, el Cl^- extraído es prácticamente insignificante; y para profundidades de aproximadamente 90 mm se observa una acumulación de iones Cl^- , con concentraciones más altas que el valor inicial, de aproximadamente 1.6%. Las Figuras 4.5.1B y 4.5.1C muestran los datos correspondientes después de 15 días de la primera parada realizada en la EEC y al terminar el tratamiento (pasados $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$), respectivamente. Los 15 días de interrupción solo conducen, como se puede ver, a una redistribución del contenido de Cl^- . Éste presenta un notable aumento a la profundidad del acero (30 mm). La segunda etapa del tratamiento de la EEC, hasta pasar $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, no aumenta la

eficiencia de la extracción hasta profundidades de 50 mm, pero permite la extracción de cantidades importantes de cloruro (alrededor del 75%) a profundidades de hasta 70 mm. Las altas concentraciones de cloruro cerca del centro de la columna (90 mm) no han cambiado para esta segunda etapa de la EEC. Otros autores consiguieron también extraer cantidades significativas de iones cloruro de regiones situadas debajo de los niveles de los refuerzos (*Morrison, 1976; Hope, 1995*), y observaron un aumento de concentraciones de cloruro en algunas regiones debajo de las armaduras debido al transporte iónico a lo largo de las líneas de fuerza originadas por el campo eléctrico (*Morrison, 1976*).

En cuanto a los resultados obtenidos con las columnas de hormigón 2 y 3, sometidas a tratamiento de EEC con un sistema anódico de sandwich (ver tabla 4.1), y para simplificar, solo se muestran los datos correspondientes al final del tratamiento de EEC, en las Figuras 4.5.2 y 4.5.3 respectivamente. La columna 2 se preparó con una malla de Ti-RuO₂ como ánodo, y la columna 3 con un ánodo de fieltro de grafito, ambos embebidos en dos bayetas de polipropileno. La figura 4.5.2 muestra que las concentraciones de cloruro en todas las profundidades, después de someter la columna 2 al tratamiento de la EEC, han disminuido muy poco respecto a su valor inicial, los porcentajes de extracción son de aproximadamente 30-40% en la región junto al acero, y a profundidades más bajas que 30 mm, mientras que la eficiencia de la EEC es casi inapreciable detrás del nivel del refuerzo. El perfil correspondiente a la columna 3 después del final del tratamiento de EEC, Fig. 4.5.3, es cualitativamente similar a la de la Fig. 4.5.2, pero en este caso se ha extraído más cloruro, entre 25 y 60%, a profundidades hasta 50 mm, y se observa también una pequeña acumulación de iones cloruro a profundidades mayores, aproximadamente a 90 mm. Claramente, el proceso de EEC ha sido menos eficiente para las columnas 2 y 3 ensayadas con un sistema anódico en capas de sandwich (Figuras 4.5.2 y 4.5.3) que para la columna 1 ensayada en condiciones de total inmersión en agua (Fig. 4.5.1).

La Figura 4.5.4 muestra los datos correspondientes a los perfiles de concentración al final del tratamiento y los porcentajes de extracción de cloruro para la columna cuadrada sometida a tratamiento de EEC con un sistema anódico de sandwich, similar al de la columna 2. El porcentaje de extracción más alto se alcanza en la zona situada cerca del refuerzo (45 mm) y es del 50%. Es de particular interés, la comparación de la eficiencia de la EEC con la de la columna 2, cuyas condiciones antes del tratamiento fueron las mismas, ya que se obtienen resultados similares.

4.5.5. Valores de E_{corr} , I_{corr} y resistividad obtenidos para la columna 2

La Figura 4.5.5, muestra valores de E_{corr} , e I_{corr} para la columna 2. El valor de E_{corr} , antes del tratamiento, fue de -490 mV. Este valor nos indica un estado de corrosión activo. Al final del tratamiento (después de 280 h, cuando la carga pasada fue de $5 \cdot 10^6$ C/m²) el valor del potencial fue de -268 mV, y 9 meses después, estando guardado en cámara de humedad el potencial presenta un valor de -546 mV

Los valores de I_{corr} antes de iniciar el tratamiento fueron de $5.29 \mu A \cdot cm^{-2}$. Al final del tratamiento y guardado en cámara de humedad 25 días subió a $5.17 \mu A \cdot cm^{-2}$ y a los 9 meses se obtuvieron valores de $0.61 \mu A \cdot cm^{-2}$.

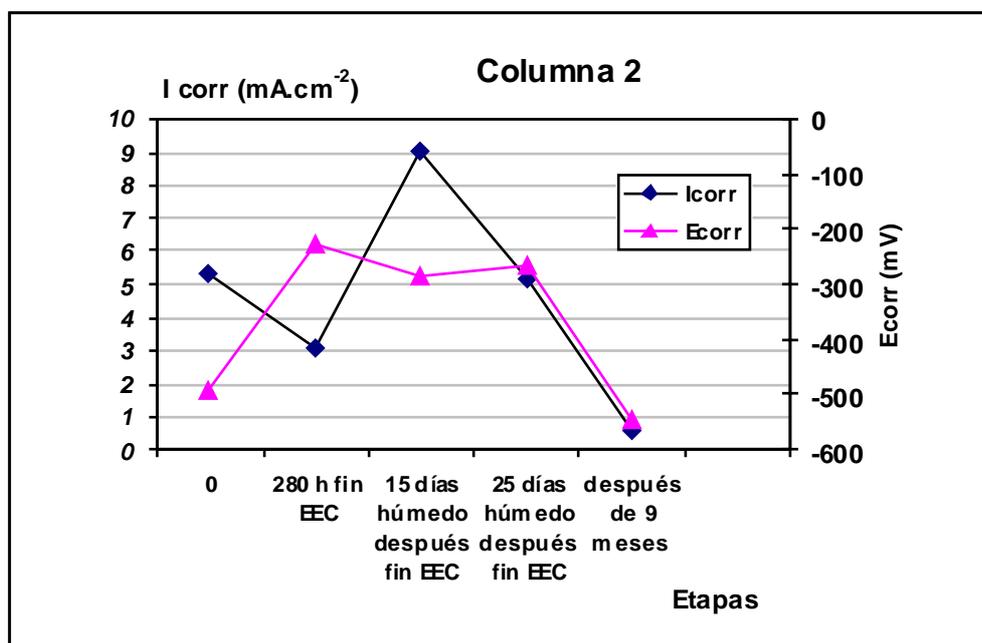


Figura 4.5.5. Variación de E_{corr} e I_{corr} de las armaduras en las diferentes etapas del tratamiento: antes de comenzar, al finalizar el tratamiento (pasados $5 \cdot 10^6 C/m^2$), 15 y 25 días después de estar en cámara de humedad y 9 meses después del final del tratamiento, húmedo, para la columna 2.

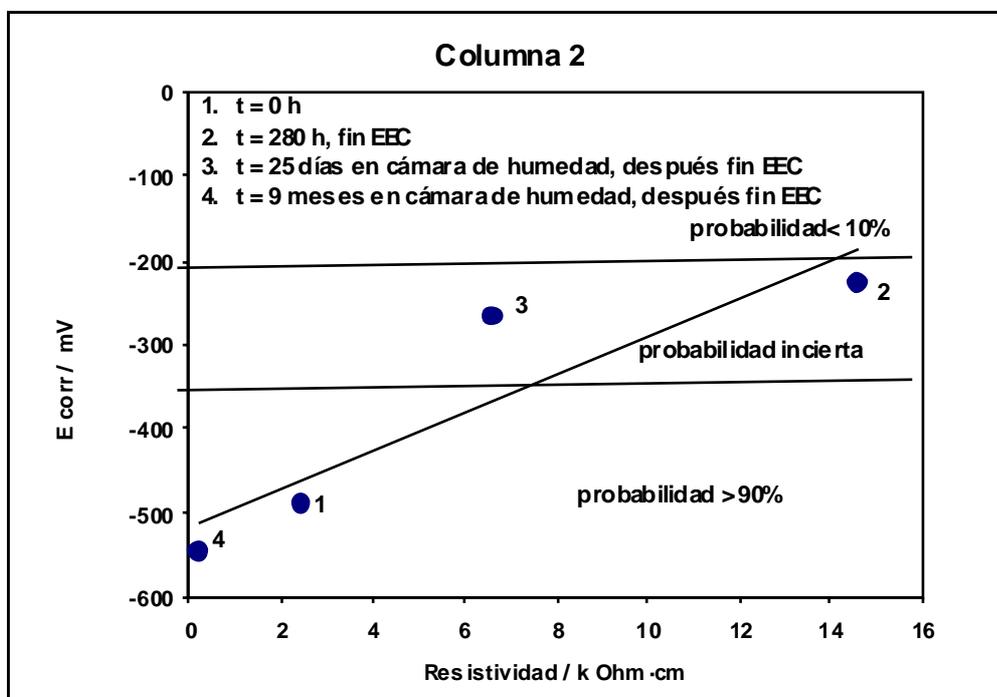


Figura 4.5.6 Variación del E_{corr} de las armaduras en función de la resistividad del hormigón la columna 2.

Medidas de resistividad

La humedad en la red de poros del hormigón tiene gran influencia en sus propiedades, por ejemplo la resistividad eléctrica, representada por puntos en la figura 4.5.6 respecto al E_{corr} , cambia de un estado estable en el ambiente del laboratorio, a uno conseguido humidificando la columna 2 durante algunos días introduciéndola en una cámara de humedad. Después de finalizado el tratamiento (punto 2), la resistividad presenta un valor de $14.6 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$, y disminuye hasta $7.63 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$, después de 25 días guardado en cámara de humedad. Cuando estuvo guardada en la cámara 9 meses, el valor fue de $0 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}$.

Los valores de E_{corr} , corresponden, de acuerdo con la norma ASTM C-876 (*ASTM, American Society for testing Materials, 1980*), a probabilidades de corrosión en estados activos e intermedios o inciertos, ver Figura 4.5.6.

4.5.6. Variación de la fuerza electromotriz necesaria para la EEC en las columnas

En este apartado, se presentan las gráficas de la variación de potencial eléctrico (medido entre los bornes de la fuente de corriente), para las columnas 1, 2, 3 y la columna cuadrada durante el tratamiento de EEC.

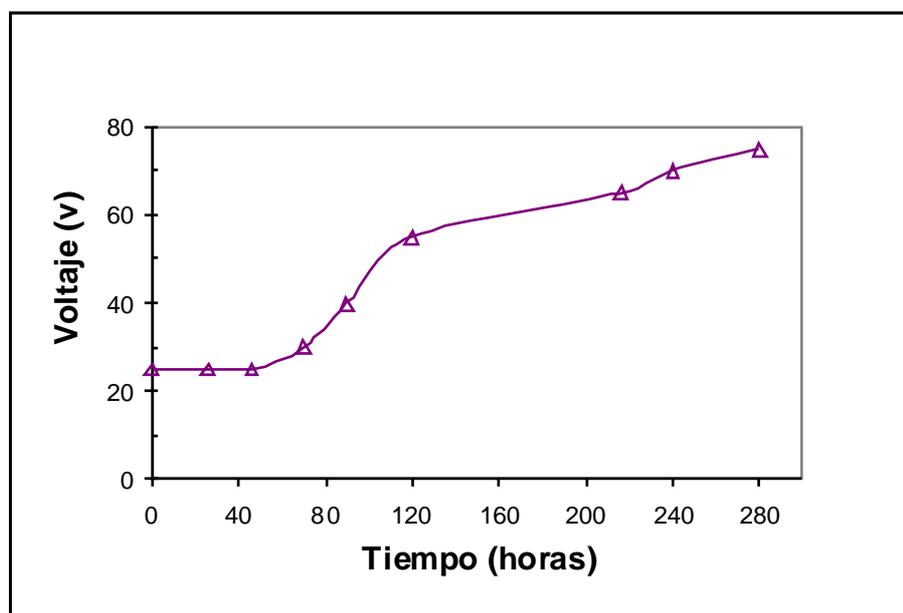


Figura 4.5.7 Variación del potencial eléctrico para la columna 1.

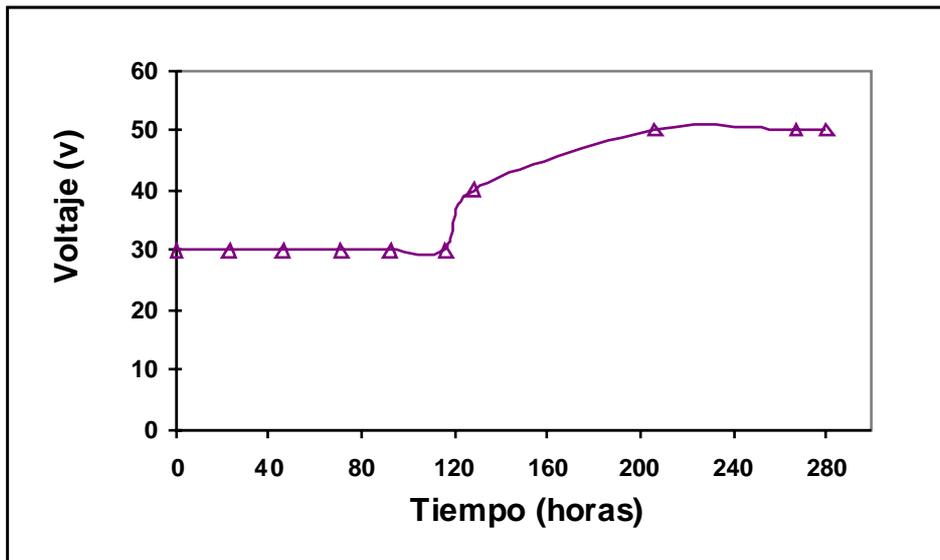


Figura 4.5.8. Variación del potencial eléctrico para la columna 2.

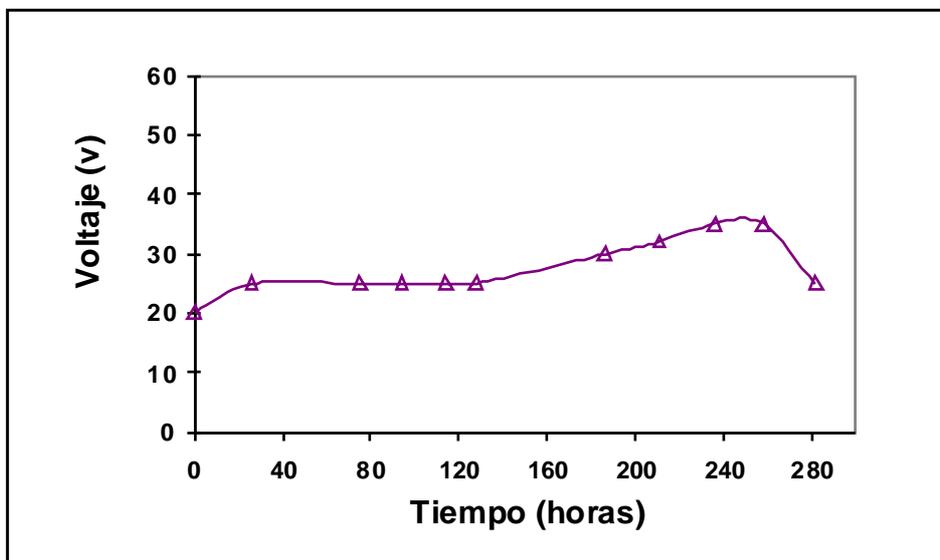


Figura 4.5.9 Variación del potencial eléctrico para el pilar 3.

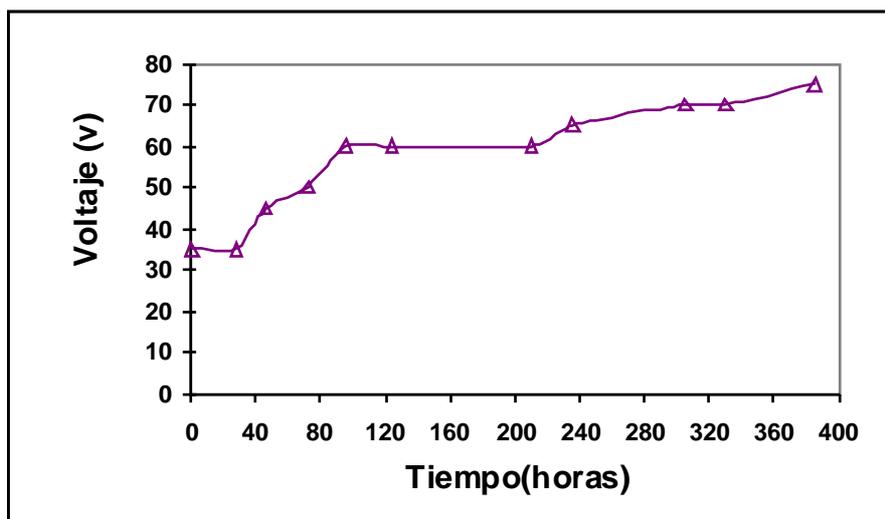


Figura 4.5.10 Variación del potencial eléctrico para el pilar cuadrado.

La evolución de la fuerza electromotriz de la fuente durante la extracción es bastante similar en todos los casos. Ello indica que la utilización del sistema anódico de sándwich no aumenta significativamente la resistencia eléctrica del circuito, en comparación con la disposición del ánodo sumergido en agua. El sistema anódico que requiere menor fuerza electromotriz corresponde a la columna 3, es decir, a un sistema anódico tipo sándwich con fieltro de grafito (Fig. 4.5.9)

4.5.7. Perfiles de la concentración de cloruros para las probetas cilíndricas

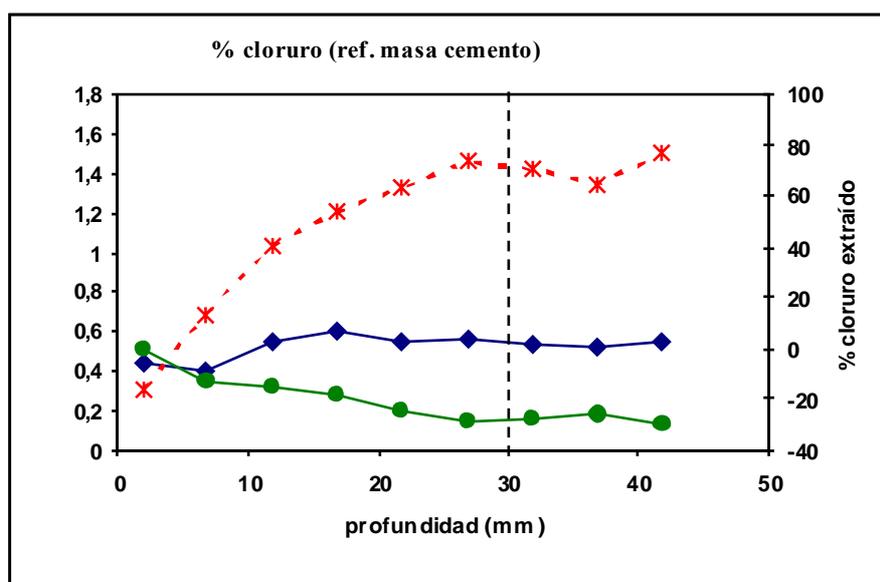


Figura 4.5.11. Perfiles de concentración de cloruros ◆: antes EEC, ●: después EEC y porcentajes de cloruro extraído (*) para la probeta cilíndrica 4.

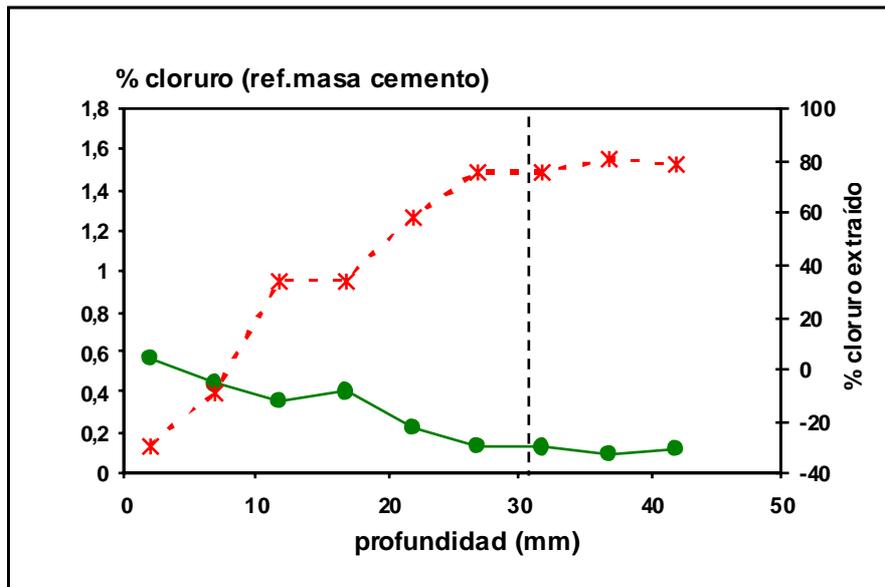


Figura 4.5.12. Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6$ C/m^2) para la probeta cilíndrica 5.

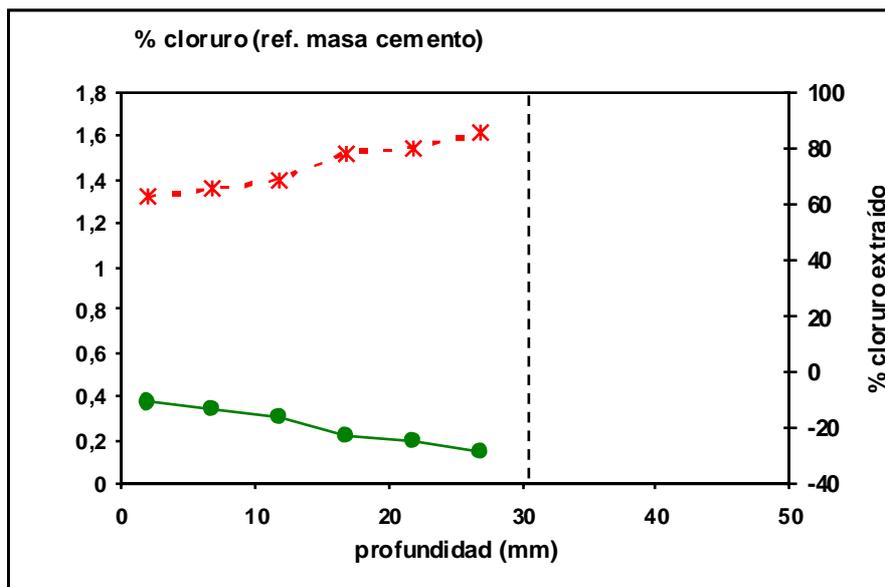


Figura 4.5.13. Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6$ C/m^2) para la probeta cilíndrica 6.

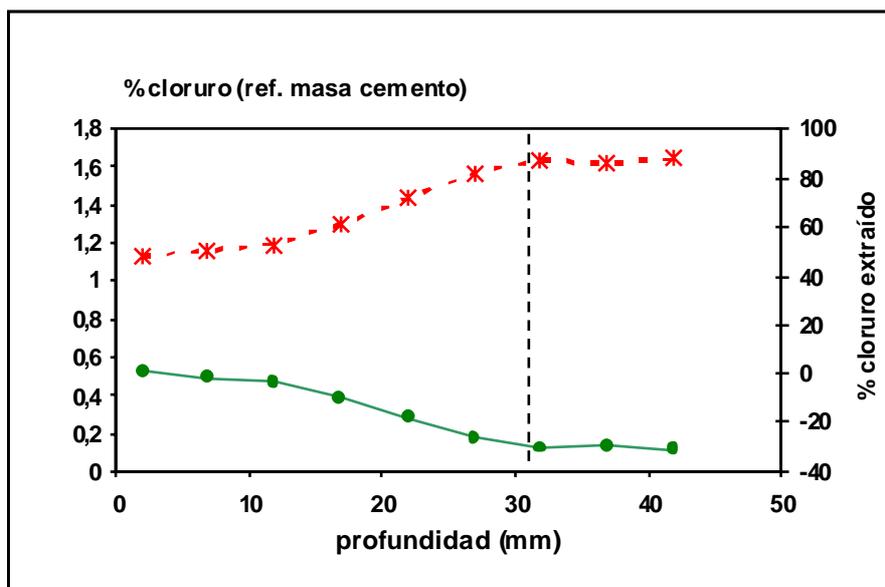


Figura 4.5.14. Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta cilíndrica 7.

Resultados obtenidos para las probetas cilíndricas de hormigón sometidas a EEC

Con la finalidad de obtener más información de la eficiencia de los dos tipos de disposiciones anódicas estudiadas, el tratamiento de EEC se llevó a cabo en probetas cilíndricas de hormigón de 100 mm de altas y 100 mm de diámetro, preparadas en el laboratorio. La tabla 4.1 indica las condiciones experimentales usadas para cada tipo de probeta de hormigón.

Las Figuras 4.5.11-4.5.14 muestran los perfiles del contenido total de cloruro y los porcentajes de cloruro extraído, correspondientes a cada probeta cilíndrica de hormigón después del final de la EEC, cuando habían pasado $5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. En la figura 4.5.11 se ha representado también, el perfil de la concentración inicial de cloruro para la probeta 4, el cual muestra una concentración prácticamente constante de 0.55%, decreciendo ligeramente en la zona cercana a la superficie, a profundidades menores de 10 mm.

Los perfiles de CCT y las distribuciones de porcentajes de cloruro extraído, después del tratamiento de la EEC, para las probetas 4 y 5 son muy similares, como se puede ver en las Figuras 4.5.11 y 4.5.12. Estas probetas cilíndricas fueron ensayadas con una malla de Ti-RuO_2 como ánodo en condiciones de inmersión en agua (probeta 4), y con una disposición anódica de sandwich (probeta 5). Las concentraciones de cloruro después de la EEC para ambas especies son de aproximadamente 0.1-0.2% a profundidades mayores de 20 mm, y entre 0.25 y 0.55% a profundidades menores de 10 mm. Esto conduce a unos porcentajes de extracción entre 40 y 80% para profundidades más altas de 15 mm, mientras que la extracción es muy baja en la región cercana a la superficie, a profundidades menores de 10 mm.

Una comparación similar entre los perfiles de concentración de cloruros y las distribuciones de porcentajes de extracción, después del tratamiento de la EEC, para las probetas 6 y 7 puede ser deducida de las Figuras 4.5.13 y 4.5.14. Estas probetas cilíndricas fueron ensayadas con fieltro de grafito como ánodo en condiciones de inmersión en agua (probeta 6), y con una disposición anódica de sándwich (probeta 7). En estos casos las concentraciones de cloruro después de la EEC son ligeramente más bajas para la probeta 6, en un rango entre 0.15% y 0.38% a profundidades hasta 30 mm desde la superficie, mientras que para la probeta 7, el rango está entre 0.18% y 0.52%. Esto conduce a unos porcentajes de extracción ligeramente más altos para la probeta 6 (entre 62% y 85% a profundidades de hasta 30 mm), en condiciones de inmersión, que en la probeta 7 (entre 48% y 82% hasta la profundidad de 30 mm), con una disposición anódica de sándwich, ver las Figuras 4.5.13 y 4.5.14. Las bajas eficiencias de extracción de cloruros obtenidas para las probetas 4 y 5 (Fig.4.5.11 y 4.5.12), en comparación con las de las probetas 6 y 7, especialmente cerca de la superficie del hormigón, pueden explicarse por la menor concentración inicial de Cl^- de las probetas 4 y 5 (0.5% relativo a la masa de cemento) comparada con la de las probetas 6 y 7 (1%), (ver sección 3.6.5). Algunos autores (*Morrison, 1976; Tritthart, 1998*) habían indicado anteriormente que la eficiencia de la extracción de cloruro depende en gran medida de la cantidad inicial de cloruro presente en el hormigón.

Comparando los resultados de las probetas cilíndricas con ambas disposiciones, inmersión en agua y rodeando la superficie del hormigón con un sistema anódico de sándwich, se observan rendimientos similares en la eficiencia en el proceso de la EEC. No obstante no se pueden comparar directamente con los resultados obtenidos con las columnas de hormigón, ya que las condiciones experimentales son diferentes: las dimensiones de las estructuras de hormigón, la disposición geométrica de los refuerzos dentro de las probetas de hormigón, las posiciones de los puntos de muestra en relación con el refuerzo, las diferentes profundidades a las que se obtuvieron las muestras, y la concentración inicial de cloruro en las probetas 4 y 5.

4.5.8. Discusión de los resultados

Los resultados descritos en las secciones precedentes muestran la comparación entre los dos tipos de disposiciones anódicas en la EEC estudiadas en este trabajo: la estructura y el ánodo sumergidas completamente en agua, y el ánodo embebido en un sistema de capas polimérico cuya forma se adapta la superficie del hormigón que va a ser tratado. Un punto de particular interés en esta investigación en estas experiencias es el contacto entre el sistema de sandwich anódico y la superficie del hormigón. Un contacto eléctrico defectuoso entre las capas poliméricas y el hormigón podría conducir a una falta de homogeneidad en la distribución del campo eléctrico y por tanto a un comportamiento diferente de la EEC si comparamos con el caso de inmersión en agua, donde la naturaleza de la interfase entre el electrolito (líquido) y el hormigón (sólido poroso) asegura un buen contacto eléctrico en toda la superficie del hormigón expuesta. Estas comparaciones se han hecho en base a medidas de reducción en la concentración de cloruro en el hormigón. La validación de estas comparaciones requiere que el resto de las variables, las cuales pueden influir en las medidas de la eficiencia del cloruro extraído deben ser constantes: debería usarse una misma composición del hormigón, con el mismo contenido inicial de cloruro y las mismas disposiciones geométricas del refuerzo. Otra precaución que debemos tener en cuenta es la posición de los puntos

donde obtenemos las muestras para determinar la concentración de cloruro que debería ser equivalente en relación a la disposición geométrica del ánodo y del cátodo, porque la velocidad local de extracción del cloruro depende de la densidad de corriente en esa región (*Morrison, 1976*), véase también los resultados presentados en la sección 4.1.

Los resultados experimentales obtenidos con las columnas de hormigón analizadas demuestran que la eficiencia local de extracción de cloruro puede ser bastante diferente para las dos disposiciones anódicas estudiadas. La comparación de las Figuras 4.5.1C, 4.5.2 y 4.5.3 muestra que mientras para la columna 1, analizada en condiciones de inmersión en agua, los porcentajes de extracción de cloruros están entre 60% y 75% a profundidades de hasta 70 mm; los experimentos de EEC llevados a cabo en las columnas 2 y 3, ensayadas con el sistema anódico de sandwich, demuestran que sólo se extraen cloruros a profundidades de hasta 50 mm desde la superficie. Los porcentajes de extracción de cloruros están en los rangos entre 0% y 40% para la columna 2, y entre 23% y 58% para la columna 3. Recordemos que las muestras utilizadas para la determinación de cloruros fueron extraídas del hormigón en puntos lo más alejados posible de las barras y de los estribos (equidistante entre las barras y los estribos más cercanos), ver la sección 3.4.1.5 de parte experimental. Los puntos de muestreo se seleccionaron en las zonas de campo eléctrico bajo, (alejadas de las armaduras), con la finalidad de facilitar la detección de bajos rendimientos en la extracción de cloruros (*Morrison, 1976*). Las diferencias observadas entre la eficiencia en la extracción de cloruro de la columna 1 y las columnas 2 y 3 pueden ser debidas a la menor efectividad del campo eléctrico o a la menor homogeneidad de la distribución de las líneas de corriente en el caso de las bayetas de polipropileno utilizadas en el sistema anódico. La diferente naturaleza de los ánodos usados para las columnas 2 y 3: una malla discontinua de alambre de Ti-RuO₂ para la columna 2 y fieltro de grafito continuo para la columna 3 deberían explicar, en principio, la diferente eficiencia de la EEC encontrada para estas columnas. Estas diferencias dadas también apoyan la hipótesis de que los bajos porcentajes de cloruro extraído encontrados para las columnas 2 y 3 son debidos a un defectuoso contacto eléctrico entre el sistema de sandwich anódico y el hormigón: el contacto eléctrico, que depende de unas cintas elásticas rodeando el sistema, es mejor cuando dentro se usa un sistema continuo de fieltro de grafito que cuando se usa una malla discontinua y rígida de alambre metálico.

Inversamente a las conclusiones que puedan derivarse de los resultados discutidos en el párrafo anterior, los resultados de los experimentos llevados a cabo con las probetas cilíndricas demuestran que la eficiencia de extracción de cloruros es prácticamente similar para los dos tipos de disposiciones anódicas objeto de estudio. En estos casos las probetas cilíndricas fueron ensayadas con las mismas disposiciones anódicas que las columnas grandes de hormigón. La presencia de un solo refuerzo de acero simplifica la geometría de campo eléctrico impuesto, el cual, en este caso tiene una distribución uniforme de las líneas de corriente, haciendo todas las posiciones de la superficie cilíndrica equivalentes bajo el punto de vista de la toma de muestras para el estudio de los porcentajes de extracción de cloruros. Además, en este caso se utilizaron bridas de plástico para mejorar el contacto entre la superficie del hormigón y el sistema anódico de bayetas, en lugar de las gomas elásticas usadas para las columnas 1 a 3. Las Figuras 4.5.11 y 4.5.12 muestran que los porcentajes de cloruro extraído para las probetas 4 y 5 son muy similares, a las profundidades entre 10 y 40mm de la superficie aproximadamente. Estas probetas fueron ensayadas con una malla de Ti-RuO₂ como ánodo, sumergida en agua (probeta 4) y con un sistema de sandwich como ánodo

(probeta 5). A una conclusión similar se llegó cuando se compararon las Figuras 4.5.11 y 4.5.12, que corresponden a probetas estudiadas con ánodos de fieltro de grafito: los porcentajes de cloruro extraídos para la probeta 6 (sumergida en agua) solo son ligeramente más altos que los correspondientes a la probeta 7 (sistema de sandwich como ánodo).

Los resultados y las consideraciones de las secciones anteriores permiten establecer que cuando se usa un sistema de sandwich como ánodo, adaptado a la superficie del hormigón, para aplicar la EEC a estructuras, debe ponerse especial cuidado en establecer un buen contacto entre las capas de polímero y la superficie del hormigón para evitar la falta de homogeneidad del campo eléctrico impuesto y bajas eficiencias de EEC, las cuales pueden aparecer principalmente en regiones de baja densidad de corriente eléctrica, como en regiones localizadas lejos de las barras de refuerzo. Si hay buen contacto eléctrico entre las capas de polímero y el hormigón es muy probable que la eficacia de la EEC pueda ser similar a la llevada a cabo con un electrolito líquido en contacto con la superficie del hormigón. En cualquier caso con el uso de fieltro de grafito como ánodo es más fácil conseguir un buen contacto eléctrico entre el sistema anódico y la superficie del hormigón que cuando se usa una rígida malla metálica de alambre. Estos resultados no son extrapolables directamente a todos los sistemas patentados comercialmente bajo el concepto de sistemas anódicos integrados en capas (*Bennett, 1994*), puesto que el montaje de este trabajo, consistiendo en dos capas de bayetas de polipropileno embebiendo al ánodo, puede considerarse solo como el más simple de los sistemas de ánodos integrados. Es siempre recomendable seguir cuidadosamente las instrucciones y recomendaciones de los inventores de los sistemas de EEC para asegurar un buen contacto eléctrico entre las disposiciones anódicas y la superficie del hormigón y con ello evitar bajas eficiencias en la EEC. Finalmente se debe indicar que los resultados obtenidos en este trabajo no tienen relación con otros procedimientos patentados de EEC basados en electrolitos sólidos aplicados como superficies adherentes a la superficie del hormigón.

4.5.9. Curvas de tensión-deformación de un acero sometido a EEC para evaluar el riesgo por fragilización por hidrógeno

Debido a la polarización negativa en el acero, se produce la formación de átomos de hidrógeno en su superficie. Estos se difunden hacia el interior, uniéndose para formar hidrógeno H_2 gas en las imperfecciones y huecos característicos de la red tridimensional de átomos de hierro. La acumulación de hidrógeno conlleva un efecto negativo debido a la presión ejercida en las paredes por el mismo. Bennett y col. estudiaron si la evolución de hidrógeno resulta peligrosa para el refuerzo, en las condiciones en que habitualmente se desarrolla la EEC (*Bennett, 1993*). Los autores concluyen que con las densidades de corriente habitualmente usadas no existe un impacto adverso sobre el acero.

El ensayo que suministra mayor información relacionada con la posible fragilización por hidrógeno es el ensayo de tracción o curva de tensión-deformación. Los parámetros que nos pueden resultar útiles para evaluar la posible fragilización, son el alargamiento bajo carga máxima (ϵ_{max}) y la relación f_s/f_y (siendo f_s la carga unitaria de rotura y f_y límite elástico) que dan una orientación sobre la ductilidad del acero y permiten estimar el riesgo de rotura frágil.

El ensayo de tracción en barras de acero corrugado $\Phi 8$ B 400 S, según norma UNE 36-068-94, se realizó en la presa multiensayos ME-420/20 +ICA 1065

Se realizaron ensayos de tracción con barras corrugadas de 8 mm de acero B 400 S. Las barras se dividieron en dos trozos. Unas se utilizaron como muestras patrón y otras fueron embebidas en las probetas, denominadas como 6, 7, y 8 en el presente trabajo, y después de aplicarles la técnica de EEC, se ensayaron en las mismas condiciones que las anteriores.

En la figura 4.5.15 se muestran las curvas de tensión-deformación de los aceros

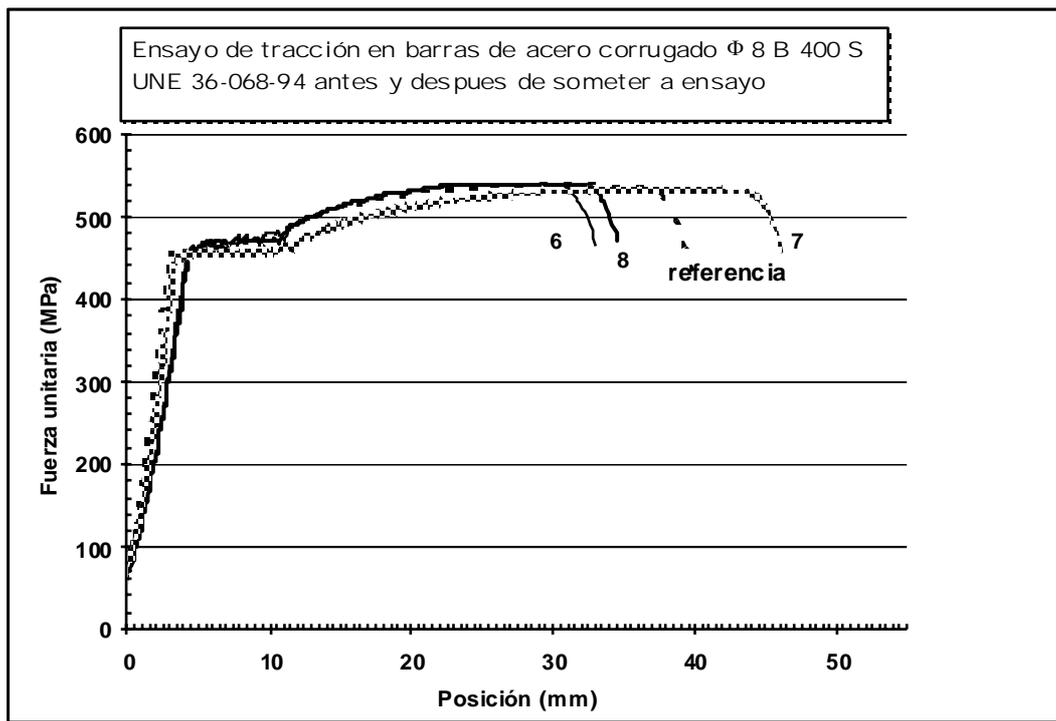


Figura 4.5.15. Diagramas Fuerza unitaria-Posición de barras de acero corrugado Φ 8 B 400 S antes y después de aplicar la técnica de EEC, en la referencia y los aceros de las probetas 6, 7 y 8.

La curva referencia corresponde a una muestra sin tratamiento que nos sirvió de patrón. Las curvas 6, 7 y 8 corresponden a barras que fueron embebidas en las probetas correspondientes a esa nomenclatura y que siguieron el tratamiento de EEC descrito anteriormente. Según se observa en la figura, podemos obtener las siguientes conclusiones:

- El límite elástico (comprendido entre 470-490 MPa es muy semejante para todas ellas.
- La fuerza unitaria máxima también es muy semejante
- La diferencia en el alargamiento en rotura puede ser atribuido (25-25.5% después del ensayo) a la dispersión del propio material

De todo ello se concluye que la EEC, aplicada en las condiciones experimentales del presente trabajo no ha tenido influencias significativas en las características mecánicas del acero de refuerzo, ver Figura 4.5.16



Figura 4.5.16. Barra de acero corrugado Φ 8 B 400 S después de aplicar la técnica de EEC

4.6. ESTUDIO 6: Influencia de la carbonatación en la eficiencia de la EEC

4.6.1. Perfiles de la concentración de cloruros para la probeta 8 carbonatada

La figura 4.7.14 muestra el perfil de CCT y la distribución de los porcentajes de cloruro extraído, después de terminar el tratamiento de EEC, para la probeta 8, la cual fue sometida a un proceso previo de carbonatación y después a EEC con un ánodo de fieltro de grafito y sumergida en agua. Se obtuvo un perfil de concentración casi constante de aproximadamente 0.15%, al final del tratamiento de EEC y la eficiencia de cloruro extraído también prácticamente constante fue de aproximadamente el 85%. Este porcentaje de extracción es el más alto de los encontrados en este estudio, mostrando en este caso que la carbonatación del hormigón contaminado con cloruro seguido de un tratamiento de EEC da lugar a una extracción más alta de cloruro, especialmente cerca de la superficie de la probeta de hormigón. Estos resultados deben compararse con los obtenidos para la probeta 6, que fue sometida al mismo tratamiento de EEC pero sin haber sido carbonatada previamente, véase Fig. 4.5.13 en la sección 4.5.

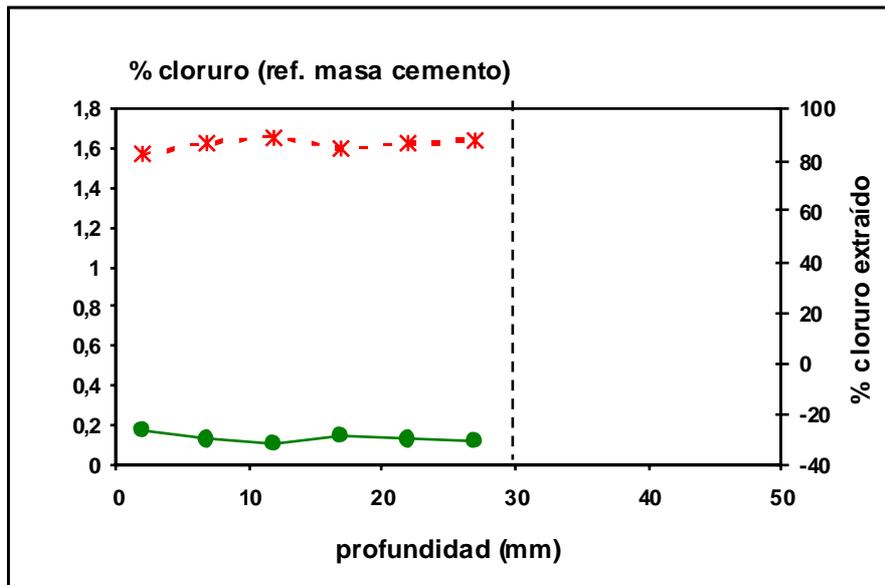


Figura 4.7.14: Perfiles de concentración de cloruros (●) y porcentajes de cloruro extraído (*) después del fin de la EEC ($5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta cilíndrica 8

4.6.2. Análisis de porosimetría de mercurio para probetas carbonatadas y sin carbonatar sometidas a EEC

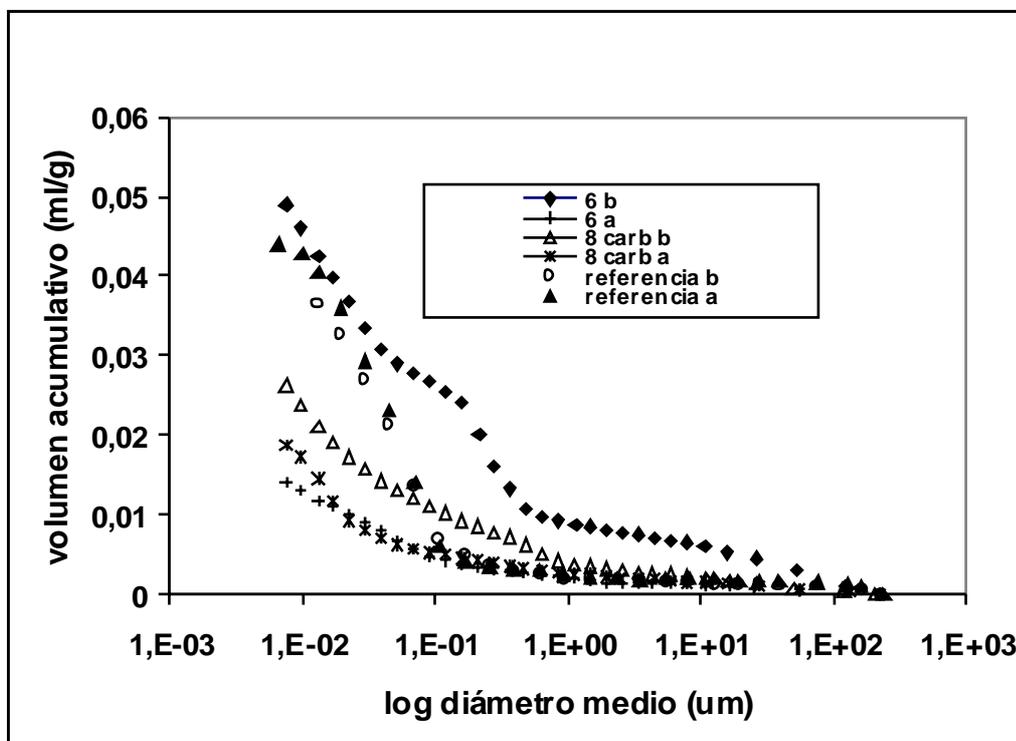


Figura 4.7.15. Distribución de tamaño de poros de muestras de hormigón extraídas de probetas cilíndricas sometidas a EEC: probeta 6, probeta 8 (carbonatada) y referencia (no sometida a tratamiento). a: muestra tomada cerca del cátodo (acero). b: muestra tomada cerca de la superficie.

Se extrajeron algunas muestras de probetas cilíndricas tratadas con EEC para obtener sus distribuciones del tamaño de poros por porosimetría de intrusión de mercurio (MIP). La figura 4.7.15 muestra curvas de volumen acumulativo de poros para muestras tomadas de las probetas 6 y 8, sometidas a EEC con fieltro de grafito en condiciones de inmersión en agua, con la única diferencia que la probeta 8 fue carbonatada antes de la EEC, junto con muestras de una probeta de referencia (no tratada con EEC). Para cada probeta se obtuvieron dos muestras, una cerca del cátodo (barra de acero) y otra de una zona cerca de la superficie del hormigón. Es apreciable en la figura 4.7.15 que las curvas de referencia son prácticamente idénticas, pero después de someter la probeta 6 a EEC. Se observa una disminución de la porosidad con respecto a la muestra de referencia en la zona cercana al cátodo (muestra 6a), debido principalmente a una menor incidencia de poros con diámetro menor de $0.1 \mu\text{m}$. La curva 6b, correspondiente a la zona cerca de la superficie, muestra que después de la EEC hay una redistribución de diámetros de poros comparado con la muestra de referencia: el número de poros con diámetros más altos que $0.1 \mu\text{m}$ crece significativamente y la porosidad total es ligeramente más alta que la de las muestras de referencia. Las muestras carbonatadas previamente, muestran menor porosidad que la referencia, pero con diferencias entre las zonas cerca del cátodo y cerca de la superficie. La muestra 8a, tomada cerca del cátodo muestra una curva de volumen acumulativo de poros similar a la de la muestra 6a, tomada también cerca del cátodo sin carbonatación. La muestra 8b, tomada cerca de la superficie muestra una porosidad total más alta que la muestra 8a, debido también a una alta incidencia de poros mayores que $0.1 \mu\text{m}$.

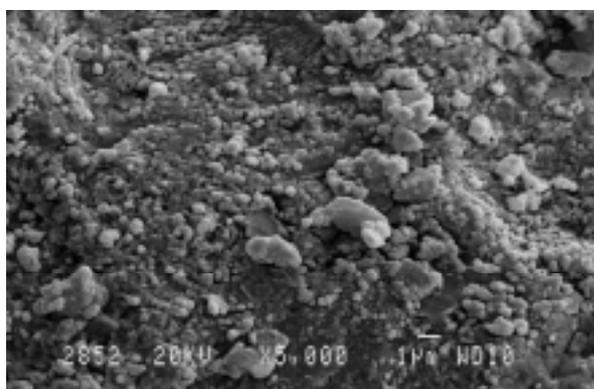
Numerosos autores han estudiado el efecto de la migración forzada de los iones cloruro por campos eléctricos en las propiedades de la microestructura del material sólido (*Broomfield, 1994; Ihekwaba, 1996; Bertolini, 1996; Marcotte, 1999; Castellote**, 1999; Siegwart, 2003*). En este estudio, y solo como medidas auxiliares, se llevaron a cabo análisis de porosimetría de mercurio para muestras obtenidas de probetas de hormigón sometidas a EEC, (figura 4.7.15). El principal hecho destacable de la figura 4.7.15 es, que después de la EEC la red de poros de la pasta de cemento es diferente para regiones cerca del cátodo y cerca de la superficie del hormigón y el ánodo. Las muestras tomadas cerca de la superficie del hormigón tratado muestran porosidades mayores, con alta incidencia de poros mayores que $0.1 \mu\text{m}$, que aquellas tomadas cerca del cátodo. Estas diferencias son más notables para las muestras no carbonatadas, que para las que previamente se carbonataron. Estas observaciones pueden ser consideradas de acuerdo con lo encontrado por Castellote y col. (*Castellote**, 1999*), quienes obtuvieron también un aumento de la porosidad de la pasta de cemento en una región cerca del ánodo después de una prueba de migración electroquímica de Cl^- , usando MIP. Este efecto fue explicado en términos de reacciones químicas inducidas por el decrecimiento del pH debido a las reacciones electroquímicas en el ánodo (*Castellote, 1999***). Siegwart y col. encontraron, analizando imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM), que las muestras de hormigón tratadas con EEC muestran un mayor número de poros pero de tamaño más pequeño que el correspondiente a las muestras de referencia. Marcotte y col. (*Marcotte, 1999*) analizaron por MIP muestras de mortero de cemento Portland sometidas a EEC, y encontraron que la porosidad de secciones interiores (cerca del cátodo) aumentó con el tratamiento de extracción, mientras que se observó un decrecimiento del volumen de poros grandes en las secciones más exteriores. El desacuerdo entre lo observado en la ref. (*Marcotte, 1999*) y los resultados descritos aquí puede explicarse, en principio, por

una diferencia importante en el procedimiento experimental: por ejemplo, Marcotte y col. utilizaron un electrolito diferente (disolución 0.1M de Na_3BO_3), y mantuvieron las muestras tratadas por EEC sumergidas durante 31 días en una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ antes de efectuar los estudios microestructurales.

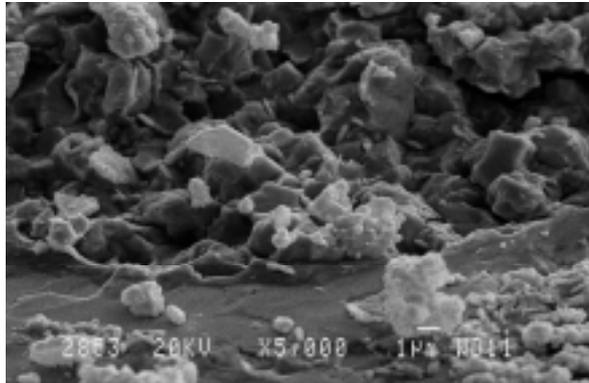
La influencia de la EEC y de otros tratamientos electroquímicos que conducen a la migración de iones sobre las propiedades del hormigón, necesita más estudio, pudiendo encontrarse diferencias en los resultados en función de las condiciones experimentales y de las técnicas usadas para estudiar la microestructura de las fases sólidas del hormigón

4.6.3. Microscopía electrónica para probetas carbonatadas y sin carbonatar sometidas a EEC

Las Figuras 4.7.16 I y II muestran imágenes realizadas por SEM, de las probetas 6 y 8 (con ánodos de fieltro de grafito y en condiciones de inmersión en agua) de muestras tomadas cerca del cátodo (6a y 8a) y cerca de la superficie (6b y 8b). Se observa que las muestras tomadas cerca de la superficie presentan porosidades mayores que las tomadas cerca del cátodo. Estas diferencias son menos patentes en la probeta carbonatada, como habíamos comentado en el apartado anterior.

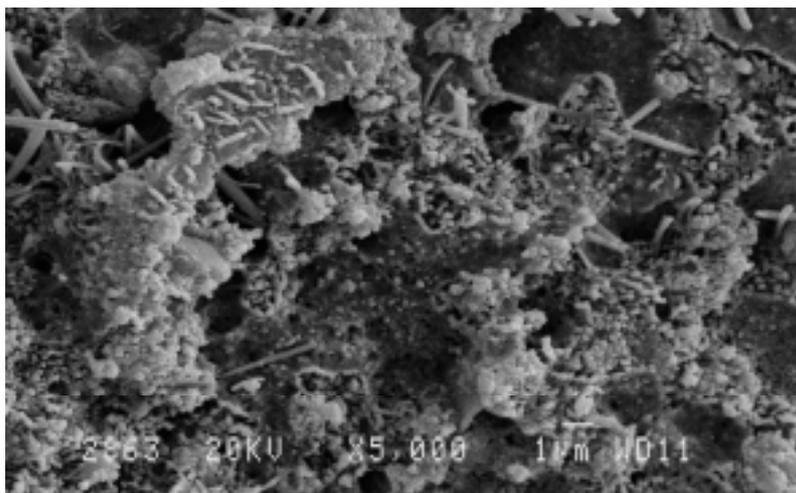


6a

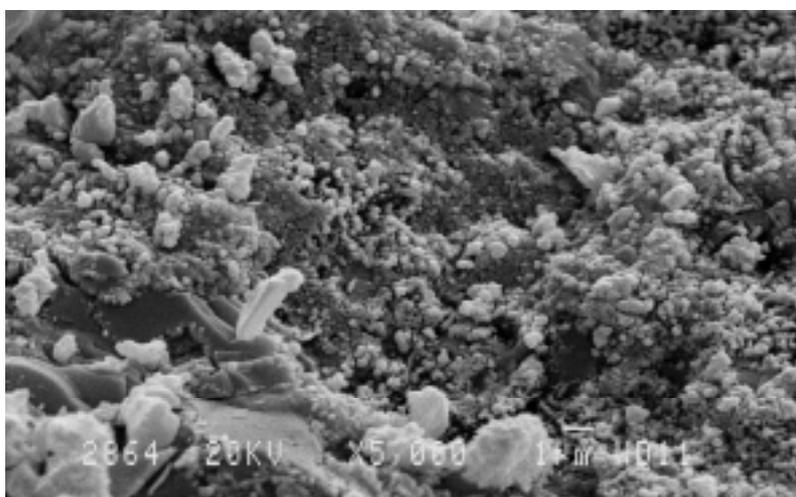


6b

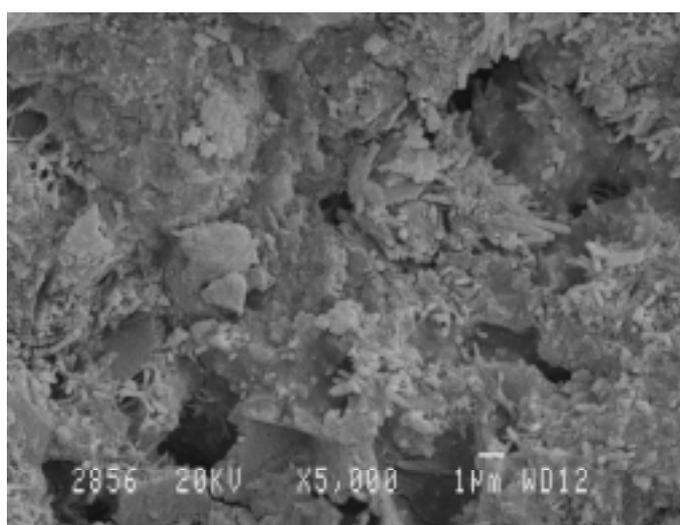
Figura 4.7.16 Imágenes realizadas por SEM, de las probetas 6a y 6b.



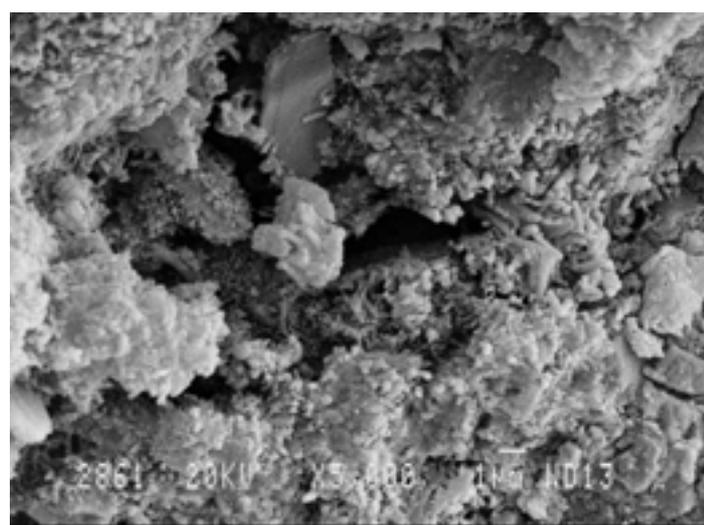
referencia



referencia



8 carb. a



8 carb. b

Figura 4.7.16 II. Imágenes realizadas por SEM, de las probetas referencia y 8.

4.6.4. Influencia de la carbonatación sobre la eficiencia de la EEC

La comparación de la medida de la eficiencia de la EEC expresada como % Cl⁻ extraído, para las probetas 6 y 8, ver Fig. 4.5.13 y 4.7.14, respectivamente, indica que en el caso de la carbonatación del hormigón contaminado con cloruro antes de EEC (probeta 8), se extrae más cloruro, especialmente cerca de la superficie de la probeta de hormigón. Este resultado es en principio contrario al encontrado por Ihekwa y col. (*Ihekwa, 1996*) quienes hallaron una ineficiencia en la extracción de cloruro cuando aplicaron la técnica de EEC a bloques de hormigón que habían sido previamente carbonatados. Sin embargo, los resultados de los autores antes mencionados (*Ihekwa, 1996*) no pueden ser comparados con los expuestos aquí, porque las condiciones experimentales son diferentes: Ihekwa y col. aplicaron una densidad de corriente más baja 1 A/m^2 , usaron un electrolito diferente (una disolución $0.1 \text{ M Na}_3\text{BO}_3$), y finalmente, el hormigón fue carbonatado primero y después sometido al ingreso de cloruros sumergiéndolo en una disolución saturada de NaCl. Esta forma de trabajar condujo a un menor grado de contaminación por cloruros de los bloques carbonatados, en comparación con los bloques de referencia no carbonatados. En este trabajo todas las probetas de hormigón a ensayar y comparar tenían la misma concentración inicial de cloruro en la mezcla. Es difícil pronosticar el efecto de la carbonatación en la eficiencia del tratamiento de la EEC: la carbonatación conduce a una disminución de la porosidad de la pasta de cemento Portland (*Ngala, 1997*) y aumenta la resistividad eléctrica del hormigón (*Ihekwa, 1996*), surgiendo la necesidad de aplicar un campo eléctrico más intenso para la EEC. Por otra parte la carbonatación del hormigón reduce drásticamente la capacidad de combinación de los iones cloruro como compuestos químicamente estables (*Suryavanshi, 1996*); y la velocidad de difusión de los iones cloruro a través de pasta de cemento carbonatado es mayor en comparación con una referencia de pasta de cemento no carbonatado (*Ngala, 1997*). Estos dos últimos hechos indican un movimiento más fácil de los iones Cl⁻ a través del hormigón carbonatado, aunque la presencia de un campo eléctrico podría eventualmente inducir diferentes propiedades en el transporte. Son necesarias más investigaciones para ver la influencia de la carbonatación en la eficiencia de la EEC, la cual puede variar según las condiciones experimentales.

4.7. ESTUDIO 7: Influencia del proceso de extracción electroquímica de cloruros sobre la capacidad de combinación de cloruros para distintos morteros de cemento

Se prepararon dos tipos diferentes de probetas. Un tipo fue usado para estudiar la capacidad de combinación de los cloruros en los morteros. Otro fue usado para aplicar la EEC. La notación utilizada en cada una de ellas hace referencia al tipo de cemento utilizado en su fabricación. En el apartado 3.1.2.1, se describen cada uno de ellos.

4.7.1. Notación utilizada para las probetas según el tipo de cemento utilizado en su fabricación

- **Probeta R:** Cemento Portland
- **Probeta SR:** Cemento Portland Resistente a Sulfatos
- **Probeta C:** Cemento con Cenizas Volantes
- **Probeta E:** Cemento con Escorias Siderúrgicas
- **Probeta H:** Cemento Portland, con Humo de Sílice
- **Probeta F:** Cemento Portland, con Fibra de Carbono
- **Probeta A:** Cemento de Aluminato de Calcio

En este apartado se muestran a continuación los perfiles de concentración de cloruros en las probetas en las que se aplicó la técnica de EEC. Para el tratamiento de EEC, se utilizaron dos probetas cilíndricas de 4 cm de altura y 10 cm de diámetro por cada tipo de cemento. La densidad de corriente fue de 5 A/m^2 . La carga pasada por unidad de superficie para una de las probetas fue de $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$ y para la otra de $4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. La experiencia fue realizada galvanostáticamente (a intensidad de corriente constante). El voltaje aumentó con el tiempo. El electrolito exterior fue agua destilada, el ánodo una malla de Ti-RuO_2 y el cátodo un disco de acero de 10 cm de diámetro y 1.5 mm de espesor, véase apartado 3.6.7.

4.7.2. Perfiles de concentración de cloruros

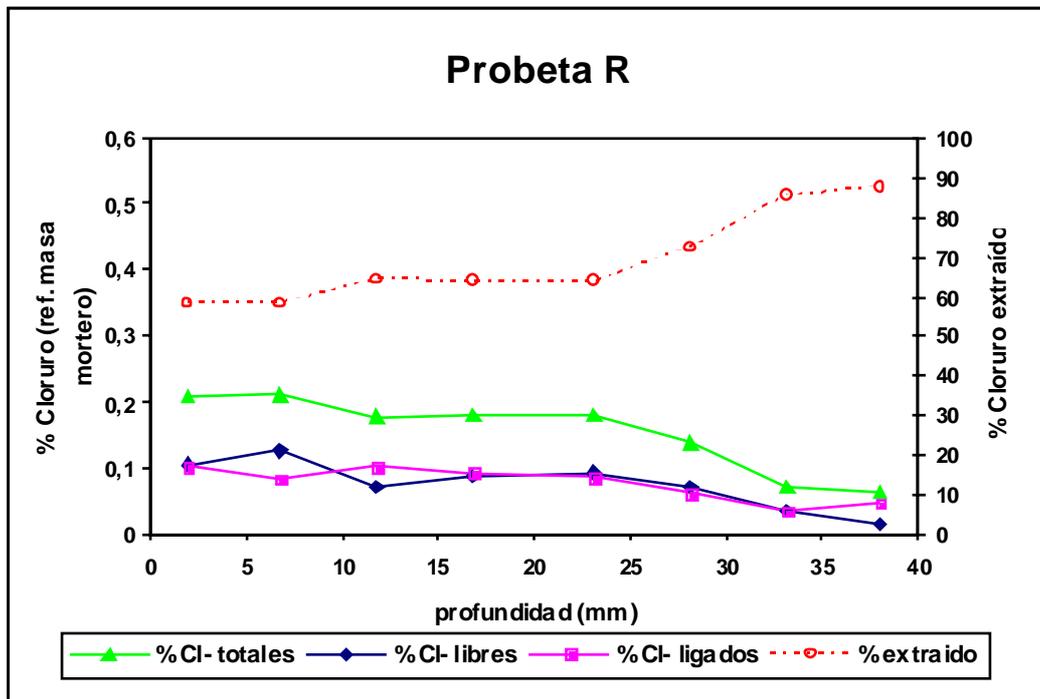


Figura 4.7.1 Perfiles de concentración de cloruros libres(\blacklozenge), cloruros ligados(\blacksquare), cloruros totales(\blacktriangle) y porcentajes de cloruro extraído (\circ), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta R.

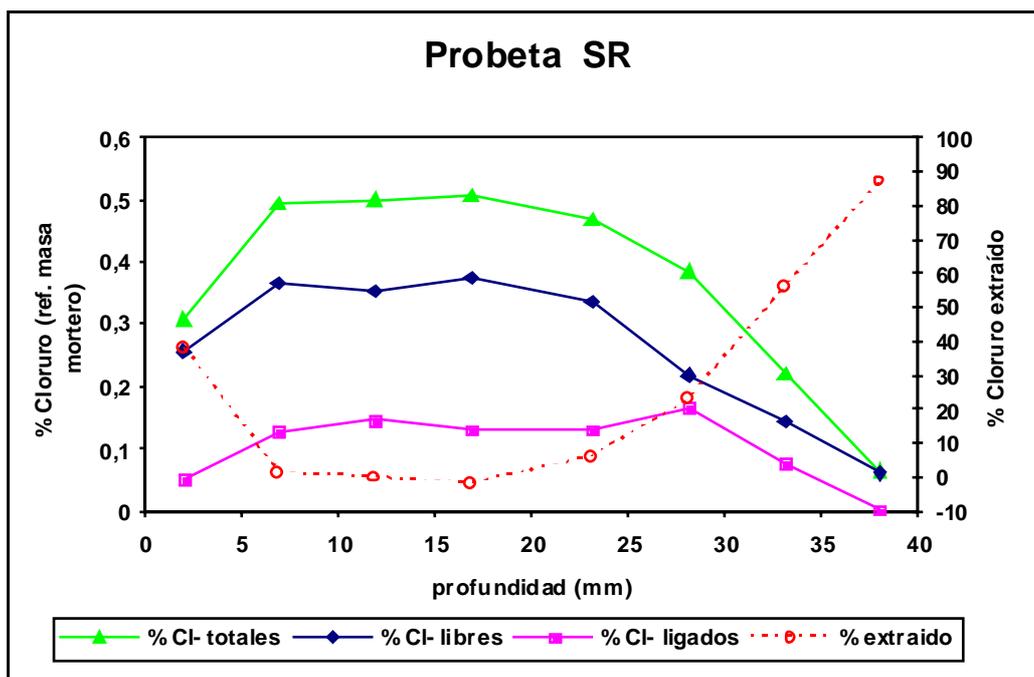


Figura 4.7.2 Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta SR.

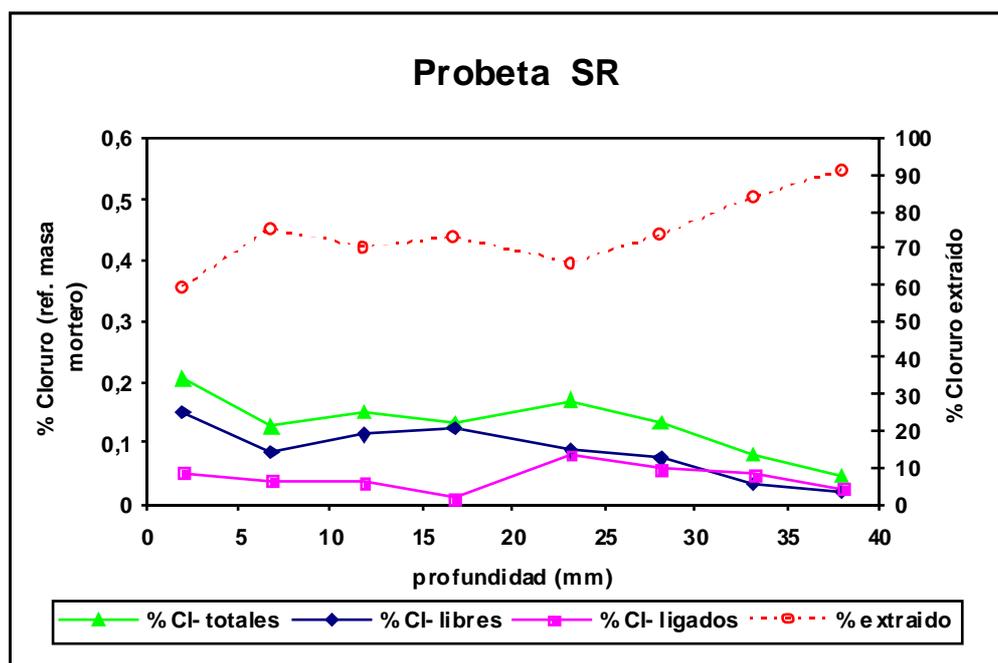


Figura 4.7.3 Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta SR.

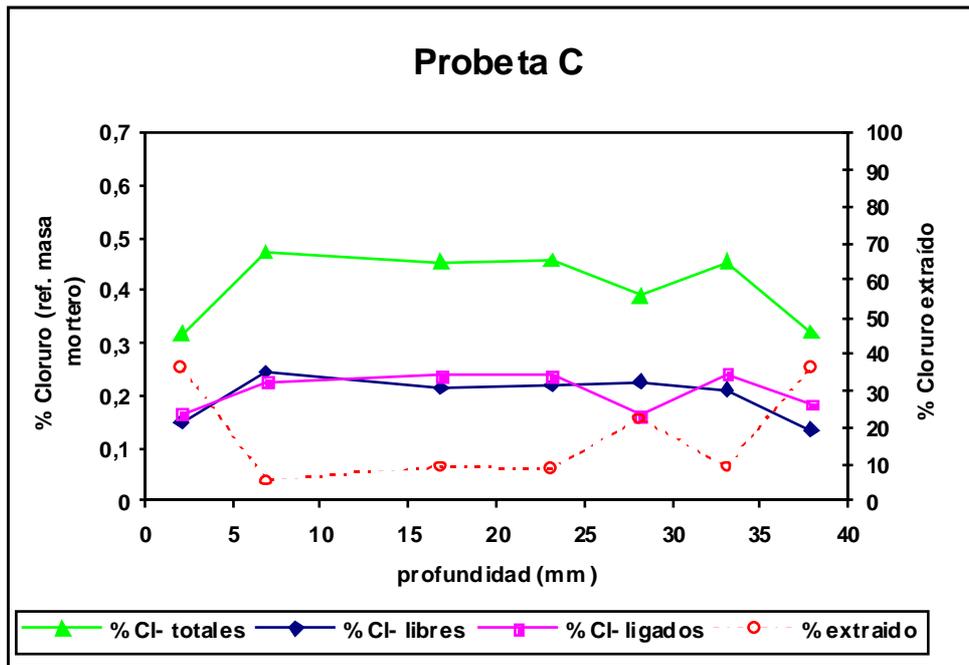


Figura 4.7.4. Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($1 \cdot 10^6$ C/m²) para la probeta C.

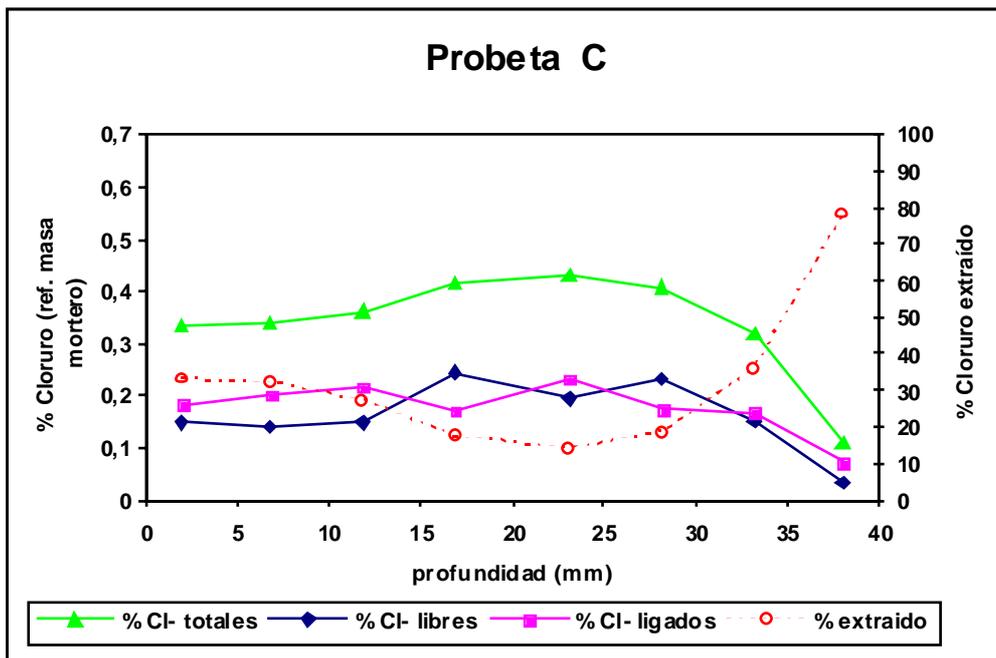


Figura 4.7.5. Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6$ C/m²) para la probeta C.

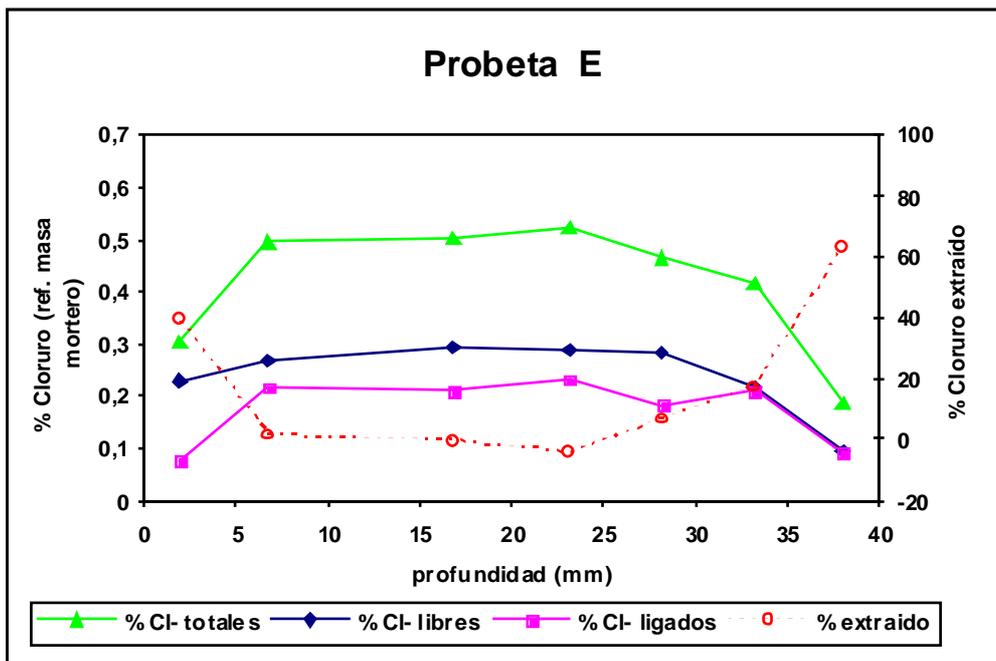


Figura 4.7.6 Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta E.

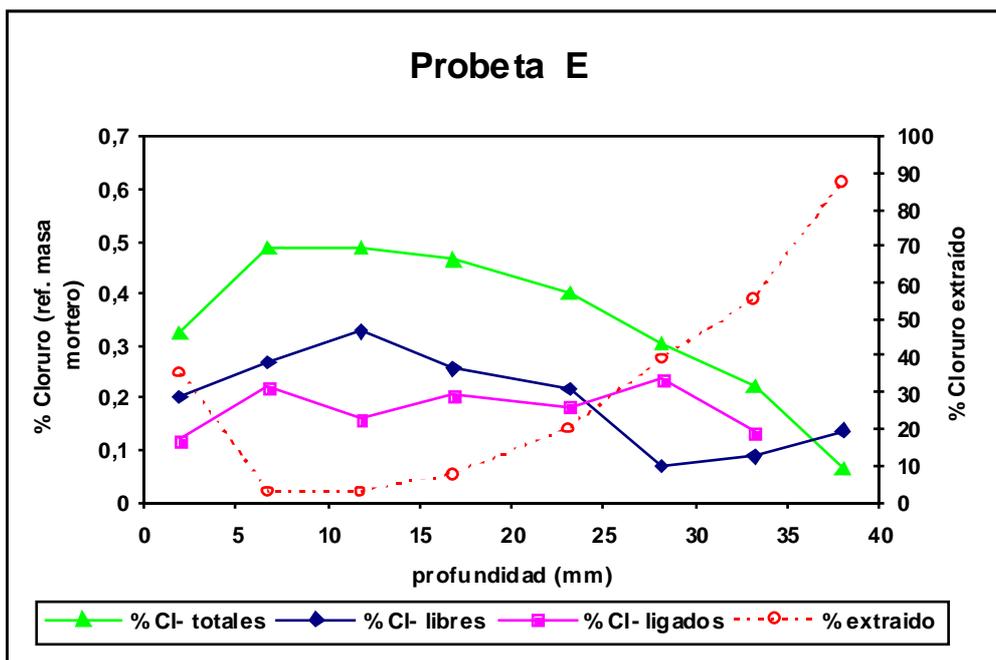


Figura 4.7.7 Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta E.

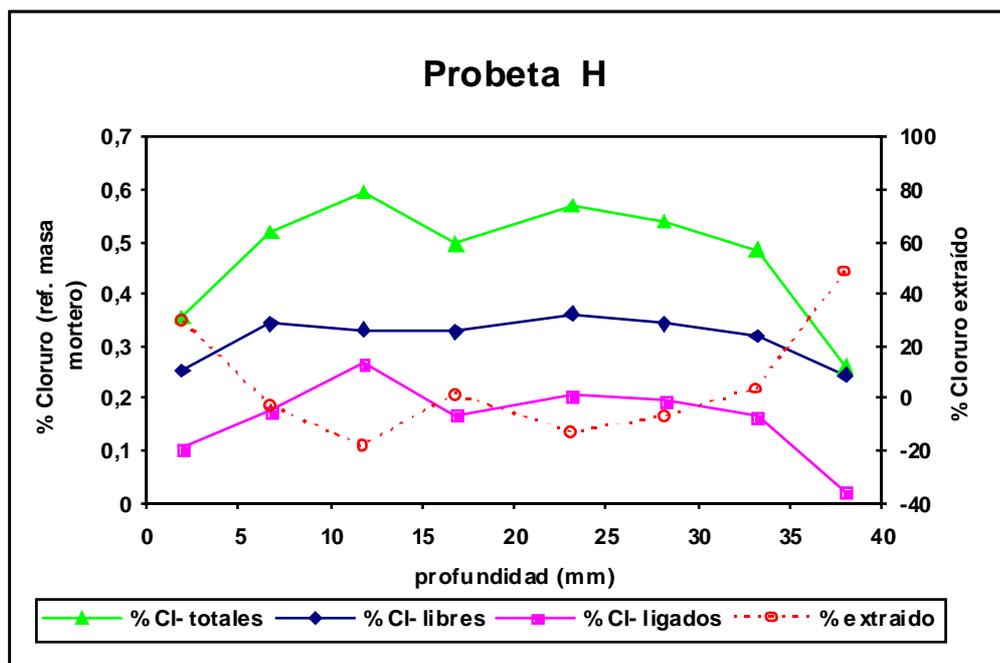


Figura 4.7.8 Perfiles de concentración de cloruros libres(◆), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta H.

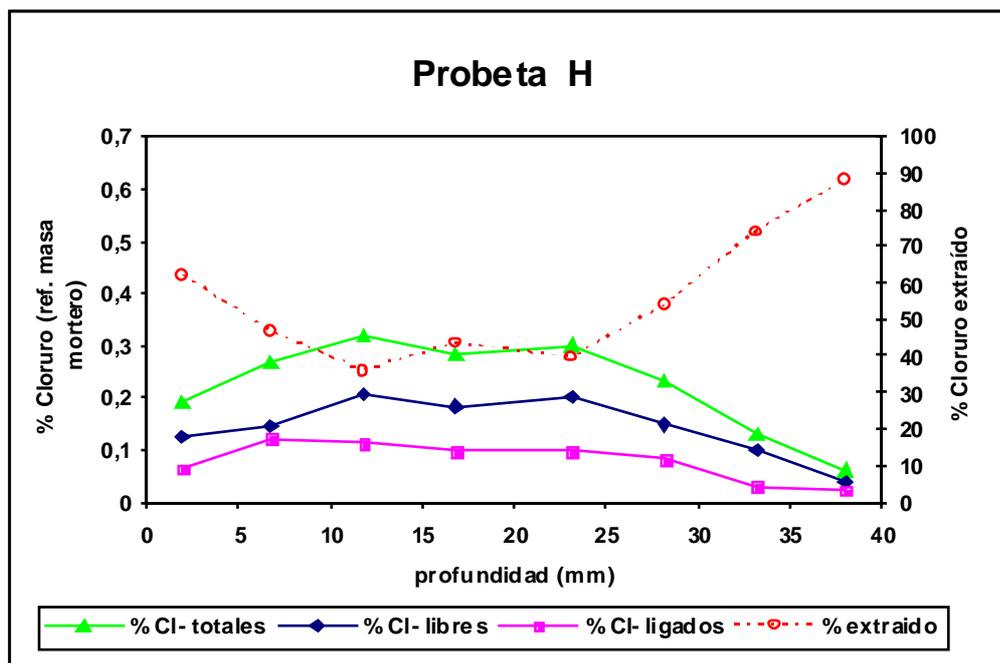


Figura 4.7.9 Perfiles de concentración de cloruros libres(◆), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta H.

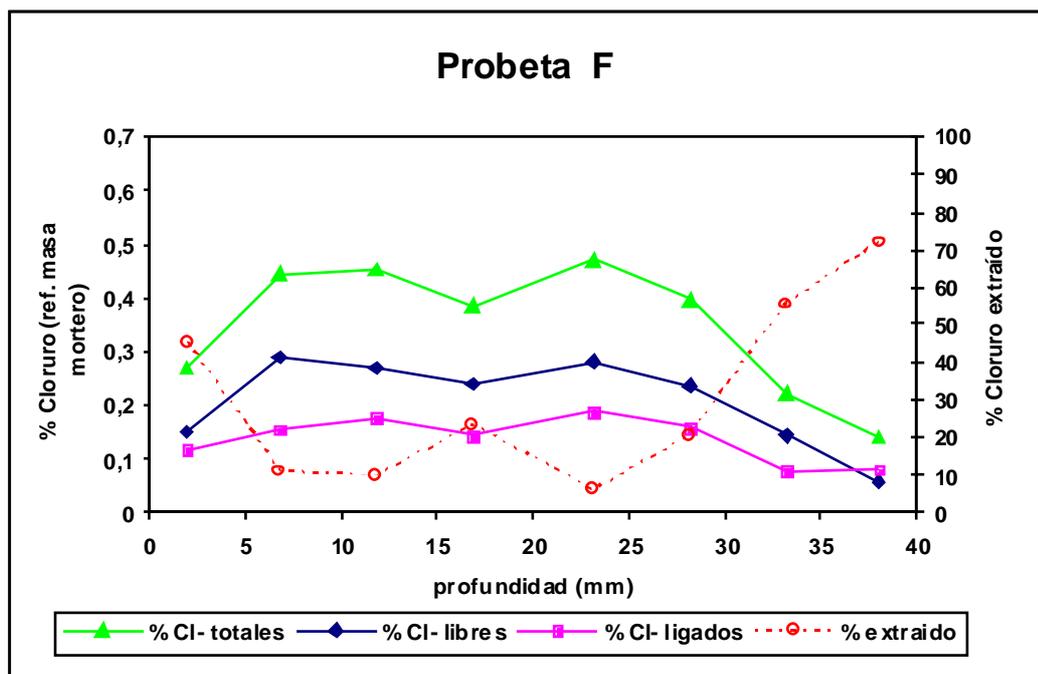


Figura 4.7.10 Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta F.

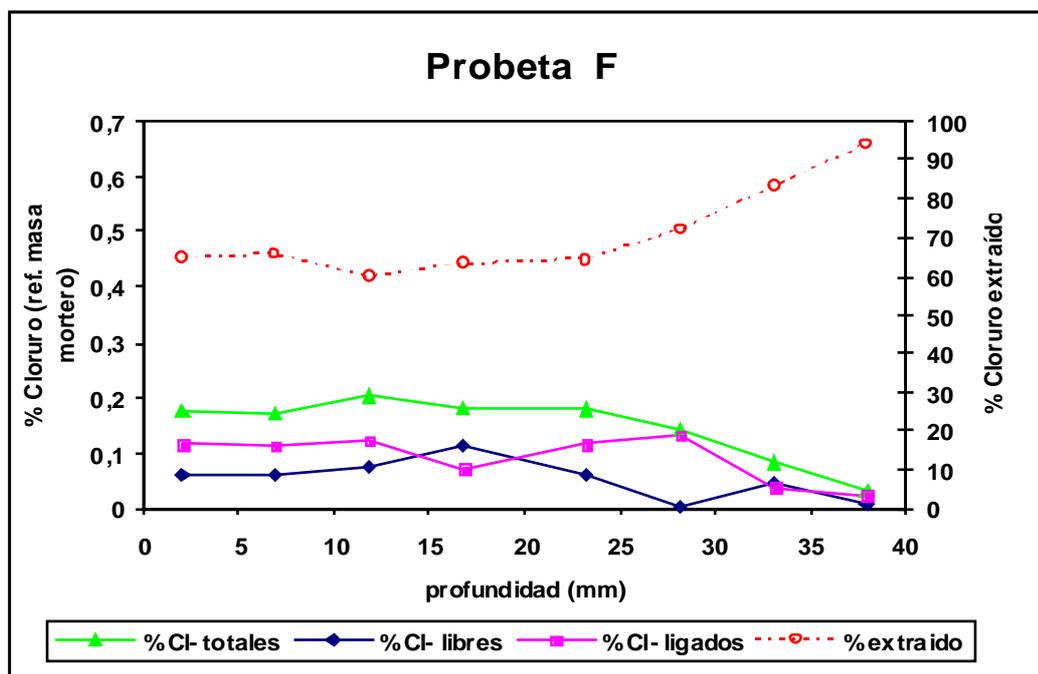


Figura 4.7.11 Perfiles de concentración de cloruros libres(♦), cloruros ligados(■), cloruros totales(▲) y porcentajes de cloruro extraído (○), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta F.

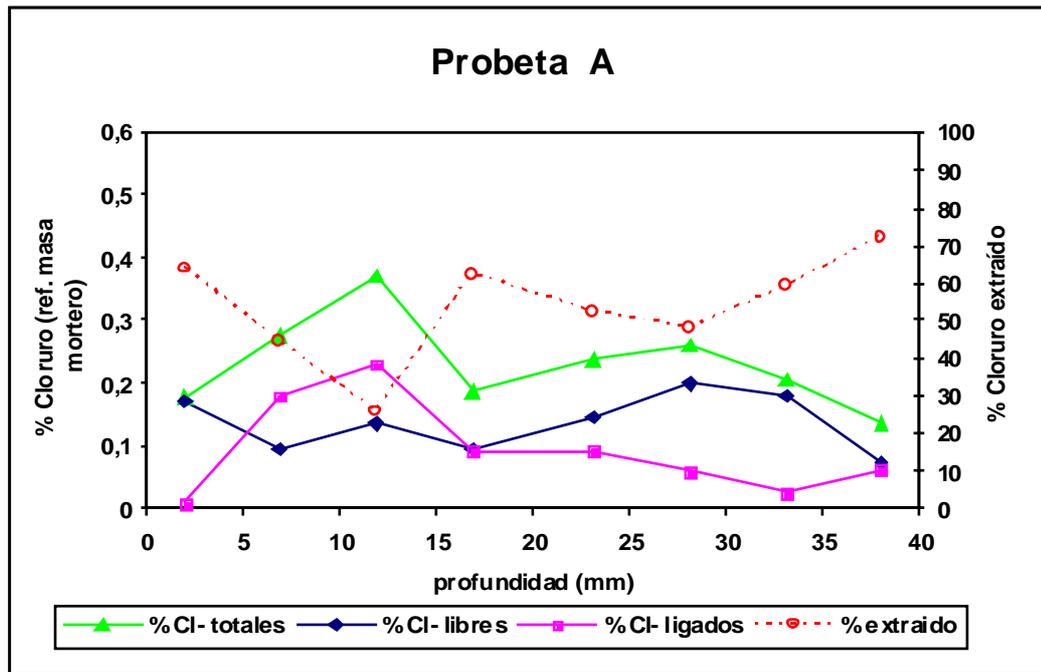


Figura 4.7.12 Perfiles de concentración de cloruros libres(\blacklozenge), cloruros ligados(\blacksquare), cloruros totales(\blacktriangle) y porcentajes de cloruro extraído (\circ), después del fin de la EEC ($1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta A.

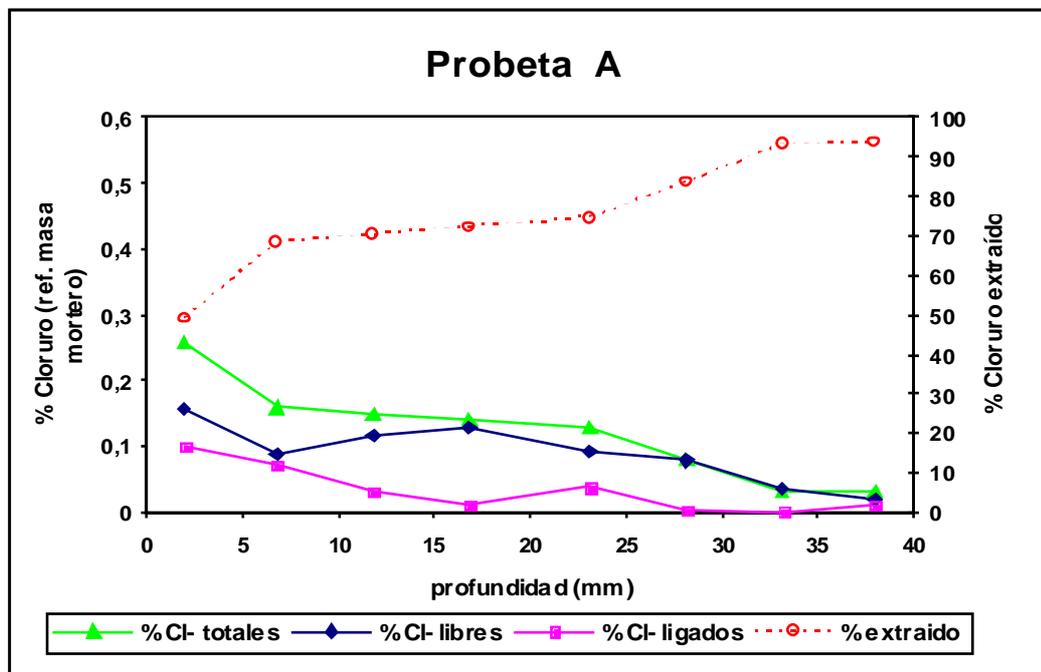


Figura 4.7.13 Perfiles de concentración de cloruros libres(\blacklozenge), cloruros ligados(\blacksquare), cloruros totales(\blacktriangle) y porcentajes de cloruro extraído (\circ), después del fin de la EEC ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$) para la probeta A.

Resultados obtenidos para las probetas de mortero sometidas a EEC

El tratamiento de EEC se llevó a cabo en dos probetas, para cada tipo de mortero fabricado con los distintos tipos de cemento. En una de ellas, se pasó una carga de $1 \cdot 10^6$ C/m² y en la otra de $4 \cdot 10^6$ C/m². En la probeta R, sólo se llevó a cabo el tratamiento de EEC, pasando una carga de $4 \cdot 10^6$ C/m².

En todas ellas se determinó el contenido de cloruros libres y de cloruros totales. El contenido de cloruros ligados se obtuvo por diferencia entre ellos. El contenido inicial de cloruro fue para todas las probetas del 0.5% referido a la masa de mortero.

Las figuras 4.7.1 y 4.7.3 muestran los perfiles de las concentraciones de cloruros libres, ligados y totales para las probetas R y SR, al final de la EEC, cuando ha pasado una carga de $4 \cdot 10^6$ C/m². Los resultados obtenidos son muy similares, siendo la eficiencia de extracción, en ambos casos, muy elevada cerca del cátodo, entre 35-40 mm. El porcentaje de extracción, como muestran las figuras, es aproximadamente del 90% en esa zona.

La figura 4.7.2 muestra los perfiles de concentración de cloruros libres, ligados y totales para la probeta SR, cuando la carga pasada fue de $1 \cdot 10^6$ C/m². Las concentraciones de cloruros libres se mantienen alrededor del 0.35% hasta una profundidad de 25 mm. Es notable el descenso de la concentración en las profundidades comprendidas entre 25-40 mm, siendo el porcentaje de extracción en este punto cerca del 90%.

Los resultados para las probetas C, E, H, F y A se muestran en las figuras 4.7.4 a 4.7.13 respectivamente. En todas las que la carga pasada fue de $4 \cdot 10^6$ C/m², se puede observar una notable eficiencia de la EEC, a profundidades de 35-40 mm, como en los casos de las probetas anteriores.

La probeta E, Fig. 4.7.7, al final del tratamiento, es la que presenta mayor concentración de cloruros libres desde 0-30 mm, y una eficiencia más baja en este rango de profundidades. Un comportamiento similar lo presenta la probeta C, Fig.4.7.5, aunque la eficiencia es un poco mayor.

Las probetas H y F, Fig. 4.7.9 y 4.7.11 respectivamente, presentan concentraciones mayores de cloruros ligados, entre 0-30 mm, especialmente la probeta H, respecto a la probeta R. La eficiencia de la EEC disminuye en este rango de profundidades, en la probeta H. En la probeta F, los porcentajes de extracción son muy similares a los de las probetas R y SR.

Determinación del número de transporte de Cl^- para las probetas de mortero

El n° de transporte depende de la concentración y es un importante parámetro electroquímico, que representa el cociente entre la corriente transportada por el cloruro y la total

$$t_{\text{Cl}^-} = \frac{Q_{\text{Cl}^-}}{Q_{\text{total}}} = \frac{(m_i - m_f) \cdot 96485}{35.453 \cdot Q_{\text{total}}} \quad (4.1)$$

Probeta	t ($1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)	t ($4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)
SR	0.30041	0.21123
A	0.63690	0.22413
C	0.13442	0.08995
E	0.30723	0.09054
H	0.05218	0.15260
F	0.32405	0.19358

Tabla 4.2 Número de transporte para diferentes probetas de mortero

En la tabla 4.2 se ha calculado t_{Cl^-} para las probetas de mortero indicadas. La primera columna indica los cálculos realizados cuando la densidad de carga pasada fue de $1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, los valores están comprendidos entre 0.3 y 0.4. Se observa una disminución del número de transporte, cuando la densidad de carga pasada fue de $4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, con valores entre 0.1 y 0.2. Esta disminución está de acuerdo con la encontrada por otros autores (*Andrade**, 1998). Estos autores atribuyen la disminución de la eficiencia detectada durante el tratamiento de la EEC a dos razones: la disminución en la concentración de cloruro a medida que transcurre el tratamiento y la generación de OH^- , los cuales conducen preferentemente la corriente.

El valor observado para la probeta H, que resulta una excepción en su comportamiento, es debido, probablemente, a un error en los cálculos realizados durante la experiencia.

4.7.3. Isotermas para las probetas de mortero con y sin tratamiento de EEC

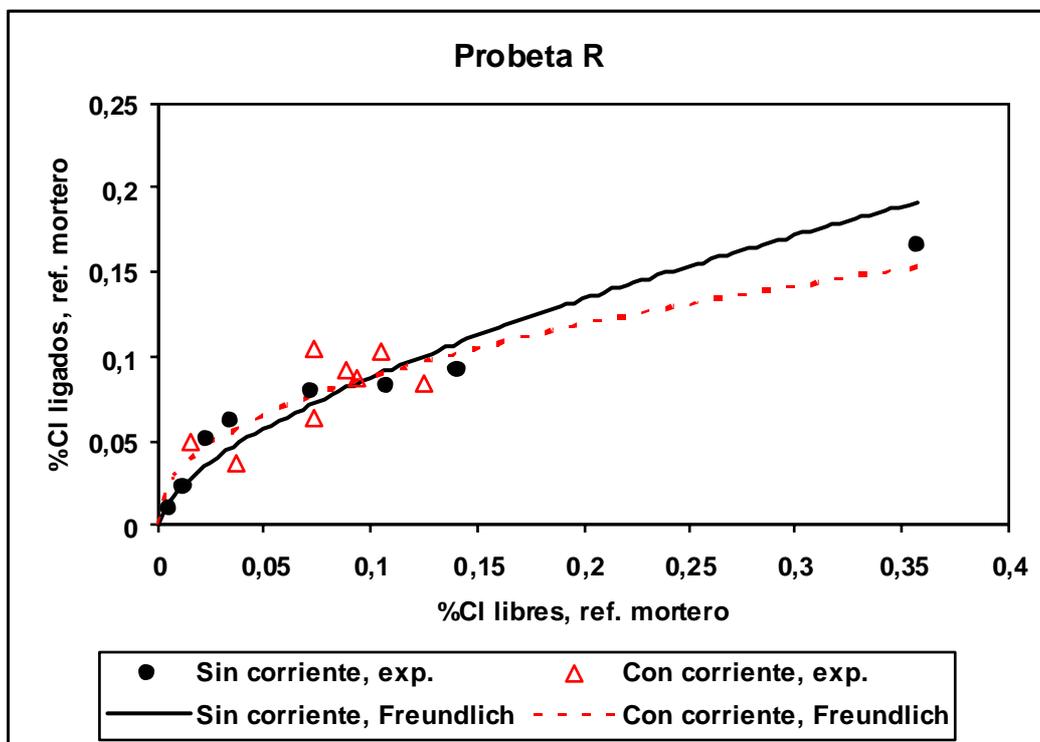


Figura 4.7.14 Isotermas cloruros ligados para la probeta R con y sin paso de corriente

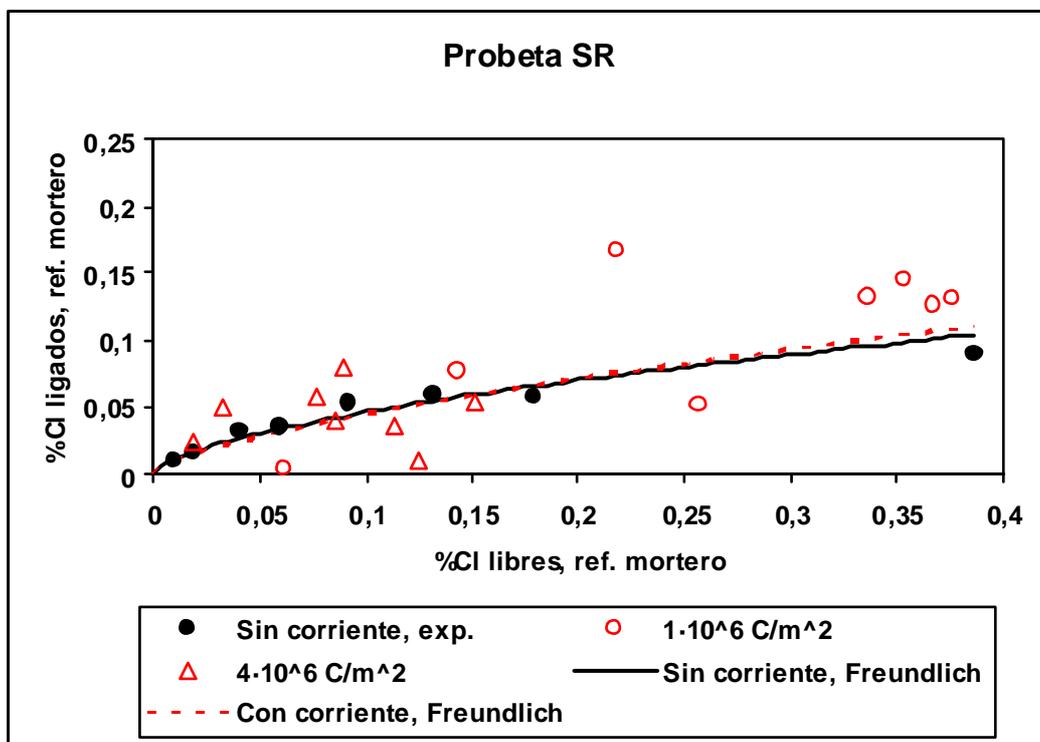


Figura 4.7.15 Isotermas cloruros ligados para la probeta SR con y sin paso de corriente

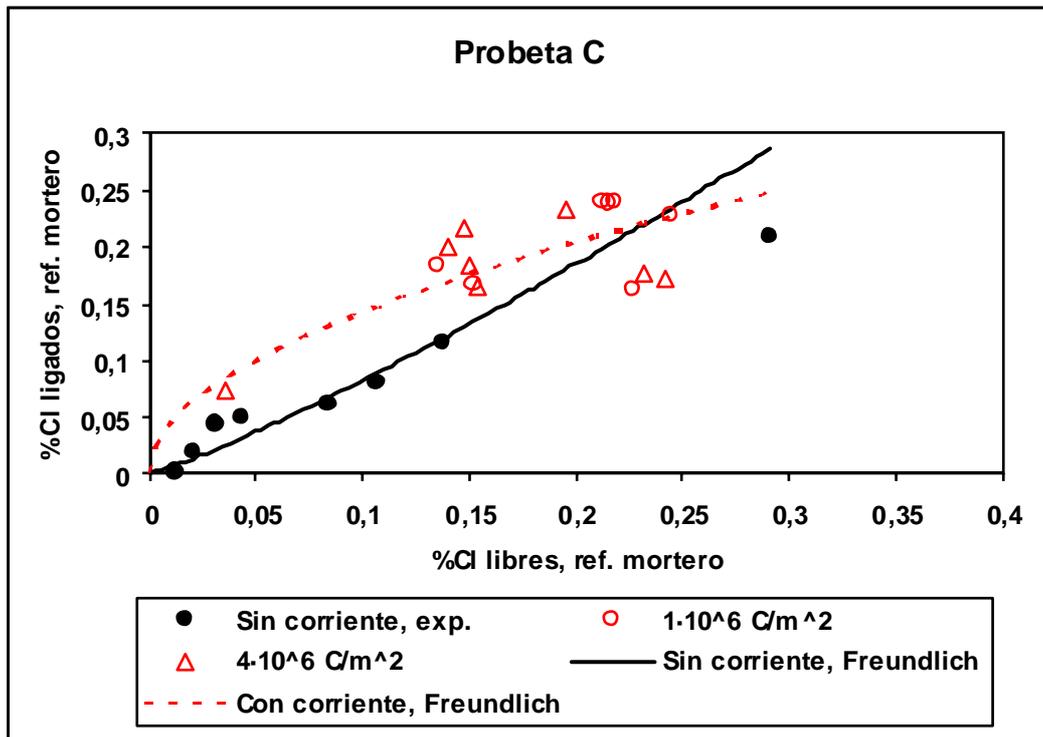


Figura 4.7.16 Isotermas cloruros ligados para la probeta C con y sin paso de corriente

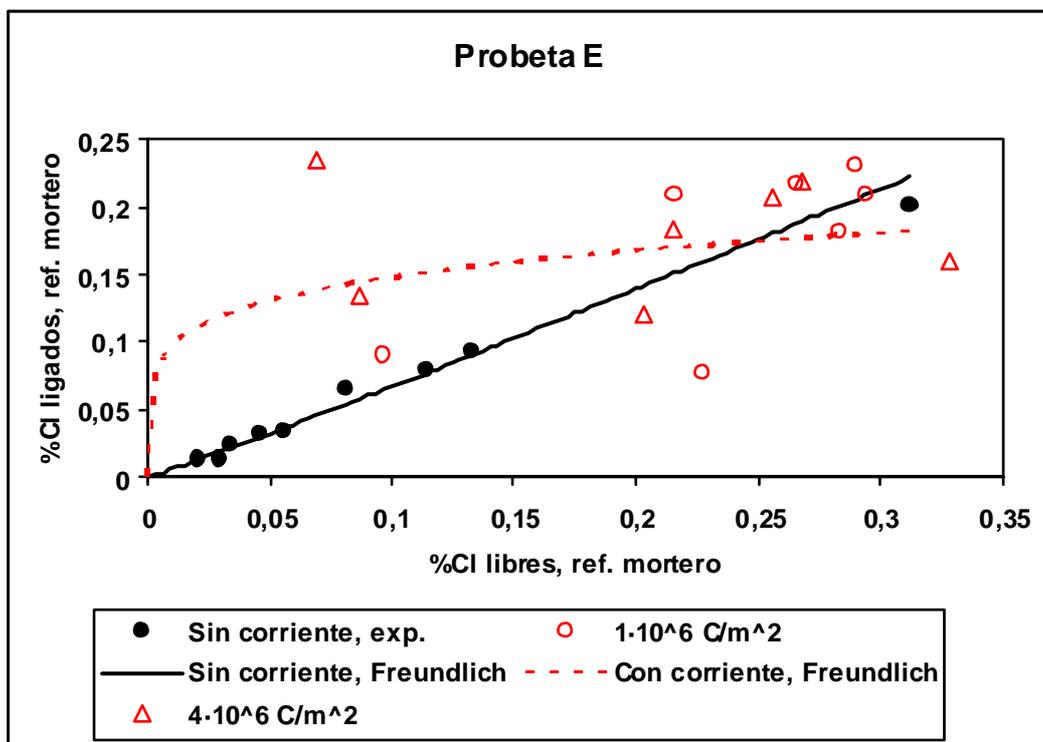


Figura 4.7.17 Isotermas cloruros ligados para la probeta E con y sin paso de corriente

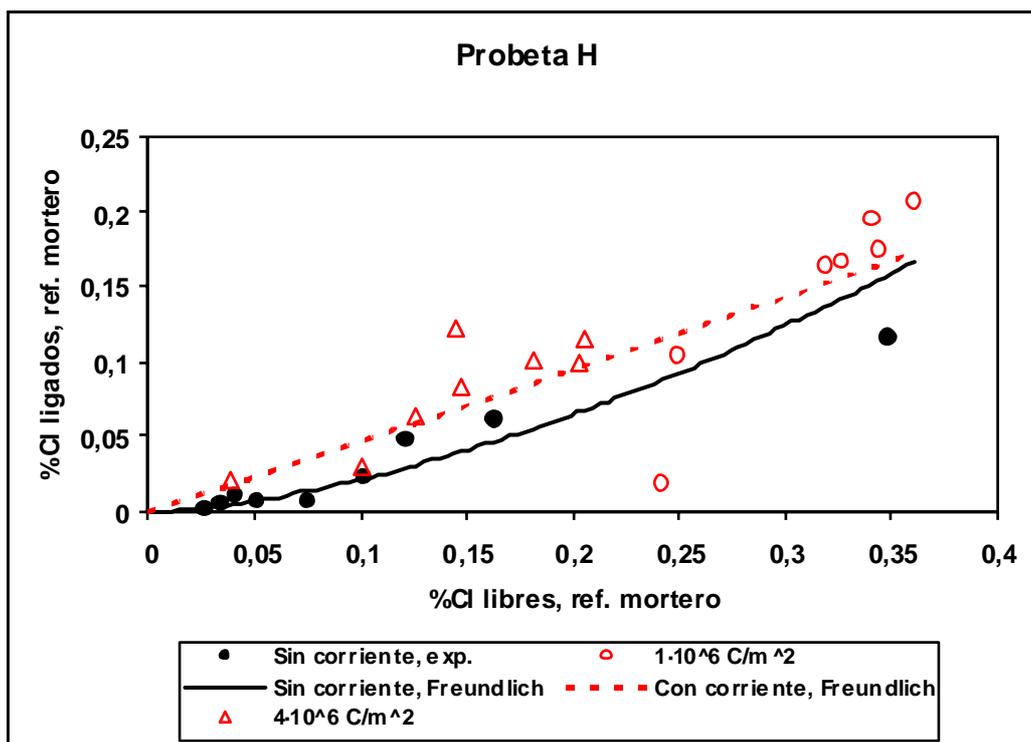


Figura 4.7.18 Isothermas cloruros ligados para la probeta H con y sin paso de corriente

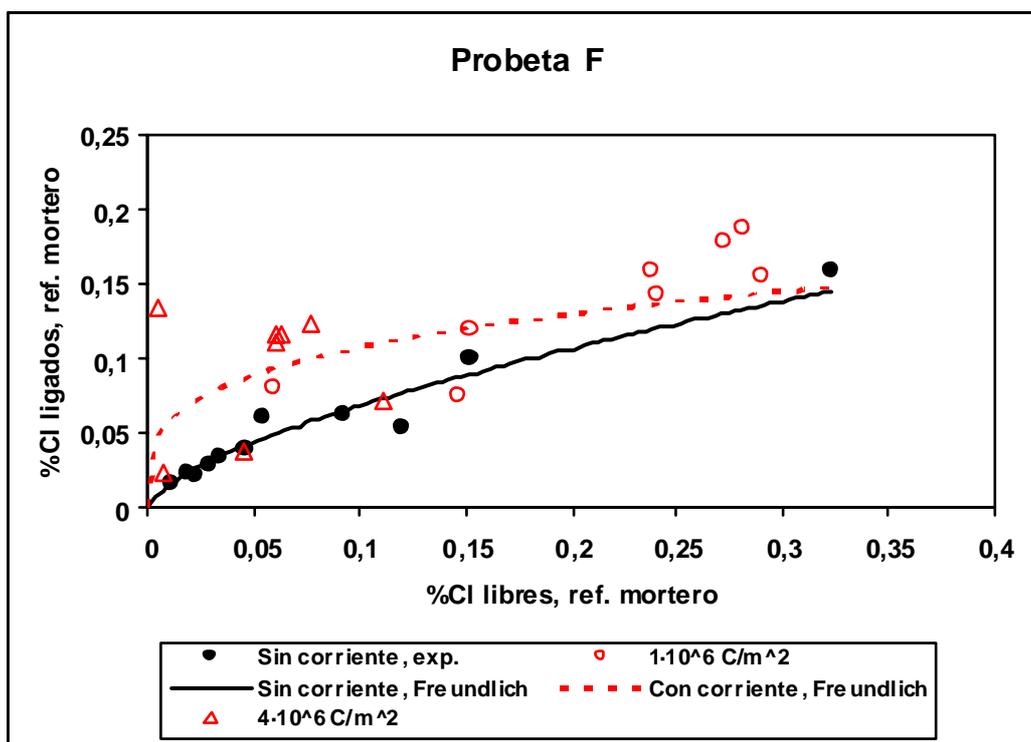


Figura 4.7.19 Isothermas cloruros ligados para la probeta F con y sin paso de corriente

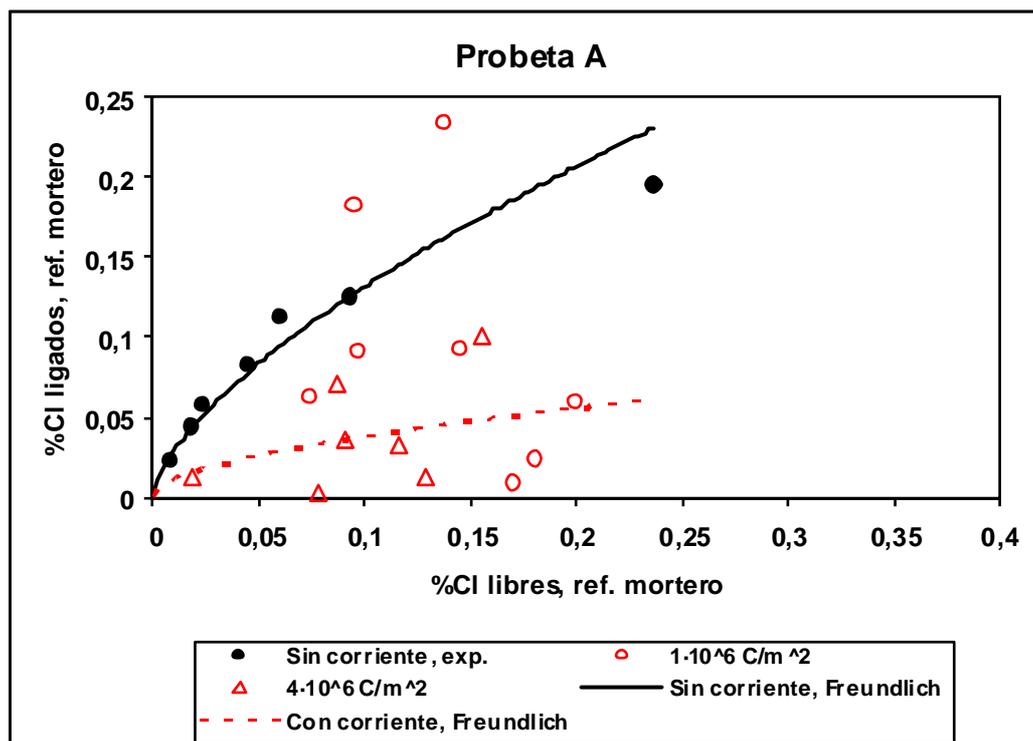


Figura 4.7.20 Isotermas cloruros ligados para la probeta A con y sin paso de corriente

4.7.4 Discusión de los resultados

En este apartado se han obtenido las relaciones matemáticas entre las concentraciones de cloruro ligado y cloruro libre para los diferentes tipos de morteros estudiados sin y con paso de corriente. Dichas relaciones se han obtenido ajustando las parejas de puntos (concentración de cloruro libre – concentración de cloruro ligado) a una función matemática de tipo potencial, equivalente a la isoterma de adsorción de Freundlich (Adamson 1990):

$$C_B = a C_F^b \quad (4.2)$$

Las figuras 4.7.14 a 4.7.20 muestran para cada tipo de mortero los datos experimentales correspondientes a estas relaciones. Los puntos sólidos corresponden a datos obtenidos en probetas no sometidas a paso de corriente. Los símbolos abiertos corresponden a probetas sometidas a EEC: puntos abiertos para probetas por las que se ha pasado $1 \times 10^6 \text{ C/m}^2$ y triángulos abiertos para probetas por las que se ha pasado $4 \times 10^6 \text{ C/m}^2$. La tabla 4.3 contiene los parámetros del ajuste de los conjuntos de datos experimentales a la ecuación (4.2). Las líneas trazadas en las figuras 4.7.14 a 4.7.20 muestran las isotermas ajustadas para cada tipo de mortero, sin paso de corriente (línea continua) y tras el tratamiento de EEC (línea punteada).

Probeta	Sin paso de corriente			Con paso de corriente		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>
R	0,356	0,615	0,959	0,238	0,434	0,772
SR	0,182	0,589	0,982	0,206	0,657	0,588
C	1,204	1,164	0,913	0,469	0,517	0,829
E	0,752	1,049	0,985	0,225	0,184	0,257
H	0,840	1,592	0,928	0,482	1,014	0,740
F	0,300	0,640	0,972	0,200	0,270	0,589
A	0,592	0,654	0,982	0,134	0,544	0,250

Tabla 4.3 Parámetros calculados para las isotermas de Freundlich

Respecto a las isotermas de combinación obtenidas sin paso de corriente observamos que los morteros R, SR, F y A muestran una isoterma de marcado carácter no lineal, hecho que se refleja en valores del parámetro *b* de la ecuación [1] en torno a 0,60, véase Tabla 4.3. En cambio los morteros con adiciones activas: C, E y H, muestran isotermas prácticamente lineales, con valores del parámetro *b* entre 1,0 y 1,6. En todos los casos los coeficientes de correlación de las isotermas sin paso de corriente son superiores a 0,90 indicando un buen ajuste de los datos experimentales a las correspondientes isotermas de combinación.

Es interesante tener información al menos cualitativa acerca de la capacidad relativa de combinación de cloruros de los diferentes cementos estudiados. La Tabla 4.2 recoge las concentraciones de cloruro ligado en las probetas de mortero amasadas con un 0,5% de Cl⁻ referido a masa total, expresándose también dicha concentración como porcentaje del cloruro total. Podemos apreciar en dicha tabla que los morteros R y F presentan porcentajes de Cl⁻ ligado del 32% (referido al total) aproximadamente. Cabe recordar que la única diferencia entre los morteros R y F es la sustitución en el segundo de un 3% de cemento por fibra de carbón. Los morteros SR y H muestran contenidos de Cl⁻ ligado del 19% y 25% respectivamente, hechos coherentes con el menor contenido en C₃A de un cemento SR comparado con un cemento Pórtland normal y con la sustitución de un 20% de cemento por humo de sílice (adición activa sin aluminatos) en el mortero H. Los morteros que contienen cementos de elevado contenido en aluminatos, bien por la presencia de adiciones activas que contienen dichos componentes, como las cenizas volantes y escorias siderúrgicas (C y E respectivamente), o bien por la propia naturaleza del clinker de cemento de aluminato de calcio (mortero A), presentan contenidos de cloruro ligado que varían entre el 39% y el 45%, siendo el valor más elevado el correspondiente al cemento de aluminato de calcio, véase Tabla 4.4. Estos resultados, aunque no indican la capacidad máxima de combinación de cloruros de los cementos, al menos permiten ordenar cualitativamente los cementos estudiados en cuanto a su capacidad relativa de combinación de cloruros, que seguiría el siguiente orden: SR < H < R ≈ F < E < C < A.

Se puede obtener información cualitativa sobre la capacidad relativa de combinación de cloruros de los morteros tras los tratamientos de EEC calculando las

concentraciones de cloruro ligado mediante las correspondientes isothermas de combinación, Tabla 4.3, considerando una concentración de cloruro libre de 0.25%. Dicho valor representa la máxima concentración de Cl⁻ libre para la que se pueden realizar cálculos con las isothermas de las Figs. 4.7.14 a 4.7.20 sin extrapolar fuera del rango de datos experimentales. Los resultados de estos cálculos se recogen en la Tabla 4.5, permitiendo establecer la comparación con los obtenidos para los mismos morteros sin paso de corriente, Tabla 4.4. Podemos observar que los morteros R, E y F presentan tras el tratamiento de EEC prácticamente los mismos porcentajes de Cl⁻ ligado que las muestras de referencia, sin paso de corriente. Los morteros SR, C y H presentan porcentajes de Cl⁻ ligado tras la EEC ligeramente mayores que los de las muestras de referencia, con incrementos, que están entre un 6 y un 7% (véase Tablas 4.4 y 4.5). Si tenemos en cuenta la dispersión de resultados que muestran las isothermas obtenidas tras la EEC, estos incrementos pueden considerarse como no excesivamente significativos. En cambio el mortero A, fabricado con cemento de aluminato de calcio, muestra tras la EEC una capacidad de combinación claramente inferior a la previa al tratamiento, según puede apreciarse al comparar las Tablas 4.4 y 4.5 y al observar la Fig. 4.7.20. De ello podríamos concluir que la capacidad de combinación de cloruros, para concentraciones de Cl⁻ total en torno a 0.3-0.5% referido a masa total, no se modifican o experimentan ligeros incrementos para los morteros R, SR, C, E, H y F; mientras que dicha capacidad sufre un dramático descenso, prácticamente a la mitad, para el mortero A. La ordenación cualitativa de los cementos estudiados en cuanto a su capacidad relativa de combinación de cloruros después del tratamiento de EEC seguiría el siguiente orden: A < SR < H ≈ R ≈ F < E < C. Es decir el cemento A que era el que mostraba mayor capacidad de combinación de cloruros sin paso de corriente pasa a ser el de menor capacidad tras el tratamiento de EEC, sin alterarse la ordenación relativa de los otros cementos.

Tipo de mortero	Concentración de Cl ⁻ ligado (% ref. masa total)	% Cl ⁻ ligado (ref. Cl ⁻ total)
R	0.165	31.7
SR	0.091	19.0
C	0.200	41.9
E	0.201	39.1
H	0.115	24.8
F	0.159	33.0
A	0.195	45.2

Tabla 4.4. Concentraciones de cloruro ligado en las diferentes probetas de mortero, amasadas con un contenido aproximado de 0.5% de Cl⁻ referido a la masa total.

Tipo de mortero	Concentración de Cl ⁻ ligado (% ref. masa total)	% Cl ⁻ ligado (ref. Cl ⁻ total)
R	0.130	34.2
SR	0.083	24.9
C	0.229	47.8
E	0.174	41.0
H	0.118	32.1
F	0.138	35.6
A	0.063	20.1

Tabla 4.5. Concentraciones de cloruro ligado en las diferentes probetas de mortero, tras los tratamientos de EEC. Datos calculados a partir de las correspondientes isothermas de combinación, Tabla 4.3, considerando una concentración de Cl libre de 0.25% referido a masa de mortero.

Las isothermas de combinación tras los tratamientos de EEC muestran diferentes comportamientos, cuando se comparan con las correspondientes al mismo mortero sin paso de corriente. Los morteros R y SR muestran isothermas que han cambiado muy poco comparadas con las de referencia (sin paso de corriente), de hecho sus parámetros de ajuste a y b no varían mucho tras el paso de corriente. El mortero H muestra una modificación ligera de la isoterma tras la EEC: los puntos experimentales muestran una tendencia a desplazarse ligeramente hacia la parte izquierda superior de la isoterma de referencia (sin paso de corriente), hecho que en este caso aumenta la linealidad de la isoterma: el parámetro b que era 1,59 sin paso de corriente pasa a ser de 1,01. El mortero F presenta una modificación más significativa de su isoterma de combinación tras la EEC, desplazándose también sus puntos hacia la parte izquierda superior de la isoterma de referencia, aunque en este caso ello se traduce en un aumento del carácter no lineal: el parámetro b que era 0,64 pasa a ser de 0,27, mientras que el parámetro a prácticamente no se modifica. El comportamiento de los morteros con adiciones de ceniza volante, C, y con escoria, E, es muy similar al del F tras la EEC, con tendencia a desplazamientos significativos de puntos hacia la parte izquierda superior de la isoterma de referencia, que transforman sus isothermas lineales (sin corriente) en isothermas no lineales (tras la EEC), disminuyendo sus parámetros de ajuste b y a (Tabla 4.3). Por último la isoterma del mortero A presenta tras la EEC un claro desplazamiento de puntos hacia la parte derecha inferior de la isoterma de referencia, manteniendo su carácter no lineal: su parámetro a disminuye desde 0,59 a 0,13, mientras que su parámetro b se modifica poco. Podemos apreciar también en las Fig. 4.7.14 a 4.7.20 que la dispersión de resultados es mucho mayor tras el tratamiento de EEC y los coeficientes de correlación son mucho menores, (entre 0,25 y 0,83). Esta dispersión de resultados coincide también con lo observado por Li y Page (Li, 2000). No disponemos de una explicación convincente para aclarar el motivo de dicha dispersión.

Se puede realizar una interpretación tentativa de las modificaciones observadas en las isotermas de combinación de cloruros al comparar resultados de muestras sometidas a EEC y muestras de referencia, Fig. 4.7.14 a 4.7.20 y Tabla 4.3. Los morteros R y SR fabricados con cemento Pórtland ordinario y cemento Pórtland resistente a sulfatos, no experimentan prácticamente modificaciones de sus respectivas isotermas por la aplicación del campo eléctrico, es decir se puede utilizar la misma isoterma para describir la relación matemática entre concentraciones de cloruro ligado y libre para muestras sin y con tratamiento de EEC. Esto parece indicar que, para estos cementos, el equilibrio entre iones cloruro libres y ligados es suficientemente rápido como para responder a la variación de concentración de cloruro libre debida a la extracción electroquímica liberando iones Cl^- ligados. Este resultado está de acuerdo con las observaciones de otros autores (*Tritthart, 1993*). Los morteros H, F, C y E, fabricados con cementos que contienen adiciones activas (H, C y E) o fibra de carbono (F), muestran el mismo tipo de modificación de la isoterma de combinación de cloruros tras el tratamiento de EEC: los puntos experimentales muestran una tendencia a desplazarse ligeramente hacia la parte izquierda superior de la isoterma de referencia (sin paso de corriente). No obstante la intensidad de esta modificación es ligera para los morteros H (humo de sílice) y F (fibra de carbono), y más importante para los morteros, C (ceniza volante) y E (escoria siderúrgica). Estas modificaciones indican que para estos morteros, tras el tratamiento de EEC, son compatibles concentraciones relativamente altas de cloruro ligado, entre 0.1% y 0.25% referido a masa de mortero, para concentraciones relativamente bajas de cloruro libre, entre 0.05% y 0.2%, especialmente para los morteros C y E. Ello parece indicar que, para estos morteros, el equilibrio entre iones cloruro libres y ligados es relativamente lento en responder a la disminución de concentración de cloruro libre debida a la extracción electroquímica. En este sentido es interesante tener en cuenta que la progresiva formación de compuestos hidratados debida al avance de la reacción puzolánica de las adiciones activas también puede contribuir a la combinación de cloruros. Precisamente los morteros con mayor grado de sustitución de clinker Portland por adición activa (36% de escoria siderúrgica para el mortero E y un mínimo de 45% de ceniza volante para el mortero C) son los que presentan mayor modificación de la isoterma de combinación de Cl^- tras el tratamiento de EEC. También es interesante considerar que el humo de sílice (mortero H) es una adición activa que no contiene fases aluminicas, por lo que su contribución a la combinación de cloruros debe ser significativamente menor que las de la ceniza volante y la escoria siderúrgica. No obstante la capacidad de combinación de cloruros no parece haberse modificado significativamente por la aplicación del campo eléctrico para estos cuatro morteros (H, F, C y E), según se ha discutido anteriormente. En el caso del mortero F (con fibras de carbono) la ligera modificación observada de la isoterma no puede relacionarse obviamente con la presencia de adiciones activas. Por último el mortero A (cemento de aluminato de calcio) experimenta una importante modificación de su isoterma de combinación tras el tratamiento de EEC: un claro desplazamiento de puntos hacia la parte derecha inferior de la isoterma de referencia. Esta modificación refleja claramente una disminución de la capacidad de combinación de cloruros por parte de este cemento, inducida por el tratamiento electroquímico, como también pudo apreciarse al comparar los datos correspondientes a este mortero en las Tablas 4.4 y 4.5, aunque el carácter no-lineal de la isoterma se mantiene. El cemento de aluminato de calcio se caracteriza por la inestabilidad de algunos de sus compuestos hidratados (aluminatos hexagonales), que precisamente tienen alta capacidad de combinación de cloruros. La disminución de la capacidad de combinación de cloruros por parte del mortero A tras el tratamiento electroquímico podría deberse a modificaciones de las

fases hidratadas de dicho cemento, aunque esta hipótesis precisaría confirmación experimental. Dado que en este trabajo no se ha realizado ningún tipo de estudio microestructural tras los experimentos de EEC realizados con estos morteros no se puede proponer ningún tipo de mecanismo para explicar ninguna de las modificaciones observadas en las isotermas de combinación.

4.8. Discusión de datos electroquímicos sobre el estado de corrosión de las armaduras tras la aplicación de la EEC

El efecto que la aplicación de la EEC tiene en el nivel de corrosión que presentan los refuerzos de acero es un tema de interés (*Mietz, 1993; Page, 1994; Marcotte, 1999; González, 2000; Cobo, 2001*). En la presente memoria, y solo como medidas auxiliares, se presentan y se discuten datos cinéticos de la velocidad de corrosión en varias etapas de la EEC.

Los valores de E_{corr} pueden ser usados para establecer el estado activo o pasivo de las armaduras (*Andrade, 1989*). A veces la eficiencia del tratamiento de EEC se ha tratado de evaluar midiendo los valores de potencial de corrosión antes y después de la aplicación (*Elsener, 1993*). Sin embargo, es preciso considerar que el E_{corr} del acero embebido en hormigón puede depender de diversos factores adicionales. Al finalizar el tratamiento de EEC, como los potenciales catódicos aplicados a las armaduras son elevados, el acero está fuertemente polarizado en dirección catódica y es posible que se tarde un tiempo considerable en alcanzar E_{corr} estacionarios (*Green, 1993*). En la Fig. 4.8.1 se observa la evolución del E_{corr} (referido al electrodo de calomelanos saturado, ECS) del acero embebido en las probetas de hormigón tipo B sometidas a EEC, una de ellas carbonatada previamente (probeta 8) y otra sin carbonatar (probeta 6), véase sección 4.5. Los potenciales iniciales están entre -800 y -1200 mV y tardan unos 20 días en evolucionar hasta valores del orden de -200 mV. Este resultado es concordante con lo observado por Green y colab. (*Green, 1993*).

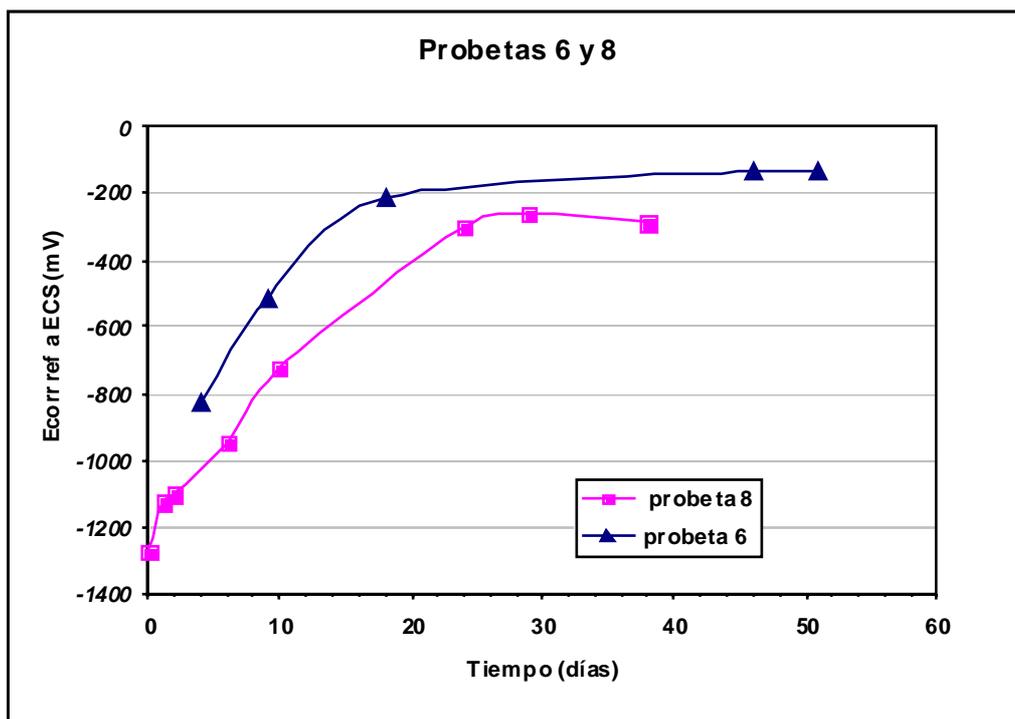


Figura 4.8.1 Variación del Ecorr de las armaduras en función del tiempo, después de finalizar la EEC.

En este trabajo, se han hecho seguimientos de la evolución de los parámetros electroquímicos antes, durante y después de la finalización de la EEC.

Se han clasificado los datos en función del grado de humedad de los bloques de hormigón tras la EEC. Primero se estudió un conjunto de casos en los que los bloques se mantuvieron en atmósfera de laboratorio y después se estudia otro conjunto de casos que corresponden a bloques mantenidos antes y después de la EEC en una cámara de humedad relativa $\geq 95\%$.

4.8.1 Casos de bloques en atmósfera de laboratorio

- Efecto de la humedad en ausencia de paso de corriente, en los valores de Ecorr e Icorr

1. Bloques fabricados con hormigón tipo M:

La figura 4.8.2, muestra los valores de Ecorr en los bloques A, C, E y P2HM fabricados con hormigón M. Estos valores son todos inferiores a -500mV excepto el correspondiente al bloque D. La figura 4.8.3, muestra los valores de Icorr para estos mismos bloques, estos valores están comprendidos entre $0.2\text{-}2\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cabe destacar la diferencia registrada entre los valores de Ecorr en el caso del bloque D, que después del curado se mantuvo en el ambiente del laboratorio durante 2-3 meses antes de la

aplicación de la EEC, momento en el que se realizó la medida, mostrando un valor de E_{corr} de -163 mV, correspondiente a un estado de pasivación, según los criterios habituales de interpretación (ASTM, 1980), pero que no está en concordancia con el valor de I_{corr} que fue de $0.78 \mu A \cdot cm^{-2}$. Esto demuestra la dependencia absoluta del E_{corr} con el grado de humedad en el interior del hormigón, incluso sin paso de corriente. Este valor tan elevado, nos induce a pensar que la evaluación del estado de corrosión, si nos fijamos solo en el valor del E_{corr} , puede ser engañoso.

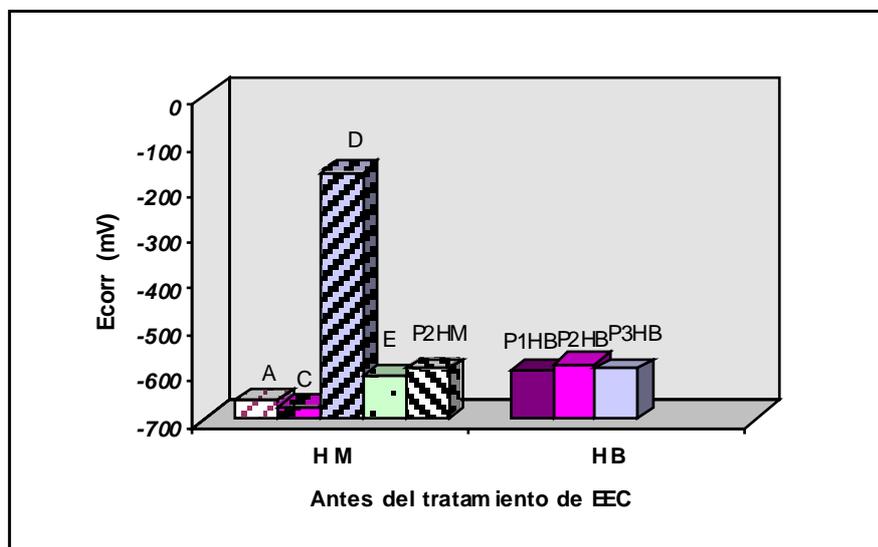


Figura 4.8.2 Comparación de los valores de E_{corr} de las armaduras antes del tratamiento, en los bloques A, C, D, E, P2HM, P1HB, P2HB, y P3HB.

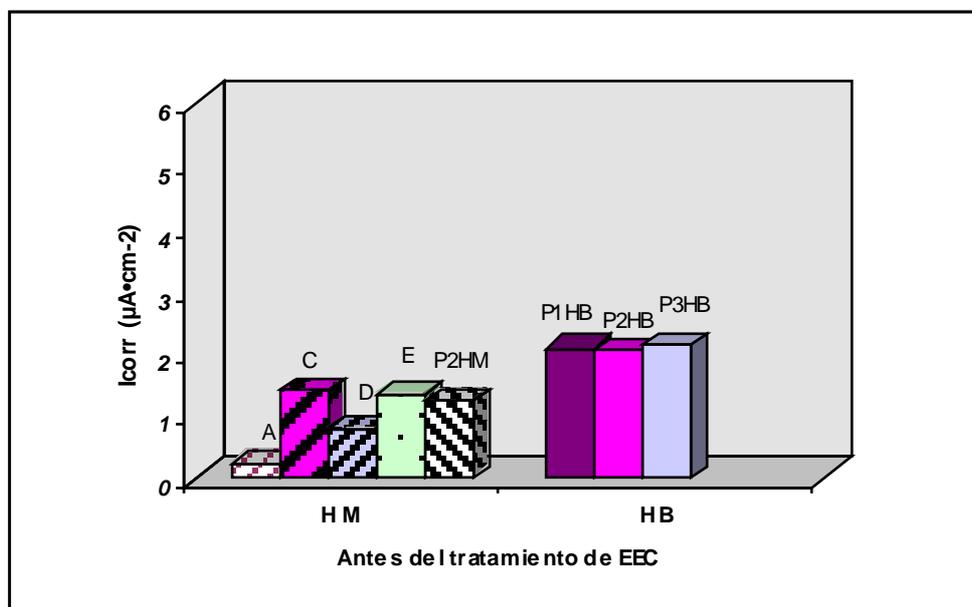


Figura 4.8.3 Comparación de los valores de I_{corr} de las armaduras antes del tratamiento, en los bloques A, C, D, E, P2HM, P1HB, P2HB, y P3HB.

2. Bloques fabricados con hormigón tipo B:

En la figura 4.8.2 se muestran también los valores de E_{corr} para los bloques P1HB, P2HB y P3HB, fabricados con hormigón tipo B, que están comprendidos entre -500 y -600 mV. Los valores de I_{corr} , para estos mismos bloques, están comprendidos entre $2-3 \mu A \cdot cm^{-2}$, como se puede ver en la figura 4.8.3. Estos valores, son los esperados para hormigones con una relación a/c más baja a los del tipo M, y con un contenido de cloruro elevado.

Los valores iniciales de E_{corr} son bastante parecidos para los dos tipos de hormigón (del orden de -600 mV) excepto el valor del bloque D, cuyo E_{corr} de -163 mV se puede atribuir a un secado del hormigón durante el periodo previo a la EEC. Los valores de I_{corr} para el hormigón tipo M están entre 0.2 y $2 \mu A \cdot cm^{-2}$ y para el hormigón tipo B entre 2 y $3 \mu A \cdot cm^{-2}$. Esta diferencia, aunque no es muy grande, puede deberse al secado progresivo del hormigón tipo M. El hormigón tipo B, con un menor nivel de porosidad, mantiene durante más tiempo la humedad interna.

- Efecto del paso de corriente, en los valores de E_{corr} e I_{corr}

Las figuras 4.8.4-4.8.7, muestran los valores de E_{corr} e I_{corr} en etapas intermedias y final del tratamiento de EEC, para hormigones del tipo M y B. Se debe considerar, a lo largo de esta discusión, que el momento en el que se realizan las medidas en cada bloque no es el mismo en todos los casos. Algunas medidas se realizaron inmediatamente después de desconectar el sistema, otras al día siguiente y muchas de ellas pasados varios días.

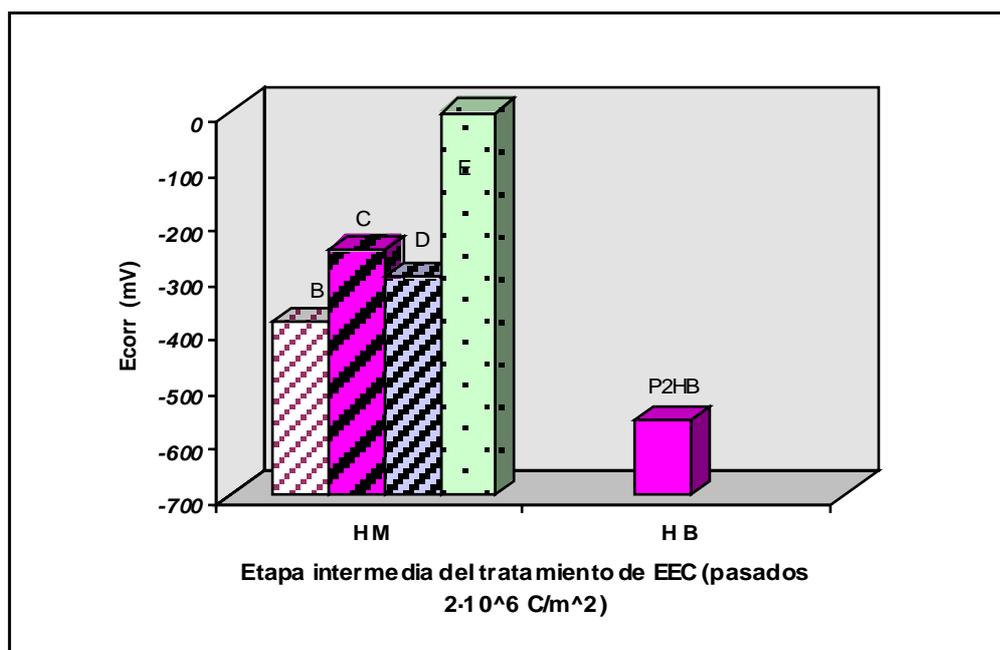


Figura 4.8.4 Comparación de los valores de E_{corr} de las armaduras en la primera etapa del tratamiento, en los bloques B, C, D, E y P2HB.

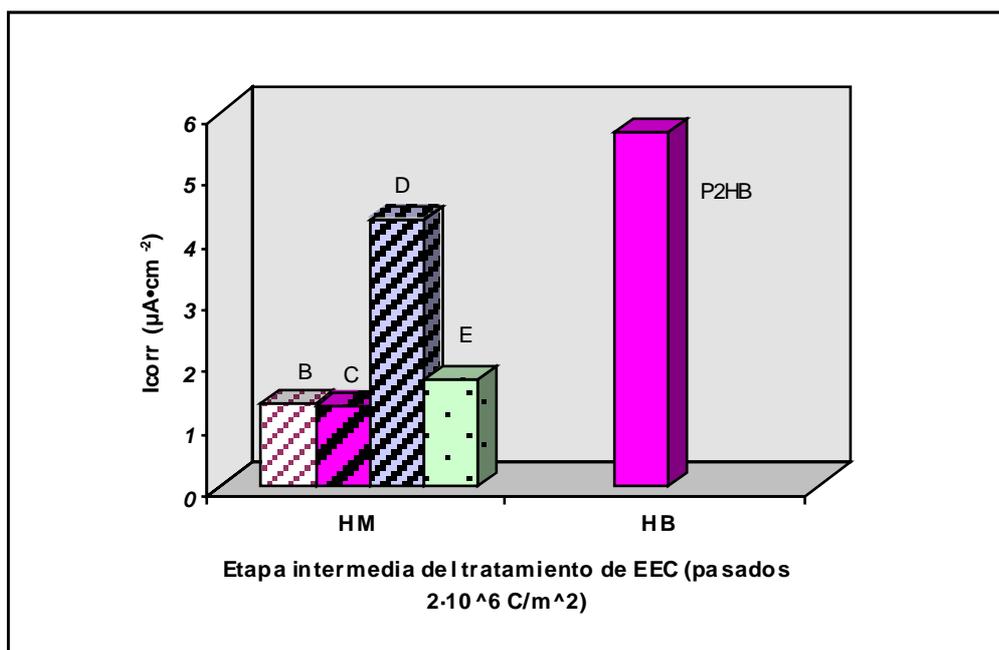


Figura 4.8.5 Comparación de los valores de I_{corr} de las armaduras en la primera etapa del tratamiento, en los bloques B, C, D, E y P2HB.

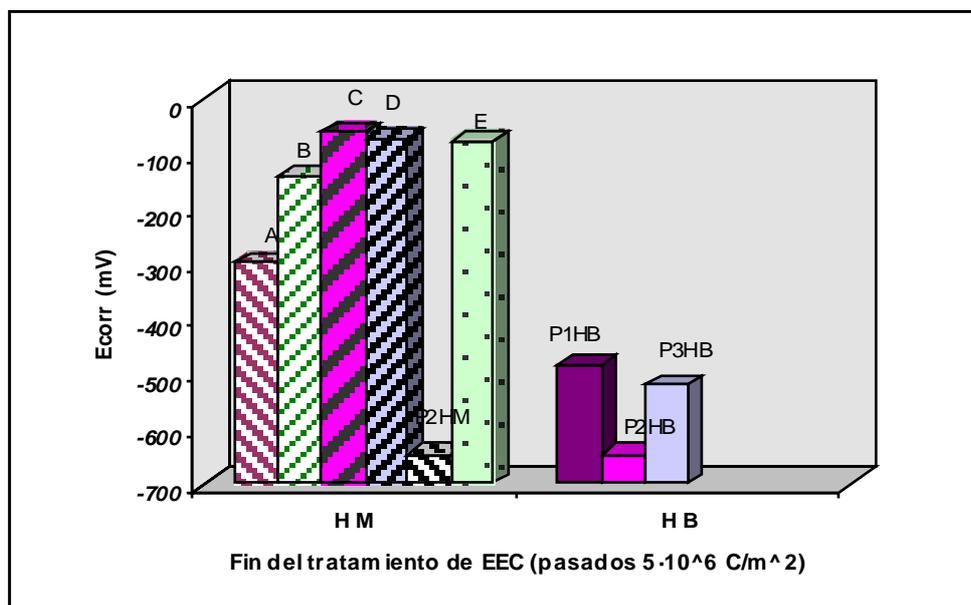


Figura 4.8.6 Comparación de los valores de E_{corr} de las armaduras después del tratamiento, en los bloques A, B, C, D, P2HM, E, P1HB, P2HB, y P3HB.

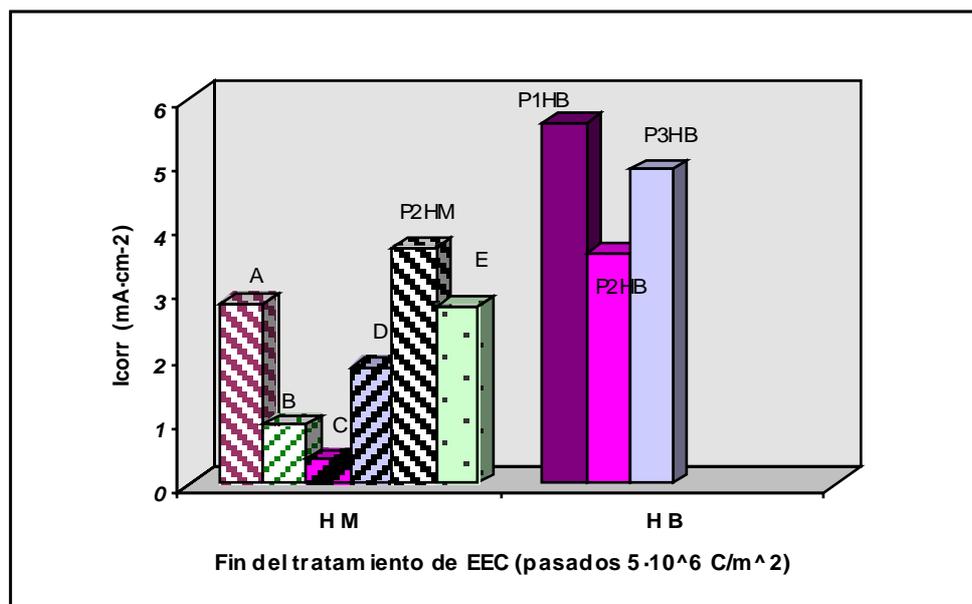


Figura 4.8.7 Comparación de los valores de I_{corr} de las armaduras después del tratamiento, en los bloques A, B, C, D, P2HM, E, P1HB, P2HB, y P3HB.

1. Bloques fabricados con hormigón tipo M

La figura 4.8.6 muestra los valores de E_{corr} para los bloques A, B, C, D, E y P2HM, fabricados con hormigón tipo M. Estos valores están comprendidos entre -400 y -60 mV, excepto el bloque P2HM, que presenta un valor de -647 mV. Los valores de I_{corr} de estos mismos bloques son todos superiores a $0.5 \mu A \cdot cm^{-2}$, como se puede ver en la figura 4.8.7. Los contenidos de cloruro a la profundidad de la armadura tras la EEC están entre 0.2 y 0.8% referidos a la masa de cemento, véase Figuras 4.1.1, 4.1.2, 4.2.2, 4.2.4, 4.2.6, 4.3.2 y 4.3.10.

Estos desplazamientos de E_{corr} hacia valores positivos se pueden explicar por:

- ▶ El elevado % de extracción de Cl⁻ en el hormigón tipo M.
- ▶ Después de interrumpir la extracción, el E_{corr} muestra una evolución desde potenciales inicialmente activos, del orden de -1.0 V hasta potenciales entre -0.12 y -0.2 V (Green, 1993).
- ▶ Debido al secado progresivo del hormigón en el ambiente del laboratorio.

2. Bloques fabricados con hormigón tipo B

La figura 4.8.6 muestra los valores de E_{corr} para los bloques P1HB, P2HB y P3HB fabricados con hormigón tipo B. Estos valores están comprendidos entre -500 y -600 mV. Los valores de I_{corr} de estos mismos bloques son todos muy elevados y están comprendidos entre 3.5 y $6 \mu A \cdot cm^{-2}$, como se puede ver en la figura 4.8.7. Los contenidos de cloruro a la profundidad de la armadura tras la EEC están entre 0.9 y 2.8% referidos a la masa de cemento, véase Figuras 4.2.10, 4.2.11 y 4.3.6

- Comparación del comportamiento de los dos tipos de hormigones, M y B, al finalizar el tratamiento de la EEC

Los valores de E_{corr} obtenidos para el hormigón tipo B son menores que los obtenidos para bloques fabricados con hormigón tipo M. Sin embargo, los valores de I_{corr} son mayores para el caso del hormigón tipo B que los calculados para el tipo M.

Estas diferencias podrían explicarse por:

- ▶ La mayor extracción de Cl^- en el hormigón tipo M.
- ▶ La despolarización es más rápida en el tipo de hormigón M, lo que origina desplazamientos más rápidos hacia valores más positivos de E_{corr} .
- ▶ El secado del hormigón tipo M es más rápido que el producido en el B.

Según los resultados anteriores, se podría afirmar que en ninguno de los casos estudiados se ha detenido adecuadamente la corrosión, por lo que no se ha alcanzado el objetivo fundamental de la EEC. Debemos tener en cuenta que el contenido residual de cloruro, sigue siendo muy elevado al finalizar la EEC, entre 0.2% y 0.8% para el hormigón tipo M y entre 0.9 y 2.8% para el hormigón tipo B (todos referidos a masa de cemento), aunque los porcentajes de extracción son muy elevados, sobre todo en el caso de los bloques fabricados con hormigón tipo M

4.8.2. Casos de bloques guardados en cámara de humedad

1. Bloques fabricados con hormigón tipo M

Las figuras 4.8.8-4.8.13 muestran valores de E_{corr} e I_{corr} en todas las etapas del tratamiento. Los valores de E_{corr} están comprendidos entre -300 y -800 mV, en ningún caso aparecen valores mayores de -250 mV, como en los bloques expuestos a la atmósfera de laboratorio. Este hecho corrobora la influencia de la humedad en los valores de E_{corr} . Los valores de I_{corr} , antes, durante y al finalizar la EEC están comprendidos entre 2-9 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Después de 3 años, hubo una notable disminución a valores comprendidos entre 0.5-3 $\mu A \cdot cm^{-2}$. Este hecho fue acompañado con la evolución de E_{corr} hacia valores más negativos, entre -600 y -800 mV, debido probablemente a una redistribución con el tiempo de las concentraciones de Cl^- y OH^- . Al acabar la EEC, la zona junto a la armadura es rica en OH^- y pobre en Cl^- , pero con el paso del tiempo esta relación tiende a modificarse por difusión de Cl^- hacia la armadura y OH^- hacia el seno del hormigón.

Los valores de I_{corr} , disminuyen, pero no se sitúan en el rango de valores típicos de una armadura pasivada, ya que es bien conocido, que una armadura presenta un

estado de corrosión activa cuando los valores de I_{corr} están en el rango de $0.1 - 10.0 \mu A \cdot cm^{-2}$, mientras que una armadura estará pasivada cuando el rango sea de $0.01 - 0.1 \mu A \cdot cm^{-2}$ (Andrade, 1982).

2. Bloques fabricados con hormigón tipo B

En todas las etapas, los valores de E_{corr} están comprendidos entre -250 y -400 mV, figuras 4.8.8 y 4.8.10. Los valores de I_{corr} son aproximadamente de $5 \mu A \cdot cm^{-2}$, figuras 4.8.9 y 4.8.10.

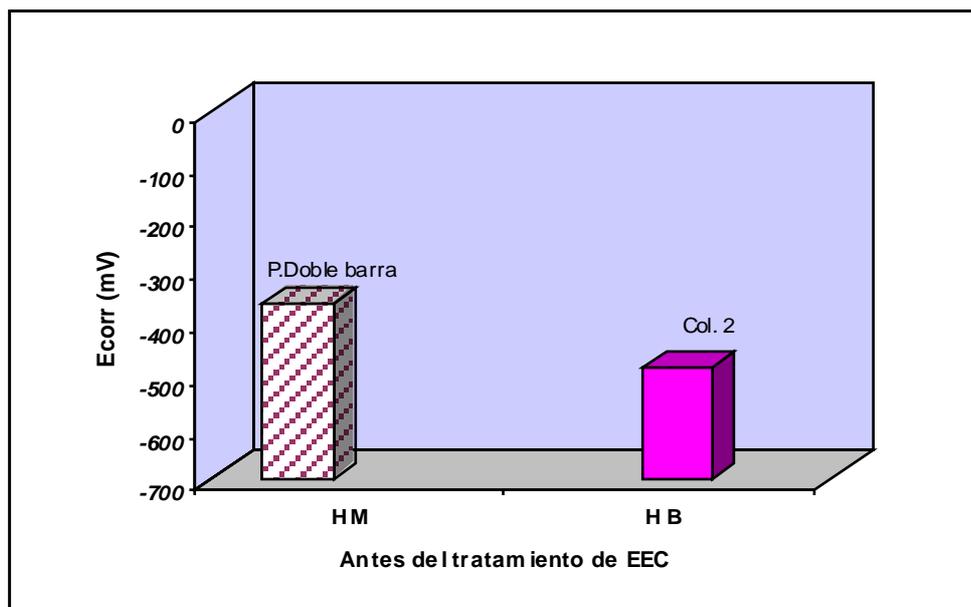


Figura 4.8.8 Comparación de los valores de E_{corr} de las armaduras antes del tratamiento, en los bloques Pilar de doble barra y la columna 2.

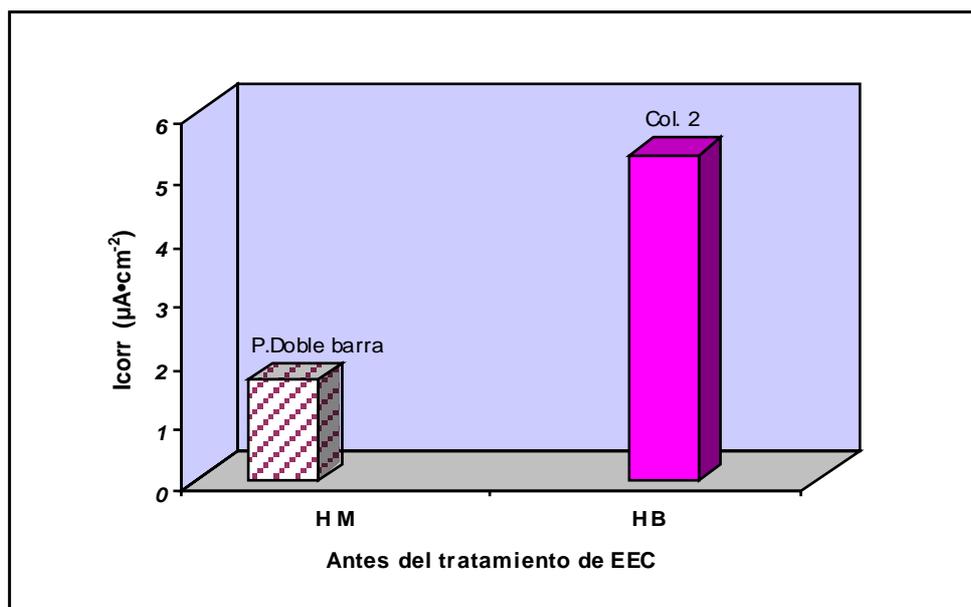


Figura 4.8.9 Comparación de los valores de I_{corr} de las armaduras antes del tratamiento, en los bloques Pilar de doble barra y la columna 2.

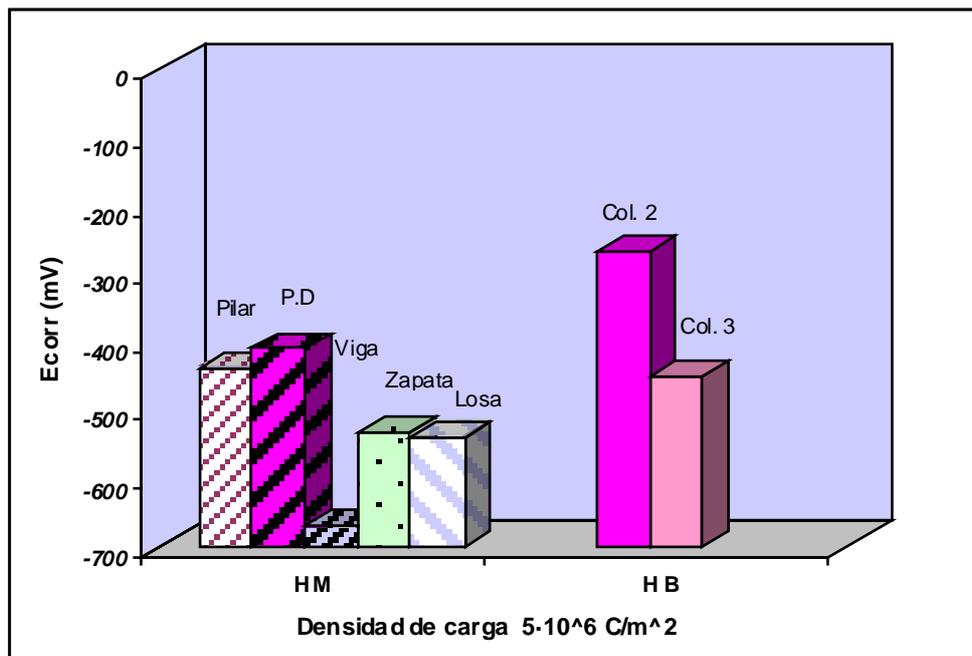


Figura 4.8.10 Comparación de los valores de E_{corr} de las armaduras cuando la densidad de carga pasada fue de $5 \cdot 10^6$ C/m² tratamiento, en los bloques pilar; pilar de doble barra, viga, zapata y losa de hormigón tipo M y las columnas 2 y 3 de hormigón tipo B

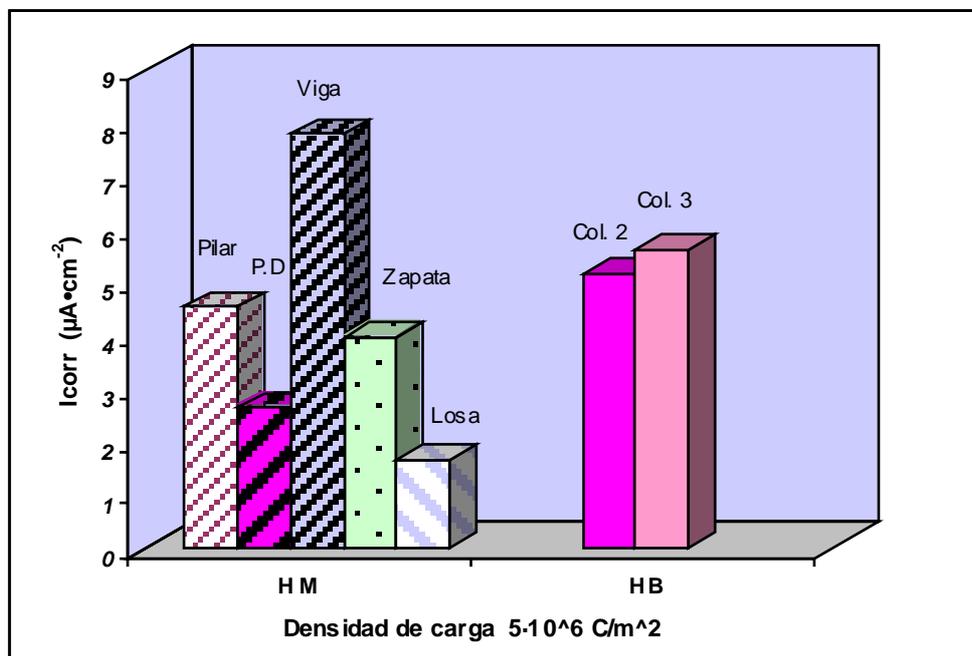


Figura 4.8.11 Comparación de los valores de I_{corr} de las armaduras cuando la densidad de carga pasada fue de $5 \cdot 10^6$ C/m² tratamiento, en los bloques pilar; pilar de doble barra, viga, zapata y losa de hormigón tipo M y las columnas 2 y 3 de hormigón tipo B

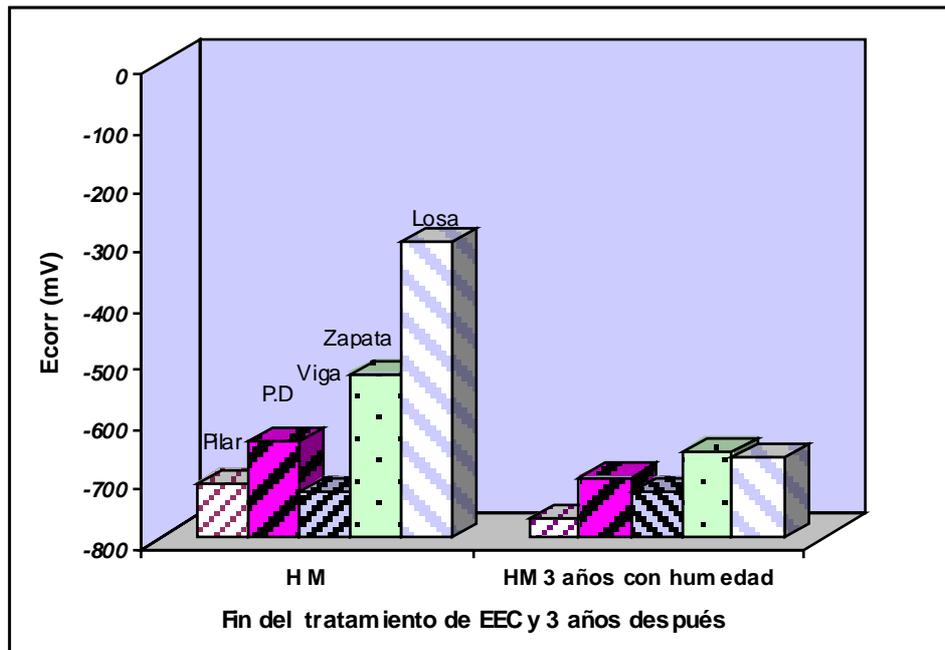


Figura 4.8.12 Comparación de los valores de E_{corr} de las armaduras cuando la densidad de carga pasada fue de $10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, al final del tratamiento, en los bloques pilar, pilar de doble barra, viga, zapata y losa fabricados con hormigón tipo M y después de tres años guardados en cámara de humedad

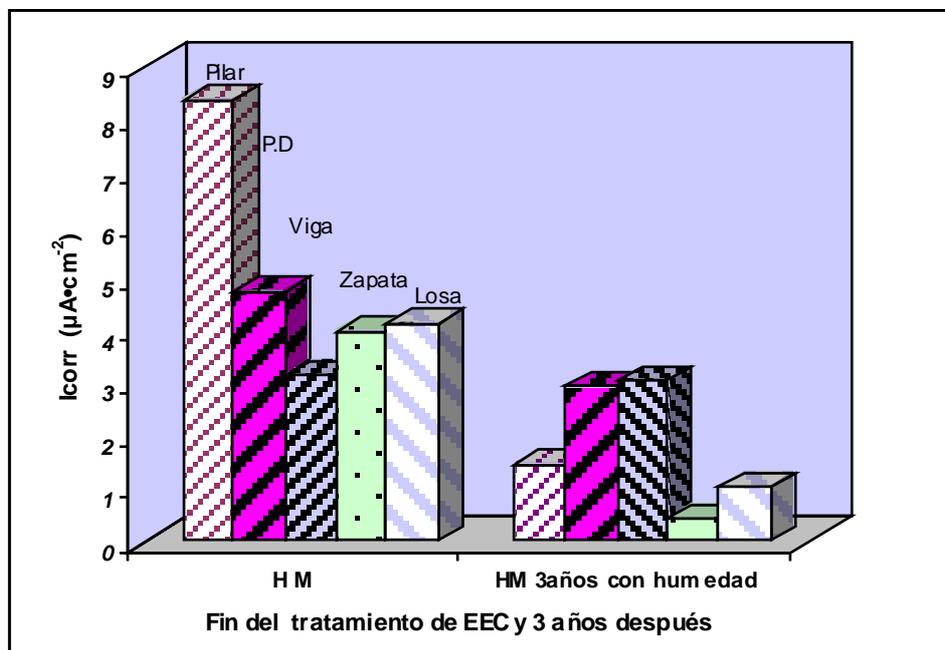


Figura 4.8.13 Comparación de los valores de I_{corr} de las armaduras cuando la densidad de carga pasada fue de $10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, al final del tratamiento, en los bloques pilar, pilar de doble barra, viga, zapata y losa fabricados con hormigón tipo M y después de tres años guardados en cámara de humedad

Los resultados y consideraciones anteriores, permiten afirmar que no se ha detenido la corrosión debido a un contenido residual alto de cloruro.

Se concluye, pues, que la medida de la E_{corr} como parámetro utilizado para controlar el efecto de la EEC en el nivel de corrosión que presentan las armaduras, antes y después de su aplicación, debe supeditarse a una consideración únicamente cualitativa y siempre y cuando se haga un control riguroso de las condiciones de humedad de la estructura en el momento de la medida. Además la medida de E_{corr} deberá repetirse pasado algún tiempo después de la EEC para comprobar que realmente el acero resultó pasivado.

Por otra parte, otros autores (*Marcotte, 1999*) están de acuerdo en afirmar que el tratamiento de la EEC reduce todo el oxígeno (valores de potencial muy negativos), y la armadura no se puede repasivar hasta que entre más oxígeno del exterior. Debido a la mayor porosidad del hormigón tipo M, la repasivación sería más rápida que en uno tipo B. Los altos niveles de densidades de corriente se pueden explicar de la manera siguiente: 1) La EEC implica una acumulación localizada de iones OH^- que causa un ataque alcalino en la interfase acero/mortero, 2) la reducción electroquímica del oxígeno en la interfase acero/mortero y 3) el contenido de Cl^- al finalizar la EEC sigue siendo suficientemente elevado para que no se produzca la pasivación. Por tanto es probable que persistan las condiciones generales de la corrosión hasta que sea reestablecido un equilibrio interno en la interfase acero/hormigón (es decir, la difusión de los iones OH^- a través de la capa de recubrimiento o por difusión del oxígeno hacia la superficie del acero). Es sólo cuando se alcanza esta etapa, cuando la estructura tratada, puede realmente considerarse rehabilitada. Otra hipótesis alternativa, que también explicaría los resultados, consiste en considerar que los valores usuales de I_{corr} en estructuras de hormigón reforzadas corroyéndose en estado activo parecen ser suficientes para mantener un valor de pH ácido en la interfase acero/productos de corrosión dentro de un medio alcalino como es el hormigón, responsable de que se mantenga el estado activo aún en ausencia de cloruros (*Cobo, 2001*).

5. Conclusiones

En función de los resultados obtenidos en el presente trabajo, y en relación a la eficiencia de la técnica de extracción electroquímica de cloruros, EEC, hemos obtenido las siguientes conclusiones:

- * La eficiencia de la EEC depende de la posición del punto de toma de muestra. Es mayor en puntos cercanos a los refuerzos y menor en puntos más alejados de ellos.
- * La eficiencia de la EEC no depende de la densidad de corriente aplicada ($1-5 \text{ A/m}^2$) durante el tratamiento, si la carga pasada ha sido la misma.
- * La realización de paradas, después de cada etapa del tratamiento, mejora la eficiencia del tratamiento, principalmente cuando el tipo de hormigón es menos poroso.
- * En general, la reducción de los porcentajes de iones cloruro totales, en todos los bloques de hormigón, está entorno al 50% al finalizar el tratamiento de EEC.
- * Es posible reducir el contenido de cloruro en el hormigón entre dos capas de armaduras de acero.
- * La eficiencia de la extracción depende de la disposición geométrica de las armaduras. Una disposición uniforme con armaduras alineadas entre la capa superior e inferior favorece la extracción cloruros.
- * La eficiencia del tratamiento de extracción electroquímica de cloruros aplicada con un sistema anódico polimérico de sandwich rodeando la estructura de hormigón, puede ser significativamente menor que la obtenida utilizando un electrolito líquido en contacto con la superficie del hormigón (columnas grandes), sin embargo, en otros casos (pequeñas probetas cilíndricas) las eficiencias obtenidas con ambas disposiciones pueden llegar a ser prácticamente iguales. El origen de estas eficiencias bajas en el caso del sistema anódico de sándwich, es debida probablemente a un contacto eléctrico defectuoso entre las capas poliméricas y la superficie del hormigón. Si hay buen contacto eléctrico entre las capas de polímero y el hormigón es muy probable que la eficacia de la EEC pueda ser similar a la llevada a cabo con un electrolito líquido en contacto con la superficie del hormigón.
- * Usando fieltro de grafito, como sistema anódico de sándwich, es más fácil conseguir un buen contacto eléctrico entre el sistema anódico y la superficie del hormigón que cuando se usa una rígida malla metálica de alambre.

- * La carbonatación de probetas contaminadas con cloruro, aumenta la eficiencia de la EEC en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.
- * Para el limitado número de probetas y condiciones experimentales estudiadas, se observó, mediante porosimetría de mercurio, que el tratamiento de EEC, produce un aumento de la porosidad en el hormigón cerca de la superficie tratada (región anódica), mientras que origina un descenso de la misma cerca del acero (región catódica). Estas diferencias son más notables para las muestras no carbonatadas, que para las que se carbonataron previamente.

En relación al estado de corrosión de las armaduras tras la aplicación de la técnica de EEC, podríamos destacar las siguientes conclusiones:

- * La medida de E_{corr} como parámetro utilizado para controlar el efecto de la EEC en el nivel de corrosión que presentan las armaduras, antes y después de su aplicación, debe supeditarse a una consideración únicamente cualitativa y siempre y cuando se haga un control riguroso de las condiciones de humedad de la estructura en el momento de la medida. Además la medida de E_{corr} deberá repetirse pasado algún tiempo después de la EEC para comprobar que realmente el acero resultó pasivado.
- * Después de la interrupción de la corriente, el E_{corr} muestra una evolución hacia valores más positivos. La despolarización es más rápida en hormigones del tipo M.
- * Tras finalizada la aplicación de la técnica y tras un periodo suficientemente largo se observa una disminución de los niveles de corrosión, de los valores de I_{corr} , aunque no están comprendidos en el rango de valores típicos de un armadura pasivada, posiblemente debido al alto contenido residual de cloruros. Por tanto, podríamos afirmar que no se ha detenido la corrosión en los elementos estructurales estudiados

6. Bibliografía

- ADAMSON, A. W., Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley and Sons, 5ª edición, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM), Test method for half-cell potentials of reinforcing steel in concrete, ASTM C 876-80, ASTM, Philadelphia, USA, 1980.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM), Philadelphia, U.S.A. C114 y C1152, 1994.
- ANDRADE, C., Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 1973
- ANDRADE, C., y GONZÁLEZ, J.A., Métodos electroquímicos semicuantitativos de estudio de la corrosión por picaduras del acero para armaduras de hormigón. Materiales de construcción nº 168. Octubre-diciembre, 1977.
- ANDRADE, C., y GONZÁLEZ, J.A., Quantitative measurement of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. Werkstoffe und korrosion, Vol. 29, p. 515, 1978.
- ANDRADE, C. Manual de Inspección de Obras Dañadas por Corrosión de Armaduras, C.S.I.C., Madrid, 1989.
- ANDRADE, C., ALONSO, C., y GONZÁLEZ, J.A. An initial effort to use the corrosion rate measurement for estimating rebar durability. Corrosion rates of steel in concrete, ASTM STP 1065, N.S. Berke, V. Chaker, and Whiting, Eds., American Society for testing and materials, pp. 29-37 Philadelphia, 1990.
- ANDRADE, C., y GONZÁLEZ, J.A., Corrosión en la industria de la construcción. En Corrosión y protección metálicas, Vol. 1, pp. 195-216, CSIC, Madrid, 1991.
- ANDRADE, C. Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements. Cem. Concr. Res. Vol. 23, pp. 724-742, 1992.
- ANDRADE, C., DIEZ, J. M., ALAMAN, A., y ALONSO, C. Mathematical modelling of electrochemical chloride extraction from concrete. Cem. Concr. Res., Vol. 25 nº4, pp. 727-740, 1995.
- ANDRADE, C. y ALONSO, C., La durabilidad del hormigón. En Durabilidad de estructuras de Hormigón: Vida Útil, Refuerzo y Reparación. XIV Curso de estudios Mayores de la Construcción. Madrid, 1998.
- ANDRADE*, C., CASTELLOTE, M. y ALONSO, C., An overview of electrochemical realkalisation and chloride extraction, in D.W.S. Ho, I. Godson and F. Collins Eds., Proceedings of 2nd Int. RILEM/CSIRO/ACRA Conference on Rehabilitation of Structures, Melbourne, Australia, pp. 1-12, 1998.

- ARYA, C., y SA'ID-SHAWQI, Q. Factors influencing electrochemical removal of chloride from concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26 n°6. pp. 851-860, 1996.
- ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, Madrid. Norma UNE 80-217-91, 1991.
- ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, Madrid. Norma UNE 112-010-94, 1994.
- ATKINS, C. P., SCANTLEBURY, J. D., NEDWELL, P.J. y BLATCH, S.P., Monitoring chloride concentrations in hardened cement pastes using ion selective electrodes. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, pp. 319-324, 1996
- BARNEYBACK, R.S. y DIAMOND, S., Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 11, pp. 279-285, 1981.
- BENNETT, J.E.; SCHUE, T.J., CLEAR, K. C., LANKARD., D.L., HARTT, N.H., y SWIAT, W.J., Protection of concrete bridge components: Laboratory Studies, Strategic Highway Res. Program, Report SHRP-S-657, 201, 1993.
- BENNETT*, J. E., y SCHUE, T. J., Chloride removal implementation guide, Report No. SHRP-S-347; p.45. Strategic Highway Res. Program, Washington, D.C., 1993.
- BENNETT, J.E., BLASIUS, J. R., MITCHELL, T. A., TURK, T. R. y SCHUE, T. J., Apparatus for the removal of chloride from reinforced concrete structures, U.S. Patent number 5296120, 1994.
- BERTOLINI, L., YU, S. W., y PAGE, C.L., Effects of electrochemical chloride extraction on chemical and mechanical properties of hydrated cement paste. *Advances in Cement Res.*, 8, N°31 July, pp. 93-100, 1996.
- BONNET, D., y RUBAUD, M., Contribution á l'étude du comportement des métaux dans les bétons carbonatés, *Cahiers du Centre Scient. Et Tech. du Bat.* (n° 168) Cahier n° 1371, Abril 1976.
- BRITISH, STANDARDS INSTITUTION. BS 1881, partes 6 y 24.
- BUENFELD, N.R., y BROOMFIELD, J.P., Effect of chloride removal on rebar bond strength and concrete properties. *Corrosion and Corrosion Protection Steel in Concrete*. Vol. 2 Ed. R.N. Swamy. Sheffield AC. Press, 1994.
- BYFORS, K., HANSSON, C.M. y TRITTHART, J. Pore solution expression as a method to determine the influence of mineral additives on chloride binding. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 16, pp. 760-770, 1986.

- CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. y ALONSO, C., Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments. *Cem. Concr. Res.* Vol. 29, pp. 1799-1806, 1999.
- CASTELLOTE*, M., ANDRADE, C. y ALONSO, C., Electrochemical chloride extraction: influence of testing conditions and mathematical modelling. *Advances in Cement Res.*, 11, N°2 Apr., pp. 63-80, 1999.
- CASTELLOTE**, M., ANDRADE, C. y ALONSO, C., Changes in concrete pore size distribution due to electrochemical chloride migration trials. *ACI Materials Journal*, Vol. 96, N° 3, May-June 1999.
- CASTELLOTE, M., ANDRADE, C. y ALONSO, C., Electrochemical removal of chlorides. modelling of the extraction, resulting profiles and determination of the efficient time of treatment. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 30. pp. 615-621, 2000
- CASTELLOTE, M., ALONSO, C., ANDRADE, C. y CASTRO, P. y ECHEVERRÍA, M., Alkaline leaching method for the determination of the chloride content in the aqueous phase of hardened cementitious materials, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 31, pp. 233-238, 2001.
- CHAUSSADENT, T. y ARLIGUIE, G., Afrem test procedures concerning chlorides in concrete: Extraction and titration methods, *Mater. Struct.*, Vol. 32, pp.230-234, 1999.
- CLEAR, K.C., LANKARD, D. L., N.H. HARTT, y W.J. SWIAT. Protection of concrete bridge components: Laboratory Studies, Report SHRP-S-657, 201. *Strategic Highway Res. Program*, Washington, D.C., 1993.
- CLEMENÑA, G. G., REYNOLDS, J. W., y McCORMICK, R. M., Report n° FHWARD-77-84. Virginia Department of Highway and Transportation and Federal Highway Administration, Charlottesville VA, 1976
- CLIMENT, M.A; VIQUEIRA, E.; DE VERA, G. y LÓPEZ-ATALAYA, M.M., Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar, and concrete by potentiometric titration without filtration steps. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29 pp. 893-898, 1999.
- CLIMENT, M.A.,VIQUEIRA, E.; y DE VERA, G., Bit shape geometric considerations when sampling by dry drilling for obtaining chloride profiles in concrete, *Mater. Struct.*, Vol. 34, pp. 150-154, 2001
- DE VERA, G., Tesis Doctoral, Ingreso de cloruros en hormigón. Métodos de análisis, detección no destructiva y modelización del transporte tras un aporte inicial limitado, Universidad de Alicante, 2000
- DE VERA, G., Comunicación personal, 2003.

- DHIR, R. K., JONES, M. R. y AHMED, H.E.H. Determination of total and soluble chlorides in concrete. *Cem. Concr. Res.*, 20:579, 1990.
- DIAMOND, S., Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures. *Cem. Concr. Aggreg.*, Vol. 8, pp. 97-102, 1986.
- ELSENER, B., MOLINA, M. y BÖHNI, H. Electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete structures. *Mater. Sci. and Restoration*, Ed. F.H. Wittmann, Expert Verlag Ehningen, 420, 1, 192-804, 1992.
- ELSENER, B., y MOLINA, y BÖHNI, H. The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete. *Corros. Sci.*, Vol 35, Nos 5-8, pp. 1563-1570, 1993.
- EVANS, U.R., HOAR, T.P., *Proc. Royal Soc. A* 137, pág 343, 1932.
- FELIÚ, S., ANDRADE, C., GONZÁLEZ, J.A. y ALONSO, C., A new method for in-situ measurement of electrical resistivity of reinforced concrete. *Mater. Struct.*, Vol 29 pp. 362-365. 1996
- FELIÚ, S., GONZÁLEZ, J.A., FELIÚ, S. JR y ANDRADE, C., Relationship between conductivity of concrete and corrosion of reinforcing bars. *British Corrosion Journal*. Vol 24, N° 3, 1989
- FERNÁNDEZ CÁNOVAS, M., *Hormigón. Servicio de publicaciones del Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid*, 3ª edición, 1993
- FERNÁNDEZ CÁNOVAS, M., *Patología y terapéutica del hormigón armado*, 3ª edición cap. IV, pp. 69-90. Madrid, 1994
- FLIS, J., SABOL, S., PIKERING, H.W, SEHGAL, A., OSSEO-ASARE, K., y CADY, P.D. Electrochemical measurements on concrete bridges for evaluation of reinforcement corrosion rates. *Corros.* Vol, 49, N° 7 pp 601-613, 1993
- FONTANA, M.G., *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, New York, 3ª edición, 1986.
- GONZÁLEZ, J.A., y ANDRADE, C., Determinación electroquímica cuantitativa de la velocidad de corrosión de un acero de construcción. Evaluación de la susceptibilidad al ataque por picaduras. *Materiales de construcción* n° 165. CSIC, 1977.
- GONZÁLEZ, J.A., MOLINA, A., OTERO, E., y LÓPEZ, W., On the mechanism of steel corrosion in concrete, *Mag. Concr. Res.*, 47(170), pp. 23-31, 1990.

- GONZÁLEZ, J.A., BENITO, M., BAUTISTA, A., y RAMIREZ, E., Inspección y diagnóstico de las estructuras de hormigón armado. *Rev. Metal.* 30 (nº 5), 271-282. 1994
- GRAN, G., Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. *The Analyst*, Vol. 77, 661-671, 1952.
- GREEN, W. K., LYON, S. B., SCANTLEBURY, J. D., Electrochemical changes in chloride contaminated reinforced concrete following cathodic polarisation. *Corros. Sci.*, Vol. 35, Nos 5-8, pp. 1627-1631, 1993.
- GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (GEHO), Encuesta sobre patología de estructuras de hormigón, Vol. 329, pp.51-59, 1981.
- HAQUE, M. N. y KAYYALI, O. A., Free and water soluble chloride in concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 25, p. 531, 1995.
- HASSANEIM, A.M., GLASS, G.K., BUENFELD, N.R., A mathematical model for electrochemical removal of chloride from concrete structures, *Corrosion*, Vol. 54 pp.323-332, 1998.
- HOPE, B.B., IHEKWABA, N. M., y HANSSON, C.M., Influence of multiple rebar mats on electrochemical removal of chloride from concrete. *Mater. Sci. Forum* Vols. 192-194, pp. 883-890, 1995.
- IHEKWABA, N. M. y HOPE, B.B., Mechanical properties of anodic and cathodic regions of EEC treated concrete, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, 771-780, 1996.
- IHEKWABA*, N. M., HOPE, B.B., y HAUSSON, C.M., Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26 nº7, pp. 1095-1107, 1996.
- IHEKWABA**, N. M., HOPE, B.B., y HAUSSON, C.M., Pull-out and bond degradation of steel rebars in ECE concrete, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, 267-282, 1996.
- IHEKWABA, N. M. y HOPE, B.B., Hydrogen uptake and steel properties due to electrochemical chloride extraction from reinforced concrete. *Electrochemical Methods in Corrosion Res.* VI, pp. 29-44, 1998.
- INSTITUTO BATELLE 1973-1975
- JONES, D. A., Principles and prevention of corrosion. Prentice Hall, Upper Saddle River, Nj 07458, 2ª edición, 1996.
- LANKARD, D. R., SLATER, J. E., HEDDEN, W. A., y NIESZ, D. E., Neutralisation of chloride in concrete. Batelle Columbus Laboratories, Federal Highway Administration (USA), Report N° FHWA-RD-76-60, pp. 1-143, 1975.

- LI, L.Y. y PAGE, C.L. Modelling of electrochemical chloride from concrete: influence of ionic activity coefficients *Mater. Sci.* 9, 303-308, 1998.
- LI, L.Y y PAGE, C.L., Finite element modelling of chloride removal from concrete by an electrochemical method. *Corros. Sci.* 42, 2145-2165, 2000.
- LIU, Y. y WEYERS, R. E., Modeling the time to corrosion cracking in chloride contaminated reinforced concrete structures, *ACI Materials Journal*, Vol.95(6), pp. 675-681, 1998.
- LONGUET, P., BURGLIN, y AZELWER, A., La phase liquide du ciment hydraté, *Mater. Constr. Trav. Publics*, Vol. 676, pp. 35-41, 1973.
- LÓPEZ, W., GONZÁLEZ, J.A., Influence of degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 23(2), pp. 368-376, 1993.
- MARCOTTE, T. D., IHEKWABA, N. M., HANSSON, C.M., HOPE, B.B., The effect of electrochemical chloride extraction treatment on the microstructure and mechanical properties of cementitious materials. *Advances in Concrete Technology. Second CANMET/ACI International Symposium. Las Vegas, Nevada, USA, 1995.*
- MARCOTTE, T. D., HANSSON, C.M., HOPE, B.B., The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel reinforced mortar. Part II: Microstructural characterization. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29. Pp. 1561-1568, 1999.
- MARCOTTE*, T. D., HANSSON, C.M., HOPE, B.B., The effect of the electrochemical chloride extraction treatment on steel reinforced mortar. Part I: Microstructural characterization. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 29, pp. 1555-1560, 1999.
- MARTINEZ, R., Inhibidores de corrosión para hormigón armado, *Hormigón*, Vol. 38, pp. 48-50, 1998.
- MASLEHUDDIN, M., PAGE, C. L., RASHEEDUZZAFAR y AL-MANA, A. I., Effect of temperature on pore solution chemistry and reinforcement corrosion in contaminated concrete. En *Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction*, pag 67, The Royal Society of Chemistry, Eds. C,L; Page, P.P. Bamforth y J.W. Figg. Cambridge, Reino Unido, 1996.
- MAULTZSCH, M., In 2nd Meeting RILEM TC TMC, Nov. 1998.
- MIETZ, J., Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures. Publicación N° 24 de la European Federation of Corrosión. The Institute of Materials, London, 1998.

- MORRISON, G. L., VIRMANI, Y. P., STRATTON, F.W., y GILLILAND, W.J. Chloride removal and monomer impregnation of bridge deck concrete by electro-osmosis. Kansas Department of Transportation, Federal Highway Administration (USA), Report N° FHWA-KS-RD-74-1, pp. 1-41, 1976.
- NEWMAN, J. Resistance for flow of current to a disk. Journal of electrochemical society n° 107, pp. 501-502, 1996.
- NGALA, V. T. y PAGE, C.L., Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cem. Concr. Res., Vol. 27 995-1007, 1997.
- NOTEBY, European Patent Application N° 86302888.2, 1986.
- NZERIBE, IHEKWABA, M. y HOPE, B.B., Mechanical properties of anodic and cathodic regions of electrochemical chloride ion extraction (ece) treated concrete. Cem. Concr. Res., Vol. 26 n°5, pp. 771-780, 1996.
- PAGE, C.L., LAMBERT, P. y VASSIE., P.R.W., Investigations of reinforcement corrosion. I. The pore electrolyte phase in chloride contaminated concrete. Mater. Struct., Vol. 24, pp. 243-252, 1991.
- PAGE, C.L., YU, S. W., BERTOLINI, L., Some potential side-Effects of Electrochemical Chloride removal from Reinforced Concrete; in Proceedings of International Conference U.K. Corrosion & Eurocorr 94, Chamaleon Press, pp. 228-38 London, U.K., 1994.
- POLDER, R. B., Electrochemical chloride removal of reinforced concrete primis after 16 years sea water exposure, COST 509 annual report 1993 of project NL-2; TNO Report 94-BT-RO462, Delft, The Netherlands, 22, 1993.
- POLDER*, R. B., WALKER, R., Chloride removal from a reinforced concrete quay wall laboratory test, N° Report 93-BT-R1114, Delft, The Netherlands, 21, 1993.
- POLDER, R. B., WALKER, R., PAGE, C.L., Electrochemical chloride removal tests of concrete cores from a coastal structure. Paper for the International Conference on Corrosion and Corrosion protection of Steel in Concrete University of Sheffield. 1994.
- RESTAURACIÓN DE EDIFICIOS, S.A. (RESA), Tratamientos electroquímicos que solucionan la enfermedad del hormigón (Norcure). Valencia.
- RODRIGUEZ, J., ORTEGA, L., y GARCÍA, M., Medida de la velocidad de corrosión de las armaduras en estructuras de hormigón mediante un equipo desarrollado dentro del proyecto Eureka EU-401. Hormigón y acero. 4º trimestre 1993.

- ROPER, H., Method for inhibiting concrete cancer, World Intellectual Property Organization, International Patent Publication number WO 93/21130, 1993.
- SA'ID-SHAWQI, Q., ARYA, C., VASSIE, P.R, Numerical modelling of electrochemical chloride removal from concrete, 1998.
- SCHIESSL, P., Corrosion of reinforcement, Comité Euro-International du Beton CEB, boletín nº 152, Durability of concrete structures, pp. 73-93, 1984.
- SIEGWART, M., LYNES, J. F., y McFARLAND, B. J., Change of pore size in concrete due to electrochemical chloride extraction and possible implications for the migration of ions, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 33, 1211-1221, 2003.
- SLATER, J. E., LANKARD, D. R., y MORELAND, P.J., Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks. *Materials Performance*, vol. 15, 21-26, 1976
- STERN, M., GEARY A., *J. Electrochemical Soc.*, Vol. 104, p. 56, 1957.
- SURYAVANSHI, A. K., SWAMY, R.N., Stability of Friedel's salt in carbonated concrete structural elements, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, 729-741, 1996.
- TANG, L., BERNTSSON, L., AAVIK, J., y NILSSON, L.O., Effect of an electrical field on the removal of chloride ions from concrete slabs. *Advances in Concrete Technology. Second CANMET/ACI International Symposium. Las Vegas, Nevada, USA, 1995.*
- TAYLOR, H.F.W., *La Química de los cementos*, Urmo, S.A. de Ediciones Bilbao, 1967.
- TRITTHART, J., Chloride binding in cement. *Cem. Concr. Res.*, Vol.19, pp. 586-594 y pp. 683-691, 1989.
- TRITTHART, J., Changes in pore water composition and in total chloride content at different levels of cement paste plates under different storage conditions. *Cem. Concr. Res.*, Vol. 22, pp. 129-138, 1992.
- TRITTHART, J., PETERSON, K., y SORENSEN, B., Electrochemical removal of chloride from hardened cement paste. *Cem. and Concr. Res.*, Vol. 23, pp. 1095-1104, 1993.
- TRITTHART, J., Changes in the composition of pore solution and solids during electrochemical chloride removal in contaminated concrete. *Advances in Concrete Technology. Second CANMET/ACI International Symposium. Las Vegas, Nevada, USA, 1995.*
- TRITTHART, J., Electrochemical chloride removal a case study and laboratory tests. *University of Technology, Graz, Austria, 1996.*

- TRITTHART, J. Electrochemical chloride removal: an overview and scientific aspects, in J. Skalny y S. Mindess Eds., Mater. Sci. of Concrete V, published by the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA, pp. 401-441, 1998.
- TRITTHART, J., Ion transport in cement paste during electrochemical chloride removal. *Advances in Cement Res.*, 11, N° 4 Oct, 149-160, 1999.
- TUUTTI, K., Corrosion of steel in concrete. *CBI Forskning Res.* N°4, 1982.
- VENNESLAND, Ø., OPSAHL, O.A. y Russell-Rayner, A.P., Removal of chlorides from concrete, European Patent Application number 86302888.2, Publication number 0 200 428, 1986.
- VENNESLAND, Ø., HOLSETH, O., MOHOLTON, OPSALH, ARFINN, O., MILLER. Process for rehabilitating internally reinforced concrete by removal of chlorides. European Patent Application. Número de publicación 0-398-117, 1990.
- VENNESLAND*, Ø., OPSAHL, O.A. y MILLER, J.B., Process for rehabilitating internally reinforced concrete by removal of chlorides, European Patent Application number 90108562.1, Publication number 0 398 117, 1990.
- VENNESLAND, Ø., HUMSTAD, E.P, GAUTEFALL O., WUSTAD, G. Electrochemical removal of chlorides from concrete. Effect on bond strength and removal efficiency. *Corrosion of reinforcement in concrete construction*, Eds. PAGE, C.L., P.B. Bamforth and J.W. Figg, Royal Society of Chemistry, pp. 448-455. Cambridge, 1996.
- VERBECK, G., Carbonation of hydrated pórtland cement. *P:C:A: Boletín* n° 87. Febrero. Washington, 1958.
- WAGNER, C. y TRAUD, W. Z., *Elektrochem.* Vol. 44, p. 391, 1938.
- WANG, J. Y. LIA, L. Y. y PAGE, C.L., Two-dimensional model of electrochemical chloride removal from concrete *Computational Mater. Sci.* Vol. 20, 196-212, 2001.
- YU, S. W., PAGE, C.L., Computer simulation of ionic migration during electrochemical chloride extraction from hardened concrete. *British Corrosion Journal* Vol.31 N° 1, 1996.

7. Anexos

7.1 Concentraciones de cloruros para el bloque A

BLOQUE A 1

(antes del tratamiento, 4/7/00)
(testigo cerca del cruce de las armaduras)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-40	20	0.183	2.195
40-65	52.5	0.252	3.022
65-98	81.5	0.333	4.003
98-140	119	0.247	2.965
140-160	150	0.161	1.932

BLOQUE A 3

(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6$ C/m², 16/7/00)
testigo cerca del cruce de las armaduras, 31/7/00)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.082	0.995
25-43	34	0.036	0.432
43-88	60.5	0.055	0.656
88-108	98	0.085	1.018
108-128	118	0.041	0.494
128-150	139	0.030	0.359

BLOQUE A 2

(antes del tratamiento, 4/7/00)
(testigo lejos del cruce de las armaduras)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-26	13	0.301	3.619
26-56	41	0.139	1.672
56-100	78	0.150	1.806

BLOQUE A 4

(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, 16/7/00)
 testigo lejos del cruce de las armaduras, 31/7/00)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-35	17.5	0.126	1.514
35-65	50	0.097	1.161
65-80	72.5	0.202	2.422
90-120	105	0.053	0.639

7.2 Valores de Ecorr e Icorr para el bloque A

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$) (sin paradas de 15 días)

	t = 0 h 16/6/00	t = 265 h, 16/7/00 medida 25/9/00	medida 8/11/00
Icorr ($\mu \text{ A/cm}^2$)	0.23	2.19	2.83
Ecorr (mV)	-657	-204	-297

7.3 Concentraciones de cloruros para el bloque B

BLOQUE B 1

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-33	16.5	0.307	3.685
33-63	48	0.315	3.782
63-90	76.5	0.303	3.637

BLOQUE B 2

(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$,)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-40	20	0.133	1.600
40-80	60	0.063	0.758
80-96	89	0.125	1.498
96-110	103	0.070	0.846

BLOQUE B 3(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$,)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.134	1.608
30-63	46.5	0.057	0.6870
63-88	75.5	0.089	1.070
93-113	103	0.056	0.6743

BLOQUE B 4(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$,)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-15	7.5	0.0188	0.226
15-30	22.5	0.1516	1.819
30-50	40	0.0409	0.491
50-70	60	0.0604	0.725
70-95	77.5	0.0272	0.327
95-118	11.5	0.0002	0.002

7.4 Valores de E_{corr} , I_{corr} y Resistividad para el bloque B**MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA
(densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)**

	t = 0 h	t = 59 h,	t = 93 h, 16/7/99	t = 308 h,26/7/99 medida 26/7/99	medida 21/9/99
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)			1.33	18.85	0.92
E_{corr} (mV)			-386	-736	-139
Resistividad ($\text{k}\Omega\text{-cm}$)					10.75

7.5 Concentraciones de cloruros para el bloque C

BLOQUE C 1

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.297	3.565
25-55	40	0.232	2.785
55-100	77.5	0.118	1.414

BLOQUE C 2(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.108	1.300
30-63	46.5	0.112	1.348
63-90	79.5	0.116	1.394
90-105	97.5	0.096	1.159

BLOQUE C 3(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.111	1.332
30-60	45	0.085	1.026
60-85	72.5	0.166	1.997
90-100	95	0.121	1.456

BLOQUE C 4(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.0757	0.908
30-65	47.5	0.0607	0.729
65-85	75	0.0235	0.282

7.6 Valores de E_{corr} , I_{corr} y Resistividad para el bloque C

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 2 \text{ A/m}^2$)					
	t = 0 h 9/6/99		t = 300 h, 20/7/99	t = 730 h, 10/8/99 medida 7/9/99	
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	1.41		1.296	0.376	
E_{corr} (mV)	-671		-253	-59	
Resistividad ($\text{K}\Omega\text{-cm}$)				19.025 (22/9/99)	

7.7 Concentraciones de cloruros para el bloque D

BLOQUE D 1			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl^- masa de hormigón	% Cl^- masa de cemento
0-25	12.5	0.441	5.294
30-60	40	0.273	3.277
60-98	79	0.360	4.322

BLOQUE D 2			
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl^- masa de hormigón	% Cl^- masa de cemento
0-36	18	0.072	0.860
36-70	53	0.314	3.773
70-110	90	0.239	2.872

BLOQUE D 3			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl^- masa de hormigón	% Cl^- masa de cemento
0-46	23	0.008	0.096
46-83	64.5	0.032	0.384
83-113	98	0.011	0.130

BLOQUE D 4(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.045	0.537
30-68	49	0.024	0.287
73-113	93	0.054	0.654

7.8 Valores de E_{corr}, I_{corr} y Resistividad para el bloque D
MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA
 (densidad de corriente aplicada, $I = 1 \text{ A/m}^2$)
BLOQUE D

	t = 0 h 3/9/99	t = 230 h, 23/9/99 medida 24/9/99	t = 449 h, 7/10/99 medida 7/10/99	t = 1473 h, 22/11/99
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	0.778	2.59	4.3	1.822
E_{corr} (mV)	-163	-289	-303	-74
Resistividad(K cm)				

7.9 Concentraciones de cloruros para el bloque P1HB

BLOQUE P1HB

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-30	15	0.609	3.986
30-53	41.5	0.341	4.099
53-80	66.5	0.648	4.241
80-113	96.5	0.551	3.607
113-156	134.5	0.670	4.389
156-190	173	0.518	3.389

BLOQUE P1HB(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-37	18.5	0.495	3.243
37-62	49.5	0.304	3.648
67-92	79.5	0.356	2.331
97-122	109.5	0.550	3.605
127-147	137	0.323	3.880
147-172	159.5	0.248	2.578
177-192	183	0.215	2.979

BLOQUE P1HB(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-27	13.5	0.119	0.781
27-52	39.5	0.423	2.771
57-87	72	0.214	1.399
87-112	99.5	0.316	2.070
117-142	134.5	0.224	2.696
147-180	163.5	0.225	2.704

7.10 Valores de E_{corr} e I_{corr} para el bloque P1HB**MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA**
(densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)
(con paradas de 15 días)

	t = 0 h 16/6/00	t = 380 h, 14/8/00 medida 25/9/00	
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	2.09	5,64	
E_{corr} (mV)	-596	-483	

7.11 Concentraciones de cloruros para el bloque P2HB

BLOQUE P2HB			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-36	18	0.639	4.183
66-91	78.5	0.785	5.138
135-160	147.5	0.576	3.769

BLOQUE P2HB			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.504	3.297
30-60	45	0.584	3.820
60-85	72.5	0.352	4.226
90-110	100	0.787	5.149
110-135	122.5	0.344	2.254
140-170	155	0.649	4.246
170-190	180	0.340	2.225

BLOQUE P2HB			
(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-35	17.5	0.121	0.794
35-60	47.5	0.143	0.936
65-90	77.5	0.492	3.218
95-120	107.5	0.559	3.656
125-170	147.5	0.440	2.880

7.12 Valores de Ecorr e Icorr para el bloque P2HB

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 2 \text{ A/m}^2$) (con paradas de 15 días)			
	t = 0 h 14/7/00	t = 270 h, 15/9/00 medida 25/9/00	t = 711 h, 24/10/00 medida 8/11/00
Icorr ($\mu \text{ A/cm}^2$)	2.04	5,70	3.60
Ecorr (mV)	-580	-565	-646

7.13 Concentraciones de cloruros para el bloque E

BLOQUE E 1			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-29	14.5	0.240	2.881
29-74	51.5	0.274	3.289
74-105	89.5	0.143	1.717

BLOQUE E 2			
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.084	1.004
30-63	46.5	0.081	0.977
63-85	74	0.249	2.991

BLOQUE E 3			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.019	0.228
30-52	41	0.006	0.072
52-91	71.5	0.031	0.371

BLOQUE E 4

(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-34	17	0.029	0.343
34-80	57	0.008	0.091
80-110	95	0.028	0.332

7.14 Valores de E_{corr}, I_{corr} y Resistividad para el bloque E

**MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA
(densidad de corriente aplicada, $I = 2 \text{ A/m}^2$)
(con paradas de 15 días)**

	t = 0 h 6/9/99	t = 176 h,	t = 176 h (a los 15 días) 27/9/99	t = 320 h, 4/10/99 (desconectado ese día)	t = 320 h, 5/10/99	t = 776 h, 8/11/99 día fin EEC
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	1.33	0.87	0.588	6.1	1.709	2.771
E_{corr} (mV)	-606	-26	96	-556	+6	-70
Resistividad (K$\Omega \cdot \text{m}$)	1.97	4.9				

7.15 Concentraciones de cloruros para el bloque P3HB

BLOQUE P3HB

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-21	10.5	0.520	3.405
51-65	58	0.624	4.087
95-116	105.5	0.622	4.069
146-171	158.5	0.512	3.354
171-199	185	0.295	3.546

BLOQUE P3HB(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.307	2.010
30-45	37.5	0.236	1.545
45-70	57.5	0.385	2.520
75-100	87.5	0.382	2.497
105-130	117.5	0.493	3.226
135-160	147.5	0.489	3.199
165-188	176.5	0.494	3.233

7.16 Valores de Ecorr e Icorr para el bloque P3HB

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA
 (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)
 (sin paradas de 15 días)

	t = 0 h 14/7/00	t = 800 h, 4/9/00 medida 25/9/00	
Icorr ($\mu \text{ A/cm}^2$)	2.13	4,90	
Ecorr (mV)	-591	-521	

7.17 Concentraciones de cloruros para el bloque P2HM

BLOQUE P2HM

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-135	67.5	0.209	2.507
135-165	150.5	0.234	2.809
165-185	175	0.281	3.371

BLOQUE P2HM			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-35	17.5	0.098	1.177
35-76	58	0.139	1.669
76-120	96	0.093	1.112
120-180	150	0.022	0.268

BLOQUE P2HM			
(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.015	0.187
30-60	45	0.016	0.191
60-95	77.5	0.069	0.824
95-140	117.5	0.016	0.196
140-170	155	0.011	0.137

7.18 Valores de E_{corr} e I_{corr} para el bloque P2HM

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$) (sin paradas de 15 días)			
	t = 0 h 14/7/00	t = 620 h, 8/11/00	
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	1.23	3.70	
E_{corr} (mV)	-591	-647	

7.19 Concentraciones de cloruros para el Pilar

PILAR A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.209	2.515
30-55	42.5	0.217	2.605
55-88	71.5	0.295	3.539
88-130	109	0.284	3.414
130-160	145	0.213	2.558
160-190	175	0.320	3.841

PILAR B			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.211	2.531
25-50	37.5	0.102	1.224
50-75	62.5	0.150	1.807
75-100	87.5	0.185	2.220
100-125	112.5	1.158	1.903
125-168	146.5	0.140	1.686

PILAR C			
(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.087	1.140
30-55	42.5	0.125	1.507
60-93	76.5	0.094	1.128
103-129	116	0.173	2.080
129-173	151	0.167	2.007

PILAR D			
(después del tratamiento, $q = 10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-36	18	0.097	1.160
36-70	53	0.100	1.205
70-107	98.5	0.155	1.859
107-141	123.5	0.145	1.742
141-188	164.5	0.126	1.516

7.20 Concentraciones de cloruros para el Pilar de doble barra

PILAR DE DOBLE BARRA A

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-25	12.5	0.291	3.494
30-49	39.5	0.244	2.935
49-120	84.5	0.245	2.939
120-190	155	0.227	2.729

PILAR DE DOBLE BARRA B

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-40	20	0.210	2.523
40-76	58	0.202	2.425
76-101	88.5	0.242	2.910
120-155	137.5	0.222	2.669
155-181	168	0.2295	2.755

PILAR DE DOBLE BARRA C

(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-33	16.5	0.093	1.118
33-52	42.5	0.126	1.514
52-77	64.5	0.125	1.496
82-102	92	0.092	1.100
102-170	136	0.133	2.160

PILAR DE DOBLE BARRA D

(después del tratamiento, $q = 10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-43	21.5	0.141	1.695
43-66	54.5	0.116	1.400
66-144	105	0.126	1.517
144-177	160.5	0.111	1.333

7.21 Concentraciones de cloruros para la Viga

VIGA A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-65	32.5	0.293	3.520
70-91	80.5	0.399	4.790
91-157	124	0.336	4.034

VIGA C			
(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-57	28.5	0.243	2.930
57-87	72	0.242	2.903
87-122	104.5	0.337	4.052
122-150	136	0.270	3.240
150-173	161.5	0.258	3.094

VIGA D			
(después del tratamiento, $q = 10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-44	22	0.182	2.192
44-88	66	0.148	1.780
88-142	115	0.123	1.478
142-185	163.5	0.167	2.004

7.22 Concentraciones de cloruros para la Zapata

ZAPATA A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-64	32	0.338	4.054
64-79	71.5	0.326	3.925
79-100	89.5	0.337	4.051

ZAPATA C

(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-39	19.5	0.137	1.646
39-112	75.5	0.231	2.767
112-136	124	0.145	1.747
136-175	155.5	0.238	2.860

ZAPATA D

(después del tratamiento, $q = 10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-41	20.5	0.210	2.533
41-86	63.5	0.167	2.014
86-130	108	0.165	1.988
130-162	146	0.058	0.697
162-183	172.5	0.049	0.591

7.23 Concentraciones de cloruros para la Losa

LOSA A

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-50	25	0.347	4.172
50-80	65	0.294	3.536
80-110	95	0.337	4.050
110-130	120	0.280	3.361
130-160	145	0.324	3.889

LOSA C

(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-40	20	0.263	3.156
40-60	50	0.281	3.376
60-89	74.5	0.258	3.100
89-114	101.5	0.282	3.386

114-140	127	0.202	2.432
LOSA D			
(después del tratamiento, $q = 10 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-28	14	0.206	2.482
28-57	42.5	0.242	2.923
57-86	71.5	0.252	3.028
86-124	105	0.222	2.680
127-147	137	0.186	2.235
147-168	157.5	0.129	1.551
168-200	184	0.112	1.348

7.24 Valores de Ecorr e Icorr para el Pilar

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)					
	t = 0 h	t = 242 h, 20/12/00 medida 31/3/00	t = 550 h, 3/5/00 medida 14/6/00	t = 550 h, 25/9/00 medida 7/10/00	2/7/03
Icorr ($\mu \text{ A/cm}^2$)		4.52	4.13	8.4	1.46
Ecorr (mV)		-438	-650	-709	-770

7.25 Valores de Ecorr e Icorr para el Pilar de doble barra

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)					
	t = 0 h 22/11/99	t = 200 h, 21/12/00 medida 31/3/00	t = 550 h, 3/5/00 medida 14/6/00	t = 550 h, 8/11/00	2/7/03
Icorr ($\mu \text{ A/cm}^2$)	1.635	2.65	1.37	4.76	2.91
Ecorr (mV)	-367	-410	-609	-636	-697

7.26 Valores de E_{corr} e I_{corr} para el Viga

	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)				
	t = 260 h, 27/3/00 medida 31/3/00	t = 260 h, 27/3/00 medida 14/6/00	t = 260 h, 27/3/00 medida 14/7/00	t = 400 h, 8/11/00	2/7/03
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	4.8	6.83	7.79	3.14	3.04
E_{corr} (mV)	306	-657	-671	-568	-723

7.27 Valores de E_{corr} e I_{corr} para la Zapata

	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)				
	t = 0 h	t = 260 h, 31/3/00 medida 14/6/00	t = 500 h, 7/7/00 medida 25/9/00	t = 500 h, 8/11/00	2/7/03
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)		6.28	1.37	3.97	0.42
E_{corr} (mV)		-534	-588	-522	-654

7.28 Valores de E_{corr} e I_{corr} para la Losa

	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)				
	t = 0 h	t = 260 h, 24/3/00 medida 31/3/00	t = 260 h, 24/3/00 medida 16/6/00	t = 400 h, 29/6/00 med 14/7/00	2/7/03
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)		1.35	1.65	4.15	1.02
E_{corr} (mV)		-419	-540	-302	-663

7.29 Concentraciones de cloruros para la Columna 1

COLUMNA 1 A				
(antes del tratamiento)				
Profundidad(mm)		% Cl⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.8722	0.4536	1.3258
20-40	27.3	0.8319	0.4023	1.2342
40-60	47.3	0.7500	0.1800	0.9300
60-80	67.3	0.7981	0.1495	0.9476
80-100	87.3	0.6941	0.3548	1.0489

COLUMNA 1 B				
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1250000 \text{ C}$, $t = 90 \text{ h}$)				
Profundidad(mm)		% Cl⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.2041	0.2593	0.4634
20-40	27.3	0.1891	0.1774	0.3665
40-60	47.3	0.2470	0.0396	0.2866
60-80	67.3	0.6155	0.1663	0.7818
80-100	87.3	0.8234	0.8293	1.6527

COLUMNA 1 C				
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1250000 \text{ C}$, $t = 90 \text{ h}$)				
(después de 15 días en la cámara)				
Profundidad(mm)		% Cl⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.2938	0.1644	0.4582
20-40	27.3	0.4185	0.4147	0.8332
40-60	47.3	0.2808	0.2463	0.5271
60-80	67.3	0.5043	0.3620	0.8663
80-100	87.3	0.9157	0.6928	1.6085

COLUMNA 1 D

(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 3320000 \text{ C}$, $t = 278 \text{ h}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.2938	0.1644	0.4582
20-40	27.3	0.4185	0.4147	0.8332
40-60	47.3	0.2808	0.2463	0.5271
60-80	67.3	0.5043	0.3620	0.8663
80-100	87.3	0.9157	0.6928	1.6085

7.30 Concentraciones de cloruros para la Columna 2

COLUMNA 2 A

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.8722	0.4536	1.3258
20-40	27.3	0.8319	0.4023	1.2342
40-60	47.3	0.7500	0.1800	0.9300
60-80	67.3	0.7981	0.1495	0.9476
80-100	87.3	0.6941	0.3548	1.0489

COLUMNA 2 B

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1450000 \text{ C}$, $t = 116 \text{ h}$, $V = 30 \text{ V}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.2041	0.2593	0.4634
20-40	27.3	0.1891	0.1774	0.3665
40-60	47.3	0.2470	0.0396	0.2866
60-80	67.3	0.6155	0.1663	0.7818
80-100	87.3	0.8234	0.8293	1.6527

COLUMNA 2 C

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1450000 \text{ C}$, $t = 116 \text{ h}$)
(después de 15 días en la cámara)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.3074	0.2996	0.6070
20-40	27.3	0.4829	0.4374	0.9203
40-60	47.3	0.4783	0.4810	0.9593
60-80	67.3	0.5277	0.3464	0.8741
80-100	87.3	0.5134	0.3965	0.9099

COLUMNA 2 D

(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 3150000 \text{ C}$, $t = 285 \text{ h}$, $V = 50 \text{ V}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.3535	0.4485	0.8020
20-40	27.3	0.3321	0.5121	0.8442
40-60	47.3	0.4497	0.4784	0.9281
60-80	67.3	0.2938	0.6953	0.9891
80-100	87.3	0.4452	0.5678	1.013

7.31 Concentraciones de cloruros para la Columna 3

COLUMNA 3 A

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.8722	0.4536	1.3258
20-40	27.3	0.8319	0.4023	1.2342
40-60	47.3	0.7500	0.1800	0.9300
60-80	67.3	0.7981	0.1495	0.9476
80-100	87.3	0.6941	0.3548	1.0489

COLUMNA 3 B

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1300000 \text{ C}$, $t = 114 \text{ h}$, $V = 25 \text{ V}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.3542	0.1761	0.5303
20-40	27.3	0.2177	0.2028	0.4205
40-60	47.3	0.4491	-	0.4205
60-80	67.3	0.6304	0.1729	0.8033
80-100	87.3	0.8592	0.1059	0.9651

COLUMNA 3 C

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1300000 \text{ C}$, $t = 114 \text{ h}$)
(después de 15 días en la cámara)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.4029	0.1716	0.5745
20-40	27.3	0.2964	0.0948	0.3912
40-60	47.3	0.4075	0.3191	0.7266
60-80	67.3	0.6057	0.3061	0.9118
80-100	87.3	0.6031	0.3237	0.9268

COLUMNA 3 D

(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 3150000 \text{ C}$, $t = 285 \text{ h}$, $V = 25 \text{ V}$)

Profundidad (mm)		% Cl ⁻ referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.3574	0.4543	0.8117
20-40	27.3	0.2886	0.2320	0.5206
40-60	47.3	0.3652	0.3464	0.7116
60-80	67.3	0.7370	0.5630	1.3000
80-100	87.3	0.8533	0.7669	1.6202

7.32 Concentraciones de cloruros para la Columna Cuadrada

COLUMNA CUADRADA A				
(antes del tratamiento)				
Profundidad(mm)		% Cl- referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.8050	0.841	1.646
20-40	27.3	0.4484	0.8884	1.3368
40-60	47.3	0.7738	0.992	1.7658
60-80	67.3	0.7681	0.7852	1.5533
80-100	87.3	0.9042	0.729	1.6332

COLUMNA CUADRADA B				
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1600000 \text{ C}$, $t = 124 \text{ h}$, $V = 60 \text{ V}$)				
Profundidad(mm)		% Cl- referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.6046	0.2832	0.8878
20-40	27.3	0.6250	0.2348	0.8598
40-60	47.3	0.6925	0.4715	1.1640
60-80	67.3	0.5664	0.4396	1.0060
80-100	87.3	0.5982	0.5833	1.1815

COLUMNA CUADRADA C				
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 1600000 \text{ C}$, $t = 124 \text{ h}$, $V = 60 \text{ V}$)				
(después de 15 días en la cámara)				
Profundidad(mm)		% Cl- referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.4029	0.1716	0.5745
20-40	27.3	0.2964	0.0948	0.3912
40-60	47.3	0.4075	0.3191	0.7266
60-80	67.3	0.6057	0.3061	0.9118
80-100	87.3	0.6031	0.3237	0.9268

COLUMNA CUADRADA D				
(fin del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 4000000 \text{ C}$, $t = 385 \text{ h}$, $V = 75 \text{ V}$)				
Profundidad(mm)		% Cl- referidos al masa de cemento		
		libres	ligados	totales
0-20	8.4	0.3444	0.7682	1.1126
20-40	27.3	0.5000	0.4989	0.9989
40-60	47.3	0.4605	0.4208	0.8813
60-80	67.3	0.5364	0.5892	1.1256
80-100	87.3	0.8726	0.6917	1.5643

7.33 Valores de E_{corr} , I_{corr} y Resistividad para la columna 1

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)			
	t = 0 h en cámara de humedad	t = 280 h seco	
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	3.91	0.60	
E_{corr} (mV)	-490	-79.2	
Resistividad ($\text{K}\Omega \text{ cm}$)	2.45		

7.34 Valores de E_{corr} , I_{corr} y Resistividad para la columna 2

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)					
	t = 0 h, en cámara de humedad	t = 280 h	t = 280 h, en cámara de humedad 15 días	t = 280 h, fin del tratamiento, en cámara de humedad 25 días	9 meses después del fin del tratamiento
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	5.29	3.05	9.02	5.18	0.65
E_{corr} (mV)	-489.9	-227.9	-286	-267.5	-545.8
Resistividad ($\text{K}\Omega \text{ cm}$)	2.45	14.6		6.6	0.2

7.35 Valores de E_{corr} , I_{corr} y Resistividad obtenidos para la columna 3

MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TÉCNICA (densidad de corriente aplicada, $I = 5 \text{ A/m}^2$)					
	t = 0 h, en cámara de humedad	t = 110 h mismo día desconexión	t = 110 h, en cámara de humedad 15 días	t = 280 h, fin del tratamiento, en cámara de humedad 25 días	
I_{corr} ($\mu \text{ A/cm}^2$)	5.29	6.36	5.75	5.63	
E_{corr} (mV)	-489.9	-1075	-261.2	-305	
Resistividad ($k\Omega \text{ cm}$)	2.45	0	8.49	10.6	

7.36 Concentraciones de cloruros para la Probeta 4

PROBETA 4 A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl^- masa de hormigón	% Cl^- masa de cemento
0-7	2.02	0.0675	0.4387
7-12	6.83	0.0622	0.4042
12-17	11.83	0.0836	0.5433
17-22	16.83	0.0935	0.6077
22-27	21.83	0.0832	0.5407
27-32	26.83	0.0874	0.5680
32-37	31.83	0.0816	0.5303
37-42	36.83	0.0804	0.5225
42-47	41.83	0.0850	0.5524

PROBETA 4 B

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 64400 \text{ C}$, $t = 208 \text{ h}$)
(al día siguiente de desconectar)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.1018	0.6616
7-12	6.83	0.0895	0.5817
12-17	11.83	0.0631	0.4101
17-22	16.83	0.0307	0.1995
22-27	21.83	0.0416	0.2704
27-32	26.83	0.0403	0.2619
32-37	31.83	0.0371	0.2411
37-42	36.83	0.0279	0.1813
42-47	41.83	0.0327	0.2125

PROBETA 4 C

(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 64400 \text{ C}$, $t = 208 \text{ h}$)
(a los 15 días del fin de la primera etapa)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.0782	0.5082
7-12	6.83	0.1162	0.7552
12-17	11.83	0.0586	0.3808
17-22	16.83	0.0433	0.2814
22-27	21.83	0.0420	0.2730
27-32	26.83	0.0456	0.2964
32-37	31.83	0.0572	0.3717
37-42	36.83	0.0405	0.2632
42-47	41.83	0.0114	0.0741

PROBETA 4 D

(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 157000 \text{ C}$, $t = 460 \text{ h}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.0784	0.5095
7-12	6.83	0.0542	0.3522
12-17	11.83	0.0498	0.3237
17-22	16.83	0.0435	0.2827
22-27	21.83	0.0307	0.1995
27-32	26.83	0.0232	0.1508
32-37	31.83	0.0241	0.1566
37-42	36.83	0.0281	0.1826
42-47	41.83	0.0201	0.1306

7.37 Concentraciones de cloruros para la Probeta 5

PROBETA 5 A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.0675	0.4387
7-12	6.83	0.0622	0.4042
12-17	11.83	0.0836	0.5433
17-22	16.83	0.0935	0.6077
22-27	21.83	0.0832	0.5407
27-32	26.83	0.0874	0.5680
32-37	31.83	0.0816	0.5303
37-42	36.83	0.0804	0.5225
42-47	41.83	0.0850	0.5524
PROBETA 5 B			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 64400 \text{ C}$, $t = 208 \text{ h}$)			
(al día siguiente de desconectar)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.2522	1.6392
7-12	6.83	0.1435	0.9326
12-17	11.83	0.1216	0.7903
17-22	16.83	0.1215	0.7896
22-27	21.83	0.0955	0.6207
27-32	26.83	0.0905	0.5882
32-37	31.83	0.0753	0.4894
37-42	36.83	0.0548	0.3561
42-47	41.83	0.0862	0.5602
PROBETA 5 C			
(después del tratamiento, $q = 2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 64400 \text{ C}$, $t = 208 \text{ h}$)			
(a los 15 días del fin de la primera etapa)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.1257	0.8169
7-12	6.83	0.1056	0.6863
12-17	11.83	0.0907	0.5895
17-22	16.83	0.0782	0.5082
22-27	21.83	0.0620	0.4029
27-32	26.83	0.0517	0.3360
32-37	31.83	0.0408	0.2652
37-42	36.83	0.0287	0.1865
42-47	41.83	0.0211	0.1371

PROBETA 5 D(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 157673 \text{ C}$, $t = 520 \text{ h}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.0871	0.5661
7-12	6.83	0.0681	0.4426
12-17	11.83	0.0548	0.3561
17-22	16.83	0.0614	0.3990
22-27	21.83	0.0350	0.2275
27-32	26.83	0.0215	0.1397
32-37	31.83	0.0202	0.1313
37-42	36.83	0.0151	0.0981
42-47	41.83	0.0179	0.1163

7.38 Concentraciones de cloruros para la Probeta 6

PROBETA 6 A

(antes del tratamiento)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
Cerca del acero (cátodo)		0.1494	0.9717
Cerca superficie (ánodo)		0.1691	1.1002

PROBETA 6 D(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 157000 \text{ C}$, $t = 460 \text{ h}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.0578	0.3760
7-12	6.83	0.0532	0.3460
12-17	11.83	0.0482	0.3135
17-22	16.83	0.0340	0.2212
22-27	21.83	0.0308	0.2003
27-32	26.83	0.0230	0.1496

7.39 Concentraciones de cloruros para la Probeta 7

PROBETA 7 A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
Cerca del acero (cátodo)		0.1494	0.9717
		0.1691	1.1002

PROBETA 7 D			
(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 157000 \text{ C}$, $t = 460 \text{ h}$)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0,0799	0,5197
7-12	6.83	0,0758	0,4930
12-17	11.83	0,0722	0,4696
17-22	16.83	0,0600	0,3903
22-27	21.83	0,0432	0,2810
27-32	26.83	0,0274	0,1782
32-37	31.83	0,0199	0,1294
37-42	36.83	0,0207	0,1346
42-47	41.83	0,0182	0,1184

7.40 Concentraciones de cloruros para la Probeta 8

PROBETA 8 A			
(antes del tratamiento)			
Profundidad(mm)		% Cl⁻ masa de hormigón	% Cl⁻ masa de cemento
Cerca del acero (cátodo)		0.1494	0.9717
Cerca superficie (ánodo)		0.1691	1.1002

PROBETA 8 D

(después del tratamiento, $q = 5 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $Q = 157000 \text{ C}$, $t = 460 \text{ h}$)

Profundidad(mm)		% Cl ⁻ masa de hormigón	% Cl ⁻ masa de cemento
0-7	2.02	0.0274	0.1782
7-12	6.83	0.0208	0.1353
12-17	11.83	0.0168	0.1093
17-22	16.83	0.0237	0.1542
22-27	21.83	0.0206	0.1340
27-32	26.83	0.0188	0.1223
32-37	31.83	0.0925	0.6017
37-42	36.83	0.0608	0.3954

7.41 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero R

PROBETA R

Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos

Serie	% Cl ⁻ referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
R0	0	0,0000	0,0034	0,0034
R1	0.05	0,0053	0,0100	0,0153
R2	0.15	0,0127	0,0230	0,0357
R3	0.3	0,0225	0,0508	0,0733
R4	0.4	0,0337	0,0615	0,0952
R5	0.6	0,0715	0,0799	0,1514
R6	0.8	0,1082	0,0835	0,1917
R7	1	0,1407	0,0923	0,2330
R8	2	0,3563	0,1653	0,5216

PROBETA R				
(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 282 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0,105	0,103	0,208
7-12	6,83	0,1254	0,0842	0,2096
12-17	11,83	0,0734	0,104	0,177
17-22	16,83	0,0886	0,093	0,182
23-18	23,17	0,0938	0,0866	0,180
28-23	28,17	0,074	0,0642	0,138
33-28	33,17	0,037	0,0366	0,073
40-33	37,98	0,0159	0,0481	0,064

7.42 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero SR

PROBETA SR				
Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos				
Serie	% Cl⁻ referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
SR0	0	0,0000	0,0022	0,0022
SR1	0.05	0,0098	0,0101	0,0199
SR2	0.15	0,0188	0,0171	0,0359
SR3	0.3	0,0409	0,0333	0,0742
SR4	0.4	0,0600	0,0355	0,0955
SR5	0.6	0,0924	0,0529	0,1453
SR6	0.8	0,1320	0,0598	0,1918
SR7	1	0,1795	0,0578	0,2373
SR8	2	0,3872	0,0911	0,4783

PROBETA SR				
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 70 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0,2564	0,0515	0,3079
7-12	6,83	0,3671	0,1269	0,4940
12-17	11,83	0,354	0,146	0,5000
17-22	16,83	0,3766	0,131	0,5079
23-18	23,17	0,3369	0,1331	0,4700
28-23	28,17	0,218	0,1673	0,3849
33-28	33,17	0,143	0,0775	0,2204
40-33	37,98	0,0612	0,0045	0,0657

PROBETA SR				
(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 280 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0,1512	0,0535	0,2047
7-12	6,83	0,0853	0,0405	0,1258
12-17	11,83	0,1137	0,0371	0,1508
17-22	16,83	0,1250	0,0102	0,1352
23-18	23,17	0,0892	0,0811	0,1703
28-23	28,17	0,0764	0,0576	0,1340
33-28	33,17	0,0321	0,0505	0,0826
40-33	37,98	0,0190	0,0258	0,0448

7.44 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero C

PROBETA C				
Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos				
Serie	% Cl ⁻ referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
C0	0	0,0000	0,0025	0,0025
C1	0.05	0,0123	0,0025	0,0147
C2	0.15	0,0205	0,0201	0,0405
C3	0.3	0,0315	0,0435	0,0750
C4	0.4	0,0433	0,0490	0,0924
C5	0.6	0,0843	0,0607	0,1450
C6	0.8	0,1069	0,0815	0,1884
C7	1	0,1379	0,1159	0,2538
C8	2	0,2906	0,2095	0,5001

PROBETA C				
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 70 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0,1516	0,1672	0,3188
7-12	6,83	0,2442	0,2283	0,4725
12-17	11,83	0,2562	0,4068	0,663
17-22	16,83	0,2152	0,238	0,4535
23-18	23,17	0,2176	0,2399	0,458
28-23	28,17	0,226	0,1631	0,389
33-28	33,17	0,212	0,2412	0,453
40-33	37,98	0,1352	0,1847	0,320

PROBETA C(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 300 \text{ h}$)

Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0,1500	0,1838	0,3338
7-12	6,83	0,1400	0,2002	0,3402
12-17	11,83	0,1479	0,2150	0,3629
17-22	16,83	0,2419	0,1718	0,4137
23-18	23,17	0,1955	0,2328	0,4283
28-23	28,17	0,2323	0,1749	0,4072
33-28	33,17	0,1538	0,1656	0,3194
40-33	37,98	0,0358	0,0729	0,1087

7.45 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero E

PROBETA E

Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos

Serie	% Cl^- referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
ES0	0	0.0249	-	0.0212
ES1	0.05	0.0294	-	0.0276
ES2	0.1	0.0202	0.0136	0.0337
ES3	0.15	0.0300	0.0134	0.0434
ES4	0.2	0.0334	0.0241	0.0575
ES5	0.3	0.0465	0.0320	0.0785
ES6	0.4	0.0559	0.0345	0.0904
ES7	0.6	0.0819	0.0650	0.1469
ES8	0.8	0.1142	0.0797	0.1939
ES9	1	0.1329	0.0931	0.2260
ES10	2	0.3123	0.2006	0.5129

PROBETA E				
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 70 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.2276	0.0764	0.3040
7-12	6,83	0.2659	0.2180	0.4939
12-17	11,83			0.5138
17-22	16,83	0.2936	0.2088	0.5024
23-18	23,17	0.2902	0.2315	0.5217
28-23	28,17	0.2832	0.1824	0.4655
33-28	33,17	0.2154	0.2091	0.4246
40-33	37,98	0.0963	0.0906	0.1869

PROBETA E				
(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 290 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.2035	0.1195	0.3230
7-12	6,83	0.2675	0.2188	0.4863
12-17	11,83	0.3279	0.1595	0.4874
17-22	16,83	0.2558	0.2073	0.4631
23-18	23,17	0.2158	0.1832	0.3990
28-23	28,17	0.069	0.235	0.3040
33-28	33,17	0.0868	0.1348	0.2216
40-33	37,98	0.1374		0.0633

7.46 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero H

PROBETA H				
Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos				
Serie	% Cl ⁻ referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
H0	0	0.0177	-	0.0088
H1	0.05	0.0246	-	0.0154
H2	0.1	0.0267	0.0013	0.0280
H3	0.15	0.0337	0.0055	0.0392
H4	0.2	0.0405	0.0113	0.0518
H5	0.3	0.0511	0.0060	0.0571
H6	0.4	0.0746	0.0064	0.0810
H7	0.6	0.1012	0.0229	0.1241
H8	0.8	0.1213	0.0473	0.1686
H9	1	0.1633	0.0614	0.2247
H10	2	0.3490	0.1152	0.4642

PROBETA H				
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 70 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.2495	0.1035	0.3530
7-12	6,83	0.3437	0.1748	0.5185
12-17	11,83	0.3295	0.2657	0.5952
17-22	16,83	0.3269	0.1666	0.4935
23-18	23,17	0.3612	0.2059	0.5671
28-23	28,17	0.3410	0.1937	0.5347
33-28	33,17	0.3192	0.1629	0.4821
40-33	37,98	0.2416	0.0181	0.2597

PROBETA H				
(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 300 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.1263	0.0642	0.1905
7-12	6,83	0.1450	0.1209	0.2659
12-17	11,83	0.2060	0.1138	0.3198
17-22	16,83	0.1817	0.1008	0.2825
23-18	23,17	0.2025	0.0995	0.3020
28-23	28,17	0.1482	0.0826	0.2308
33-28	33,17	0.1005	0.0288	0.1293
40-33	37,98	0.0393	0.0211	0.0604

7.47 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero F

PROBETA F				
Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos				
Serie	% Cl⁻ referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
F0	0	0.0108	0.0172	0.0280
F1	0.05	0.0178	0.0236	0.0414
F2	0.1	0.0219	0.0231	0.0450
F3	0.15	0.0285	0.0293	0.0578
F4	0.2	0.0333	0.0352	0.0685
F5	0.3	0.0459	0.0401	0.0860
F6	0.4	0.0546	0.0614	0.1160
F7	0.6	0.0918	0.0623	0.1541
F8	0.8	0.1193	0.0540	0.1733
F9	1	0.1517	0.1007	0.2524
F10	2	0.3226	0.1591	0.4817

PROBETA F

(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 70 \text{ h}$)

Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.1517	0.1201	0.2718
7-12	6,83	0.2897	0.1558	0.4455
12-17	11,83	0.2718	0.1788	0.4506
17-22	16,83	0.2406	0.1440	0.3846
23-18	23,17	0.2808	0.1878	0.4686
28-23	28,17	0.2379	0.1602	0.3981
33-28	33,17	0.1460	0.0763	0.2223
40-33	37,98	0.0587	0.0812	0.1399

PROBETA F

(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 290 \text{ h}$)

Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.0609	0.1153	0.1762
7-12	6,83	0.0601	0.1117	0.1718
12-17	11,83	0.0772	0.1238	0.2010
17-22	16,83	0.1112	0.0721	0.1833
23-18	23,17	0.0628	0.1152	0.1780
28-23	28,17	0.0050	0.1349	0.1399
33-28	33,17	0.0460	0.0372	0.0832
40-33	37,98	0.0064	0.0238	0.0302

7.48 Concentraciones de cloruros para la probeta de mortero A

PROBETA A				
Probeta de 4 x 4 x 16 cm con cloruros añadidos				
Serie	% Cl ⁻ referido masa cemento	% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
A0	0	0	0,0005	0,0005
A1	0.05	0	0,0113	0,0113
A2	0.15	0,0087	0,0222	0,0309
A3	0.3	0,0183	0,0434	0,0617
A4	0.4	0,0239	0,0575	0,0814
A5	0.6	0,0443	0,0822	0,1265
A6	0.8	0,0596	0,1126	0,1722
A7	1	0,093	0,1252	0,2182
A8	2	0,2368	0,1951	0,4319

PROBETA A				
(después del tratamiento, $q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 70 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.1705	0.0084	0.1789
7-12	6,83	0.0948	0.1825	0.2773
12-17	11,83	0.1380	0.2332	0.3712
17-22	16,83	0.0967	0.091	0.1877
23-18	23,17	0.1458	0.092	0.2378
28-23	28,17	0.2003	0.0595	0.2598
33-28	33,17	0.1808	0.024	0.2048
40-33	37,98	0.0743	0.0621	0.1364

PROBETA A				
(después del tratamiento, $q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$, $t = 340 \text{ h}$)				
Profundidad (mm)		% Cloruros referido masa mortero		
		libres	ligados	totales
0-7	2,02	0.1550	0.1010	0.2560
7-12	6,83	0.0874	0.0709	0.1583
12-17	11,83	0.1165	0.0320	0.1485
17-22	16,83	0.1281	0.0121	0.1402
23-18	23,17	0.0915	0.0366	0.1281
28-23	28,17	0.0784	0.0028	0.0812
33-28	33,17	0.0330	-0.0002	0.0328
40-33	37,98	0.0195	0.0120	0.0315

7.49 Variación de la fuerza electromotriz durante la EEC, para las distintas probetas de mortero

PROBETA SR					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
	$t=115\text{h}$ (28/05/01)	$t=142\text{h}$	$t=167\text{h}$	$t=261\text{h}$ 3/06/01	$t=280\text{h}$ 4/06/01 se desconecta
$Q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$					
E (V)	7.6	8.5	8.3	9.3	9.3

PROBETA C					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
$Q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$	t=27h (27/07/01)	t=60h			
E (V)	100	140			

PROBETA C					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
$Q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$	t=0h (29/06/01)	t=57h	t=72h	t=92h 19/06/01	t=300h
E (V)	72	120	120	110	200

PROBETA E					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
$Q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$	t=48h (26/09/01)	t=70h			
E (V)	40	50			

PROBETA E					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
$Q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$	t=48h (6/07/01)	t=116h	t=166h	t=287h 19/06/01	

E (V)	22	29	120	140	
PROBETA H					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA I= 4 A/m²	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
Q = 1·10 ⁶ C/m ²	t=0h (11/10/01)	t=67h			
E (V)		40			

PROBETA H					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA I= 4 A/m²	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
Q = 4·10 ⁶ C/m ²	t=0h (17/07/01)	t=21h	t=45h	t=175h	t=216h
E (V)		77	88	90	95

PROBETA F					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA I= 4 A/m²	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
Q = 4·10 ⁶ C/m ²	t=23h (6/07/01)	t=144h	t=266h		
E (V)	40	105	150		

PROBETA A					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
$Q = 1 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$	t=12h (28/05/01)	t=25h	t=35h	t=69h 1/06/01	
E (V)	12	20	28	25	

PROBETA A					
DENSIDAD DE CORRIENTE APLICADA $I = 4 \text{ A/m}^2$	MOMENTO DE APLICACIÓN DE LA TECNICA				
$Q = 4 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$	t=141h (11/06/01)	t=215h	t=285h	t=330h 19/06/01	
E (V)	52	81	82	120	

El gran desarrollo de la construcción en los últimos 50 años se ha basado principalmente en la utilización del hormigón armado, el cual debido a sus propiedades de durabilidad y rentabilidad se ha convertido en el principal protagonista del sector.

Hasta hace algunos años se consideraba que un hormigón armado bien ejecutado tenía una duración prácticamente ilimitada. Ahora bien, tanto la experiencia como las investigaciones llevadas a cabo indican que diferentes agresiones de tipo físico, químico o mecánico causan el deterioro del mismo y dan lugar a que aparezca todo tipo de patologías asociadas.

El principal problema del hormigón armado es la corrosión de las armaduras embebidas en él, influyendo negativamente en la durabilidad de las construcciones y siendo causa de costosas reparaciones para mantener la funcionalidad y seguridad de las estructuras. Las armaduras embebidas en el hormigón están protegidas por una capa protectora de óxidos que las recubre permanentemente, manteniéndolas inalteradas por tiempo indefinido. La corrosión se inicia cuando penetran en el hormigón agentes contaminantes que rompen esta capa protectora. El desencadenamiento de la corrosión puede ser bien la carbonatación del hormigón o bien la penetración de cloruros procedentes de las sales de deshielo o del rocío marino y que tienden a destruir la capa pasivante.

Una solución alternativa si el hormigón está contaminado con cloruros, pero la corrosión no se encuentra muy avanzada es la técnica de extracción electroquímica de cloruros, EEC. Esta técnica consiste en eliminar los cloruros presentes en el hormigón a través del paso de corriente entre la armadura, que actúa como cátodo, y un sistema externo de ánodo, forzando a los iones cloruro a emigrar hacia el exterior. Esta técnica podría sustituir a los métodos tradicionales de reparación de estructuras de hormigón armado, que exigen el reemplazamiento del hormigón carbonatado o contaminado por cloruros y la limpieza a fondo de las armaduras, por métodos más costosos y nocivos para el ambiente.

El objetivo de esta tesis ha sido profundizar en la técnica de extracción electroquímica de cloruros, mediante experiencias realizadas en hormigones fabricados en el laboratorio, a los que previamente se les añadió una cierta cantidad de cloruros durante el amasado, como disolución de NaCl. Se pretende así mejorar y aclarar algunos aspectos de interés de esta técnica para poder evaluar si es un método ventajoso tanto económica como técnicamente, para solucionar el problema de la corrosión de armaduras.

Se han realizado diferentes estudios en los que se ha aplicado la técnica de EEC. Se han cambiando las condiciones experimentales con el fin de estudiar la eficiencia de la técnica en cada una de ellas. Se ha estudiado su dependencia con la posición del punto de toma de las muestras, con la densidad de corriente aplicada, con el tipo de hormigón, con las paradas realizadas en etapas intermedias de aplicación de la técnica, con el tipo de disposición geométrica de las armaduras y. con el tipo y disposición del ánodo.

También se aplicó la técnica de EEC en diferentes morteros de cemento utilizando aditivos y con objeto de analizar la capacidad de combinación de los iones cloruro en los mismos.

En todos los casos, se determinó la eficiencia de la técnica, mediante análisis químicos de las concentraciones de cloruros antes y después de la aplicación de la técnica, y en función de la profundidad.

Para la determinación del estado de corrosión, y sólo como medidas auxiliares, se han utilizado técnicas electroquímicas, medidas de la velocidad de corrosión, I_{corr} , basadas en el cálculo de la Resistencia de Polarización (R_p) y medidas de potencial de corrosión, E_{corr} .

El presente trabajo trata de evaluar como influyen las diferentes variables estudiadas en la eficiencia de la técnica y pretende aportar nuevas investigaciones en el campo de la extracción electroquímica como método de rehabilitación de estructuras de hormigón que presentan corrosión en sus armaduras debido a la presencia de cloruros.