ALARGAMIENTO DE LA VIDA ÚTIL DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO EXPUESTAS A AMBIENTES MARINOS MEDIANTE LA APLICACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

P. GARCÉS^{1*}, M. Á. CLIMENT¹, J. CARMONA², Y M. J. SÁNCHEZ DE ROJAS³

¹ Dr. en Ciencias Químicas, Catedrático, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Alicante, Alicante, España.

² Dr. Ingeniero de Caminos, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Alicante, Alicante, España

³ Dr. en Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Alicante, Alicante, España

RESUMEN

En este trabajo se presentan los antecedentes, y fundamento, de la aplicación de las técnicas de extracción electroquímica de cloruros y protección catódica como procedimiento para alargar la vida útil de estructuras de hormigón armado en ambientes marinos. Se puede conseguir mediante estas técnicas que la armadura recupere las condiciones de protección perdidas con umbrales de contenido de cloruros claramente superiores a los manejados hasta el momento en distintas normativas. Se ha estudiado la posibilidad de utilizar como ánodo una pasta de grafito-cemento para tratamientos combinados de extracción electroquímica de cloruros y protección catódica de elementos de hormigón armado en condiciones de servicio. Dichos tratamientos serían interesantes en casos de estructuras contaminadas con cloruros y permanentemente expuestas a un ambiente salino agresivo. Por último, se ha contrastado un sistema de control para asegurar la permanencia del acero de la armadura en las condiciones de protección ante la corrosión, o bien su retorno a ellas.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que puede afectar al hormigón armado es la corrosión del acero embebido. Para devolver a su estado inicial a una estructura de hormigón armado (EHA) que ha sufrido corrosión de su armadura, es necesario reparar los daños producidos. Las reparaciones tradicionales consisten básicamente en la eliminación del hormigón dañado y posiblemente contaminado por cloruros, la limpieza adecuada de la armadura, y en ocasiones sustitución, y la posterior reposición del hormigón eliminado. Pero dichas reparaciones presentan bastantes inconvenientes; sobre todo, un coste económico muy alto, además de trabajos muy laboriosos, lentos, suciedad, ruido, etc.

Algunas técnicas electroquímicas han sido utilizadas con éxito para la protección y remediación de la corrosión de la armadura en EHA. Todas esas técnicas están basadas en la disminución del potencial eléctrico del acero (Page, 1992; Mietz, 1998; Andrade, et al. 1998; Tritthart, 1998; Pedferri and Bertolini, 2000; Bertolini, 2004; Polder, 2005). Este efecto puede ser obtenido por conexión a un metal menos noble, como en la técnica por protección catódica (PC) por ánodo de sacrificio, o por conexión al polo negativo de una fuente de alimentación, como en la aplicación de la PC por corriente impresa (Page, 1997; Pedferri, 1998; Polder, 1998; Bertolini, 1998; Glass and Chadwick, 1994). El objetivo principal de la PC es detener la corrosión del acero de refuerzo, cuando esta ya se ha iniciado. Existe una variante de la PC denominada prevención catódica (PreC), según Pedferri et al. (Pedferri, 1998; Polder, 1998; Bertolini, 1998). El objetivo de la PreC es prevenir el inicio de la corrosión del acero en estructuras nuevas. Ambas, PC y PreC, son técnicas permanentes. Estás técnicas pueden ser consideradas como sofisticadas en el sentido de que necesitan garantizar el mantenimiento (PreC), o la nueva formación y mantenimiento (PC), de la capa pasivante en el acero, por mantenimiento del potencial del acero por debajo del potencial de picadura impuesto por la presencia de cierta concentración de cloruros (Pedferri, 1998; Polder, 1998; Bertolini, 1998; Glass and Chadwick, 1994). Estas condiciones electroquímicas inducen a la reducción de la relación $[Cl^-]/[OH^-]$, en la interfase acero/hormigón. Una contribución significativa y beneficiosa en el mantenimiento de la capa pasivante viene del llamado “efecto barrera de penetración de cloruros”, mencionado por Pedferri (Pedferri and Bertolini, 2000; Bertolini 2004.; Polder, 2005; Page, 1997; Pedferri, 1998), puesto que la polaridad del campo eléctrico induce un efecto repelente a la entrada de los iones negativos, y por lo tanto reduce los cloruros captados por el hormigón en un ambiente agresivo como es el ambiente marino.

Por otra parte, existen técnicas electroquímicas destinadas a cambiar las condiciones predominantes de corrosión de las estructuras mediante la disminución del contenido de cloruros, como la técnica de extracción electroquímica de cloruros (EEC) (Slater, et al. 1976; Vennesland, 1986; Hansson and Hansson, 1993; Elsener, et al. 1993) o mediante la realcalinización de la matriz cementicia en la interface acero-hormigón, como la técnica de realcalinización electroquímica (RE) (Andrade, et al. 1998).

La extracción electroquímica de cloruros (EEC) es una técnica que se ha demostrado eficaz en tratamientos anticorrosión de las armaduras del hormigón armado. Se basa en la utilización del sistema de electrolisis para la extracción de los cloruros presentes en el hormigón. Los cloruros (Cl^-) son iones cargados negativamente. Mediante el paso de corriente continua entre la armadura, que actúa como cátodo (se conecta al polo negativo de la fuente de alimentación), y una disposición externa, que actúa como ánodo (se conecta al polo positivo de la fuente de alimentación), se fuerza a los cloruros a migrar hacia el exterior a través de la estructura porosa del hormigón por la acción del campo eléctrico creado. Así no es necesario sustituir el hormigón contaminado y, una vez extraída una cantidad suficiente de cloruros, se aumenta la vida útil de la estructura, Figura 1.

Figura 1. Fundamento de la técnica de extracción electroquímica de cloruros

Al aplicar la EEC, la densidad de corriente está en el rango de $0.5\text{--}5.0\text{ A/m}^2$ de hormigón, y el tiempo de aplicación es de unas semanas. Esta técnica ha sido investigada y desarrollada desde los años 70 del pasado siglo, utilizando habitualmente como ánodo una malla metálica de acero o de Ti-RuO_2 . Aunque no es fácil conseguir en trabajos en campo porcentajes de extracción superiores al 40%, la investigación desarrollada demuestra que, si el proceso corrosivo no está muy avanzado, este rendimiento puede ser suficiente para reducir la velocidad de corrosión. Sucede que, aunque la estructura sigue conteniendo Cl^- , estos iones han migrado separándose de las armaduras y por lo tanto no les afectan. Un segundo efecto positivo del tratamiento de EEC es la aparición de iones hidróxido en la superficie de las armaduras, incrementando el pH y facilitando por lo tanto el efecto de retorno a las condiciones de protección (Mietz, 1998; Andrade, et al. 1998; Tritthart, 1998).

El Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Alicante ha estado desarrollando una línea de investigación centrada, en una primera fase, en la aplicación de la técnica electroquímica de extracción electroquímica de cloruros (EEC), utilizando diferentes ánodos tradicionales (Garcés, et al. 2006; Sánchez de Rojas, et al. 2006; Climent, et al. 2006).

Dentro de esta primera fase, se realizaron trabajos orientados a la aportación de conocimiento, y en consecuencia criterios, sobre el diseño de elementos constructivos en función de maximizar los efectos de los tratamientos electroquímicos a aplicar para el alargamiento de su vida útil. En estos trabajos se utilizó siempre una malla de Ti-RuO_2 como ánodo. Un ejemplo de estos trabajos es el estudio del efecto de la disposición de las armaduras sobre la eficiencia de la EEC (Garcés, et al. 2006; Sánchez de Rojas, et al. 2006).

En la Figura 2 se muestran dos tipos diferentes de disposiciones de las armaduras, correspondientes a un pilar y a una viga. 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, Figura 3.

Figura 2. Bloques pilar y viga

En el primer rango (entre ánodo y cátodo) los iones cloruro sólo 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. La velocidad de transporte de iones OH^- cerca del cátodo es más baja que la velocidad a la que se genera estos mismos iones debido a las reacciones electroquímicas en el cátodo (Tritthart, 1998). Por tanto, la concentración de iones OH^- aumenta con el tiempo durante el proceso de EEC, lo cual es un hecho muy positivo desde el punto de vista de la durabilidad.

Por otra parte, hay que considerar lo que ocurre en la segunda región, entre los dos niveles de armaduras. Puesto que el flujo de corriente tiene lugar principalmente en 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 nivel de armaduras (más cercanas al ánodo), cargadas negativamente. 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.

Figura 3. Comparación de la eficiencia de la EEC, para el pilar y viga en función de la profundidad. Adaptada de Garcés (Garcés, et al. 2006).

Los resultados experimentales obtenidos en este estudio demuestran las diferentes eficiencias 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 (Garcés, et al. 2006; Sánchez de Rojas, et al. 2006). Este comportamiento se da en la viga. En esta estructura 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. 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 y de 38-60% para la viga, Figura 3. El pilar, con los dos niveles idénticos, las armaduras alineadas, presenta un comportamiento distinto. En esta estructura, 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.

Por lo tanto, se concluye que la eficiencia en la extracción depende de la disposición del refuerzo. Pero siempre se puede extraer cloruros entre dos capas de armaduras de acero

También, dentro de esta primera fase, y con el fin de abaratar el coste de la aplicación de la EEC se probaron diferentes soluciones para el ánodo externo. Para tal fin se ensayaron como ánodos: una malla rígida de Ti-RuO₂ y un fieltro de grafito, ambos envueltos con polipropileno en un sistema tipo sándwich, Figura 4. Concluyéndose que si se tiene suficiente cuidado en evitar un contacto defectuoso entre la capa de fieltro o la malla de Ti-RuO₂ y la superficie del elemento constructivo la eficiencia obtenida debe ser similar. No obstante, se hace más fácil conseguir un buen contacto entre el sistema anódico y la superficie del hormigón al utilizar fieltro de grafito, más flexible (Climent, et al. 2006). especificaciones.

Figura 4. Ánodos ensayados inicialmente: una malla rígida de Ti-RuO₂ y un fieltro de grafito, ambos envueltos con polipropileno en un sistema tipo sándwich. Adaptada de Climent (Climent, et al. 2006)

Ya en una segunda fase, la investigación se centró en el estudio de la viabilidad del uso de una pasta de cemento conductora (PCC), basada en mezclas de cemento con diferentes materiales carbonosos, como recubrimiento anódico de la superficie del hormigón para aplicaciones electroquímicas en EHA (Pérez, et al. 2010; Carmona, et al. 2015; Cañón, et al. 2013; Del Moral, et al. 2013; Carmon, et al. 2015, Climent, et al. 2016; Carmona, et al. 2017; Climent, et al. 2019). Se comprobó en primera instancia que las eficiencias de estos ánodos, en relación a la extracción de Cl⁻, fueron similares a las obtenidas con un ánodo tradicionalmente usado en EEC, tal como la malla de Ti-RuO₂ (Pérez, 2010) Figura 5. La pasta de cemento conductora es más versátil como ánodo pues permite una mayor facilidad de aplicación en diferentes tipos de superficie y además la posibilidad de su reutilización.

Figura 5. Ánodo de malla de Ti-RuO₂ y ánodo de pasta de cemento conductora

En un siguiente trabajo se estudió el efecto de la forma de los elementos en estructuras de hormigón armado sobre la eficiencia obtenida al aplicar la técnica de EEC y comparando el resultado al utilizar como ánodo una malla de Ti-RuO₂ frente a una pasta de cemento conductora. Los resultados mostraron que, para elementos estructurales isotrópicos como un pilar de base cilíndrica, ambos ánodos, ver Figura 6, muestran casi igual comportamiento desde el punto de vista de la eficiencia en la extracción de Cl⁻ manteniendo constantes el resto de las variables. En el caso de elementos anisotrópicos, como un pilar de base rectangular, con distribución no uniforme del acero en la armadura, se aplicó el método estándar de elementos finitos, observándose diferencias en la densidad de flujo de corriente durante el tratamiento, ver Figura 6. Este efecto de la forma se evidenció al obtener las eficiencias de la aplicación de la EEC (Carmona, et al. 2015).

Figura 6: Esquemas de diferentes flujos del campo eléctrico durante la aplicación de EEC en un elemento vertical isótropo (sección circular y reforzado regularmente) y un elemento vertical anisotrópico (sección rectangular y reforzado convencionalmente en las esquinas). Las líneas de corriente fueron calculadas utilizando el método de los elementos finitos. Adaptada de (Carmona, et al. 2015).

Una de las posibilidades más atractivas ofrecida por estas capas conductoras anódicas es la posibilidad de la aplicación combinada sucesiva de EEC y PC, sin cambiar el ánodo (Carmona, et al. 2015; Climent, et al. 2019). Esta combinación de tratamientos puede ser conveniente en el caso de estructuras muy contaminadas con iones Cl⁻, y cuyo nivel de contaminación ambiental por cloruros se espere que se mantenga alto en el futuro, por ejemplo, en el caso de EHA expuestas a ambientes marinos agresivos. En estos casos puede ser considerado necesario primero reducir el contenido de Cl⁻ por aplicación de la EEC, y después mantener el acero protegido mediante un tratamiento permanente de PC, sin la necesidad de aplicar una densidad de corriente muy alta durante la aplicación de la PC, y por tanto

reduciendo el riesgo de mal funcionamiento del ánodo debido a la acidificación producida en la superficie.

Las condiciones de operación de las citadas técnicas electroquímicas difieren en cada caso (Carmona, et al. 2015; Cañón, et al 2013; Del Moral, et al. 2013; Carmona, et al. 2015; Climent, et al. 2016; Carmona, et al. 2017; Climent, et al. 2019). La densidad de corriente típica en las aplicaciones de la técnica de EEC se sitúa en el rango de 1-5 A/m², mientras que la densidad de carga eléctrica pasada se sitúa habitualmente entre 1x10⁶ y 5x10⁶ C/m². Desde un punto de electroquímico la densidad de corriente debe ser definida refiriéndola a la superficie del electrodo, i.e. la superficie del cátodo, el acero de refuerzo. Sin embargo, en el campo de las aplicaciones en ingeniería a veces es difícil saber con exactitud el área del acero de refuerzo. En consecuencia, muchas veces la densidad de corriente es referida a la superficie expuesta de hormigón, la cual, en el caso de sistemas de capas anódicas coincide con el área del ánodo. Por otra parte, la técnica de protección catódica PC aplica típicamente valores de densidades de corriente entre 5 y 20 mA/m², mientras que la PreC necesita solamente 1-3 mA/m². No obstante, en el caso de la PC la densidad de corriente necesaria para conseguir una protección efectiva del acero es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de Cl⁻ en el hormigón.

A continuación, se expone el programa experimental y principales resultados obtenidos en la aplicación combinada y sucesiva de EEC y PC, sin cambiar el ánodo, una pasta de cemento conductora. Esta combinación de tratamientos puede ser conveniente en el caso de estructuras muy contaminadas con iones Cl⁻, y cuyo nivel de contaminación ambiental por cloruros se espere que se mantenga alto en el futuro, por ejemplo, en el caso de EHA expuestas a ambientes marinos agresivos.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Metodología

Las probetas de ensayo destinadas a ser ensayadas mediante PC o EEC+PC fueron preparadas con hormigón al que se añadió iones Cl⁻ en el agua de amasado. En la Tabla 1 se muestra la nomenclatura de las probetas para la aplicación de las técnicas electroquímicas. Todas las probetas fueron sometidas al mismo régimen de contaminación de Cl⁻ durante las 24 semanas que duraron los tratamientos de PC: rociado semanal de 65ml de una disolución de NaCl 0.5M sobre la superficie del hormigón o sobre la superficie de la capa anódica, a fin de simular la contaminación continua de cloruros debido, por ejemplo, a la exposición de la EHA a un ambiente marino muy agresivo como se ha mencionado anteriormente.

Tabla 1. Nomenclatura de las probetas para la aplicación de las técnicas electroquímicas

Probeta	Contenido inicial de Cl ⁻ (% referido masa cemento)	Tratamiento electroquímico aplicado
P	0%	-
R	2%	-
ER	2%	EEC
A	2%	PC
EA	2%	EEE + PC

2.2. Probetas de hormigón reforzado

Las probetas fueron elementos prismáticos de hormigón reforzado, con unas dimensiones de 18x18x8cm³, que fueron reforzados con una cuadrícula de 16x 16cm² compuesta de 6 barras de acero (5mm de diámetro) soldadas simétricamente formando cuadrados de 5cm de diámetro, y situada 2cm por debajo del ánodo, Figura 7.

Figura 7. Esquema del refuerzo de las probetas y la conexión del sistema catódico (refuerzo de acero). Adaptado de Carmona (Carmona, et al. 2015).

La dosificación del hormigón fue la que se muestra en la Tabla 1. Se preparó una mezcla con un 2% de Cl^- (añadido al agua de amasado a partir de NaCl) relativos a la masa de cemento para probetas usadas en las aplicaciones de PC o en los tratamientos combinados de (EEC+PC), ver Tabla 2. Una vez que los moldes fueron retirados, las probetas fueron curadas en un ambiente de HR del 95-98% durante 28 días. Las características resistentes del hormigón endurecido fueron las siguientes: Resistencia a compresión 37.8 N/mm^2 (Ensayos de Hormigón Endurecido, 2009), porosidad 11,1% (AENOR, 2014) y densidad 2.38 T/m^3 (AENOR, 2009).

Tabla 2. Dosificación del hormigón para la preparación de las probetas de ensayo

Material	Dosificación
Cemento Portland CEM I 42.5 R	250 kg/m^3
a/c	0.65
a	1890 kg/m^3
Superplastificante	2.50 kg/m^3
NaCl	3.3% (2% Cl^- referido a masa de cemento)

La Figura 7 muestra también el sistema usado para conectar el refuerzo (cátodo) con el polo negativo de la fuente de alimentación, a través de unos conectores de cobre aislados con plástico atornillados a la armadura.

2.3 Detalles experimentales de los ensayos electroquímicos

Todos los ensayos electroquímicos fueron desarrollados utilizando una pasta de cemento conductora, obtenida al fraguar una pasta de cemento-grafito mezclando ambos componentes al 50%-50% en masa. La relación agua sólido de la pasta fue 0.8. La resistividad de la pasta de cemento-grafito fue medida mediante el método de las 4 puntas (Galao, et al. 2014).

La medida del potencial de corrosión (E_{corr}) y de todos los potenciales de electrodo se realizó utilizando electrodos de referencia de Ag/AgCl .

Dos de las probetas fueron usadas para determinar la eficiencia del proceso de EEC. Se extrajeron testigos de las mismas, y se determinaron sus perfiles de contenido de cloruros, en un caso antes y en otro después de la aplicación de la EEC. Las eficiencias obtenidas al aplicar EEC fueron calculadas

como porcentajes de reducción del contenido inicial de cloruros. La obtención del perfil de contenido de cloruros antes y después de los ensayos de EEC permite calcular las eficiencias locales y totales. Los perfiles de Cl^- fueron medidos siguiendo esencialmente los procedimientos recomendados por RILEM (Vennesland, et al 2013). Los análisis químicos del contenido de cloruros se realizaron mediante valoración potenciométrica (Climent, et al. 1999; Climent, et al. 2004). Todos los valores de contenido de cloruros fueron expresados en este trabajo como % de Cl^- relativos a la masa de cemento.

La técnica de EEC fue aplicada con una densidad de corriente de 2A/m^2 y una densidad de carga pequeña, solo de 1.5MC/m^2 relativo a la superficie del hormigón (2.6MC/m^2 relativo a la superficie del acero).

Los tratamientos de PC fueron aplicados con densidades de corriente de 15mA/m^2 (relativo a la superficie del hormigón que es la misma que la del ánodo) en dos probetas, una de ellas previamente tratada con EEC y la otra sin tratamiento previo. El valor de densidad de corriente relativo a la superficie de las barras de acero fue de 25.5mA/m^2 para el tratamiento de PC.

La aplicación de PC consistió en 2 fases:

Fase 1: Primeras 24 semanas. El tratamiento mencionado de PC fue continuamente aplicado durante las 13 primeras semanas. Entonces, la corriente eléctrica fue cortada durante 4 semanas y después los tratamientos fueron reanudados hasta el final. La contaminación con cloruros (rociado semanal de 65ml de una disolución de NaCl 0.5M sobre la superficie del hormigón) fue continuamente aplicada, incluso durante las semanas en que se cortó la corriente.

Mientras se aplicaba la técnica de PC, fueron medidos algunos parámetros electroquímicos. Durante los periodos de paso de corriente, el voltaje de alimentación de cada probeta, ΔE_{feed} , fue obtenido como la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, y los potenciales individuales tanto anódico como catódico, E_a y E_c respectivamente, fueron medidos frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl. Finalmente, a fin de valorar la eficiencia de la PC como condiciones reales de mantenimiento de las condiciones de protección del acero el criterio “100mV de caída” fue utilizado, como se especifica en ISO 1296:2012 (ISO, 2001). Este criterio ha sido ampliamente utilizado para este propósito por diferentes investigadores (Glass, et al. 2001; Liu and Shi, 2012; Dugarte, et al. 2015; Christodoulou, et al. 2010). El método consiste en obtener la caída de potencial (ΔE_{decay}) que es la diferencia entre el E_c^{4h} (El valor del E_c 4 horas después del corte de corriente), y el potencial catódico 1s después de cortar la corriente E_{cio} . El valor mínimo de esta caída debe ser de 100mV para una adecuada protección del acero frente a la corrosión.

Una vez finalizado el proceso de aplicación de las técnicas electroquímicas, se extrajeron testigos de todas las probetas ensayadas, y sus respectivos perfiles de contenidos de cloruros fueron obtenidos. Esto se hizo con el propósito de evaluar el efecto neto de los tratamientos electroquímicos en el nivel de iones Cl^- captados por las probetas de hormigón armado durante la exposición continua a un ambiente muy agresivo.

Fase 2. Al final de la fase 1 se observó que todas las probetas habían perdido las condiciones de protección del acero, evidenciado por unos valores de ΔE_{decay} menores de 100mV. Entonces se decidió empezar esta segunda fase con el objetivo de recuperar las condiciones de protección del acero a base de ajustar la densidad de corriente de los tratamientos de PC. El procedimiento consistió en aumentar progresivamente la densidad de corriente durante 4 semanas, empezando por el valor de 20mA/m^2 , hasta conseguir de nuevo alcanzar condiciones de protección ($\Delta E_{\text{decay}} \geq 100\text{mV}$).

3. RESULTADOS Y APLICACIÓN

3.1 Aplicación de la EEC

Dos probetas de hormigón reforzado fueron sometidas a la aplicación de la técnica de EEC antes de empezar la primera fase de aplicación de los tratamientos de PC. Una vez acabado el proceso de EEC con los parámetros establecidos, se obtuvieron los perfiles de contenido de Cl^- , correspondientes a los estados antes y después del tratamiento de EEC. Las eficiencias locales, entendidas como porcentajes de Cl^- extraídos, están representadas en la Figura 8. La media de Cl^- extraídos fue del 51% del contenido inicial, i.e. el contenido residual de Cl^- en el hormigón después de la EEC fue aproximadamente del 1% referido a la masa de cemento. Esto indica un buen comportamiento del proceso de EEC aplicado a un hormigón de cemento portland utilizando como ánodo una capa de pasta de cemento conductora mediante adición de grafito PCC, para una relativamente baja densidad de carga aplicada, $1.5 \times 10^6 \text{ C/m}^2$ relativo a la superficie del hormigón. Este resultado puede ser comparado con el 41% de eficiencia obtenido para un elemento muy similar de hormigón reforzado, con el mismo contenido inicial de Cl^- , sometido a un tratamiento de EEC, usando como ánodo una malla de Ti-RuO_2 , y pasando una densidad de carga total de $1 \times 10^6 \text{ C/m}^2$ (Pérez, 2010).

Figura 8. Perfiles de contenido de Cl^- (eje Y1), correspondientes a los estados antes y después del tratamiento de EEC. En el Y2 se representan las eficiencias locales. Adaptada de (AENOR, 2009).

3.2 Primera fase de los tratamientos electroquímicos.

En esta sección se describen los resultados de los ensayos llevados a cabo para investigar el comportamiento de los ánodos de PCC durante los tratamientos electroquímicos protectivos en EHA afectados por corrosión de la armadura debido a la contaminación severa con Cl^- , siendo estos la PC, y los tratamientos combinado de EEC+PC.

Figura 9. Evolución del ΔE_{decay} durante el tratamiento de PC. A: CP; EA: ECE + CP. Todos ellos sometidos a un proceso de contaminación de Cl^- durante 24 semanas. Los tratamientos electroquímicos fueron interrumpidos desde la semana 13 a la 17. Adaptada de AENOR (AENOR, 2009).

Para verificar la efectividad de los tratamientos de PC y de la aplicación combinada de EEC+PC en la protección frente a la corrosión del acero de refuerzo, fue utilizado el criterio de “caída de 100 mV” (ISO, 2001), como se establece en la sección 2.4. La Figura 9 muestra la evolución de los valores del ΔE_{decay} para los valores de las probetas referidas en la Tabla 1, durante las 24 semanas del experimento. Los valores de ΔE_{decay} de la probeta A, tratada únicamente con PC, prácticamente nunca alcanzó el límite de 100 mV. Parece que la aplicación de una densidad de corriente de 15 mA/m^2 no fue suficiente para proveer protección al acero en estas condiciones tan agresivas: contenido inicial de Cl^- del 2% más la contaminación continua con sal (rociado semanal de la superficie de la capa anódica de PCC). Con respecto a la probeta EA (EEC+PC) las condiciones de protección del acero fueron mantenidas durante 11 semanas debido a la corriente aplicada, a pesar de la contaminación externa con Cl^- . La aplicación de PC con una densidad de corriente de 15 mA/m^2 , relativas a la superficie del hormigón, fue capaz de mantener las condiciones de protección del acero siempre que el contenido inicial de Cl^- de la probeta fuese de hasta el 1%.

Por lo tanto, en el caso de que el contenido inicial de Cl^- de la probeta fuese de alrededor del 2%, se necesitaría una densidad de corriente mayor para alcanzar las condiciones de protección (Pedferri, 1998). Estas observaciones corroboran la principal hipótesis de la presente investigación, i.e. en casos de EHA con una contaminación alta de Cl^- sometida a su vez a un ambiente agresivo de cloruros como en determinados ambiente marinos, sería ventajoso aplicar sucesivamente un tratamiento inicial de EEC para reducir el contenido de Cl^- , y entonces mantener las condiciones de protección del acero mediante la ampliación de un tratamiento continuo de PC, sin necesidad de utilizar una densidad de corriente muy alta, que eventualmente puede afectar al buen comportamiento del sistema anódico (Carmona, et al. 2015). Estos tratamientos combinados, EEC+PC, serían más convenientemente implementados con el uso como ánodos de recubrimientos conductores de PCC, puesto que el mismo ánodo puede servir para el tratamiento inicial de EEC y para el tratamiento posterior de PC.

Tabla 3. Contenido final medio de cloruros (expresados en % de Cl^- relativos a la masa de cemento) al final de las 24 semanas de exposición a una carga severa de Cl^-

Probeta	Contenido inicial de Cl^- (% referido masa cemento)	Tratamiento electroquímico previo a las 24 semanas de primera fase	Tratamiento electroquímico durante las 24 semanas de la primera fase	Contenido final medio (*) (% referido masa cemento)
P	0%	-	-	4.93%
R	2%	-	-	6.08%
ER	2%	ECE	-	4.26%
A	2%	-	PC	5.39%
EA	2%	ECE	PC	3.41%

(*)El contenido final de Cl^- fue calculado como el valor medio de los encontrados en el perfil de contenido de Cl^- en la capa de recubrimiento de hormigón (20mm de espesor).

Al final de la fase 1 todas las probetas de hormigón reforzado habían alcanzado un grado muy alto de contaminación con Cl^- , como puede apreciarse en la Tabla 3. Sin embargo, algunas comparaciones pueden ser hechas para los diferentes casos. Por ejemplo, que las probetas tratadas con EEC + PC (EA) durante la fase 1, han experimentado menor ingreso de Cl^- que la probeta de referencia ER, la cual después de la aplicación de EEC fue mantenida sin tratamiento alguno durante la fase 1. Esto representa una evidencia adicional del “efecto barrera de penetración de cloruros”, mencionado por Pedferri (Pedferri, 1998), como uno de los efectos secundarios beneficiosos, puesto que la polaridad del campo eléctrico induce un efecto repelente de los iones negativos, y por lo tanto reduce los cloruros captados por el hormigón en un ambiente agresivo de cloruros como es el ambiente marino.

3.3 Segunda fase de tratamientos electroquímicos

Dado que después de 24 semanas de la fase 1, incluyendo el periodo de interrupción de la corriente entre la semana 13 y 15, el acero de refuerzo en todas las probetas de hormigón había perdido completamente sus condiciones de protección, y quedaba demostrado que la PC de 15mA/m^2 era incapaz de restaurar las condiciones de protección, Figura 9, entonces se dio comienzo a la fase 2. La contaminación de Cl^- externa dejó de aplicarse puesto que todas las probetas habían alcanzado un contenido muy alto de Cl^- , ver Tabla 3. En estas condiciones, la PC fue aplicada con mayores valores de densidad de corriente. La cuestión fue si era posible recuperar las condiciones de protección del acero aumentando la densidad de corriente hasta un valor apropiado. Al inicio de esta segunda fase, la densidad de corriente fue establecida en 20mA/m^2 . Después de 4 semanas aplicándose PC, el valor umbral de 100 mV de ΔE_{decay} no fue alcanzado, i.e. las condiciones de protección no fueron obtenidas, Figura 10. Tampoco se alcanzó el objetivo en un segundo intento a 25mA/m^2 (Los datos no se muestran en la Figura 10). Finalmente, una tercera etapa de 40 mA/m^2 fue llevada a cabo. En este caso, después de 4 semanas, la regla de los 100 mV de ΔE_{decay} fue conseguida para las probetas EA, A y B.

Figura 10. Evolución del ΔE_{decay} para la probeta EA (EEC+PC) durante la fase 2. Primera etapa de 4 semanas donde se aplicaron 20 mA/cm^2 , y segunda etapa donde se aplicaron 40 mA/cm^2 .

Además, las condiciones de protección fueron verificadas con medidas de las diferencias en los valores del potencial de despolarización 7 días después del corte de corriente (ISO, 2001), más restrictiva, donde se deben alcanzar valores superiores a los 150 mV de ΔE_{decay} después de estos 7 días; registrándose un valor de 209 mV para EA.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo apuntan a que es posible el uso de una pasta conductora de cemento-grafito, recubriendo la superficie del elemento de hormigón reforzado, como ánodo en la aplicación de tratamientos sucesivos de técnicas electroquímicas.

Se ha demostrado que para estructuras de hormigón armado situadas en ambientes marinos agresivos, la combinación de tratamientos electroquímicos, primero EEC para reducir el contenido de cloruros y a continuación PC para mantener las condiciones de pasivación es capaz de proveer de condiciones adecuadas de protección a la armadura, siempre que se aplique el valor de densidad de corriente adecuado, de acuerdo con el contenido medio de cloruros presente en la EHA.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (código de subvención MAT2009-10866) y a la Generalitat Valenciana (código de subvención PROMETEO/2013/035). También queremos agradecer la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación Española (código de subvención BIA2016-80982-R) y por la Agencia de Desarrollo Regional Europea (código de subvención BIA2016-80982-R).

6. BIBLIOGRAFIA

Andrade, C., Castellote, M., Alonso, C. (1998), *An overview of electrochemical realkalisation and chloride extraction*, in: D.W.S. Ho, I. Godson, F.Collins (Eds.), *Rehabilitation of Structures*,

- Proceedings of 2nd International RILEM/CSIRO/ACRA Conference, Melbourne, Australia, 21–23 September 1998, RILEM, Melbourne, Australia, pp. 1–12.
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2014), *UNE 83980:2014 Durabilidad del Hormigón. Métodos de Ensayo. Determinación de la Absorción de Agua, la Densidad y la Porosidad Accesible al Agua del Hormigón (Concrete Durability. Test Methods. Determination of the Water Absorption, Density and Accessible Porosity for Water in Concrete)*, Madrid, Spain, (in Spanish).
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2009), *UNE EN 12390-7:2009 Ensayos de Hormigón Endurecido. Parte 7: Densidad del Hormigón Endurecido (Testing Hardened Concrete – Part 7: Density of Hardened Concrete)*, Madrid, Spain.
- Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R.B. (2004), *Electrochemical techniques*, in: Corrosion of Steel in Concrete, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 345–374.
- Bertolini, L., Bolzoni, F., Pedferri, P., Lazzari, L., Pastore, T. (1998), *Cathodic protection and cathodic prevention in concrete principles and applications*, J. Appl. Electrochem. 28, 1321–1331.
- Carmona, J., Garcés, P., Climent, M.A. (2015), *Efficiency of a conductive cement-based anodic system for the application of cathodic protection, cathodic prevention and electrochemical chloride extraction to control corrosion in reinforced concrete structures*, Corros. Sci. 96, 102–111.
- Carmona, J., Climent, M.A., Antón, C., de Vera, G., Garcés, P. (2015), *Shape effect of electrochemical chloride extraction in structural reinforced concrete elements using a new cement-based anodic system*, Materials 8, 2901–2917.
- Carmona, J., Climent, M.A., Garcés, P. (2017), *Influence of different ways of chloride contamination on the efficiency of cathodic protection applied on structural reinforced concrete elements*, J. Electroanal. Chem. 793, 8–17.
- Cañón, A., Garcés, P., Climent, M.A., Carmona, J., Zornoza, E. (2013), *Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder–cement as anode*, Corros. Sci. 77, 128–134.
- Christodoulou, C., Glass, G.K., Webb, J., Austin, S., Goodier, C. (2010), *Assessing the long term benefits of impressed current cathodic protection*, Corros. Sci. 52, 2671–2679.
- Climent, M.A., Viqueira, E., de Vera, G., López, M.M. (1999), *Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar and concrete by potentiometric titration without filtration steps*, Cem. Concr. Res. 29, 893–898.
- Climent, M.A., de Vera, G., Viqueira, E., López, M.M. (2004), *Generalization of the possibility of eliminating the filtration step in the determination of acid-soluble chloride content in cement and concrete by potentiometric titration*, Cem. Concr. Res. 34, 2291–2300.
- Climent, M.A., Carmona, J., Garcés, P. (2019), *Application of combined electrochemical treatments to reinforced concrete: Electrochemical chloride extraction plus cathodic protection*, Hormigón y Acero 69 (S1), 43–51.
- Climent, M.A., Sánchez de Rojas, M^a.J., De Vera, G., Garcés, P. (2006), *Effect of type of anodic arrangements on the efficiency of electrochemical chloride removal from concrete*. ACI Materials Journal 103, 243–250.
- Climent, M.A., Carmona, J., Garcés, P. (2016), *Graphite–cement paste: a new coating of reinforced concrete structural elements for the application of electrochemical anti-corrosion treatments*, Coatings, 6, 32.
- Del Moral, B., Galao, O., Antón, C., Climent, M.A., Garcés, P. (2013), *Usability of cement paste containing carbon nanofibres as an anode in electrochemical chloride extraction from concrete*, Mater. Constr. 63 (309), 39–48.
- Dugarte, M., Sagüés, A.A., Williams, K., (2015), *Cathodic prevention for reinforcing steel in cracked concrete of chloride contaminated structures*. in: Proceedings of CORROSION 2015 Conference,

- NACE-2015-6102, Houston, TX, USA, 15–19 March 2015, NACE International, Houston, TX, USA, p. 11.
- Elsener, B., Molina, M., Böhni, H. (1993), *The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete*, Corros. Sci. 35, 1563–1570.
- Ensayos de Hormigón Endurecido (2009). *Parte 3: Determinación de la Resistencia a Compresión de Probetas (Testing Hardened Concrete – Part 3: Compressive Strength of Test Specimens)*, Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), Madrid, Spain.
- Garcés, P., Sánchez de Rojas, M.J., Climent, M.A. (2006), *Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to the reinforced concrete structures*, Corros. Sci. 48, 531–545.
- Galao, O., Baeza, F.J., Zornoza, E., Garcés, P. (2014), *Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF*, Cem. Concr. Comp. 46, 90–98.
- Glass, G.K., Chadwick, J.R. (1994), *An investigation into the mechanisms of protection afforded by a cathodic current and the implications for advances in the field of cathodic protection*, Corros. Sci. 36, 2193–2209.
- Glass, G.K., Hassanein, A.M., Buenfeld, N.R. (2001), *Cathodic protection afforded by an intermittent current applied to reinforced concrete*, Corros. Sci. 43, 1111–1131.
- Hansson, I.L.H., Hansson, C.M. (1993), *Electrochemical extraction of chlorides from concrete. Part I – A qualitative model of the process*, Cem. Concr. Res. 23 (5), 1141–1152.
- ISO (2001), *ISO 12696: 2012. Cathodic Protection of Steel in Concrete*, ISO, Geneva, Switzerland, 2012.
- Liu, Y., Shi, X. (2012), *Modeling cathodic prevention for unconventional concrete in salt-laden environment*, Anti-Corros. Methods Mater. 59, 121–131.
- Mietz, J. (1998), *Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concrete structures: a state of the art report*, in: Publication Number 24 of the European Federation of Corrosion, IOM Communications Ltd, London, UK, pp. 57.
- Page, C. L. (1992), *Interfacial effects of electrochemical protection method applied to steel in chloride containing concrete*, in: D.W.S. Ho, F. Collins (Eds.), *Proceedings of the International RILEM/CSIRO/ACRA Conference on Rehabilitation of Concrete Structures*, Melbourne, Australia 1992, RILEM, Melbourne, Australia, pp. 179–187.
- Page, C. L. (1997), *Cathodic protection of reinforced concrete. Principles and applications*, in: *Proceedings of the International Conference on Repair of Concrete Structures*, Svolvær, Norway, pp. 123–132.
- Pedferri, P. (1998), *Cathodic protection and cathodic prevention*, Constr. Build. Mater. 10 (1996) 391–402.
- Pedferri, P., Bertolini, L. (2000), *Tecniche elettrochimiche (Electrochemical techniques)*, in: *La Durabilità del Calcestruzzo Armato (The Durability of Reinforced Concrete)*, McGraw-Hill, Milano, Italy, pp. 253–273.
- Pérez, A., Climent, M.A., Garcés, P. (2010), *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode*, Corros. Sci. 52, 1576–1581.
- Polder, R. B. (1998), *Cathodic protection of reinforced-concrete structures in The Netherlands – experience and developments*, Heron 43 (1), 3–14.
- Polder, R. B. (2005), *Electrochemical techniques for corrosion protection and maintenance*, in: H. Böhni (Ed.), *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 215–241.
- Sánchez de Rojas, M.J., Garcés, P., Climent, M.A. (2006), *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: variables affecting treatment efficiency*, Mater. Constr. 56 (284), 17–26.
- Slater, J.E., Lankard, D.R., Moreland, P.J. (1976), *Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks*, Mater. Perform. 15, 21–26.

- Tritthart, J. (1998), *Electrochemical Chloride Removal: An Overview and Scientific Aspects*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, pp. 401–441
- Vennesland, Ø., Opsahl, O.A., Russell-Rayner, A.P. (1986), *Removal of chlorides from concrete*. European Patent Application number 86302888.2. Publication number 0 200 428.
- Vennesland, Ø., Climent, M.A., Andrade, C. (2013), *Recommendation of RILEMTC 178-TMC: testing and modelling chloride penetration in concrete, Methods for obtaining dust samples by means of grinding concrete in order to determine the chloride concentration profile*, Mater. Struct. 46, 337–344.