



ABRIR IV.4. Resultados de los ...

IV.4.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

Los medios y condiciones de ensayo fueron los que se presentan en la tabla XVII.

Tabla XVII

[SO ₄ ²⁻] M/L	condiciones			
	Velocidad de tracción	aireada	desaireada	control potencioestát.
0.2	10 ⁻⁷ /seg	X	X	X
	10 ⁻⁶ /seg	X		X
0.1	10 ⁻⁷ /seg	X		X
0.01	10 ⁻⁷ /seg	X		X

Los estudios se realizaron trabajando potencioestáticamente. Los rangos de potenciales, donde se pensó que podría haber alguna posibilidad de fragilización del material, se eligieron a partir de los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos.

En la tabla XVIII se presentan los valores de dichos rangos para las variables estudiadas.

Tabla XVIII

[SO ₄ ²⁻] M/L	condiciones	Rangos de E (mV) (ECS)	
		curvas Polariz. potenciodiná.	curvas polari. potencioestát.
0.2	aireadas	-750 a -500	-200 a +300
	desaireadas	-750 a -500	-200 a +300
0.1	aireadas	-750 a -500	-200 a +200
0.01	aireadas	-750 a -500	-200 a +200

IV.4.3.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT A VELOCIDAD DE TRACCION DE $3 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$

En este apartado se dan los resultados obtenidos a esta velocidad de tracción, en la que se han considerado la influencia del contenido de oxígeno y la concentración de K_2SO_4 , sobre las propiedades mecánicas y las fracturas de los aceros ensayados. Para abordar el estudio de la influencia del oxígeno, se hizo lo siguiente:

- En presencia de oxígeno, a la concentración de este elemento a la presión de una atmósfera (condiciones normales).
- A menor concentración de oxígeno. Desaireando con una corriente de nitrógeno y creando una convección no homogénea, tal como se presenta en la figura 97a. Logrando de esta forma que se produjera una aireación diferencial sobre la superficie del acero y provocara el inicio de la corrosión en resquicio en una región localizada (interfase acero-resina).
- A concentraciones bajas de oxígeno pero desaireando y creando una convección homogénea sobre toda la superficie de ensayo, tal como se presenta en la figura 97b.

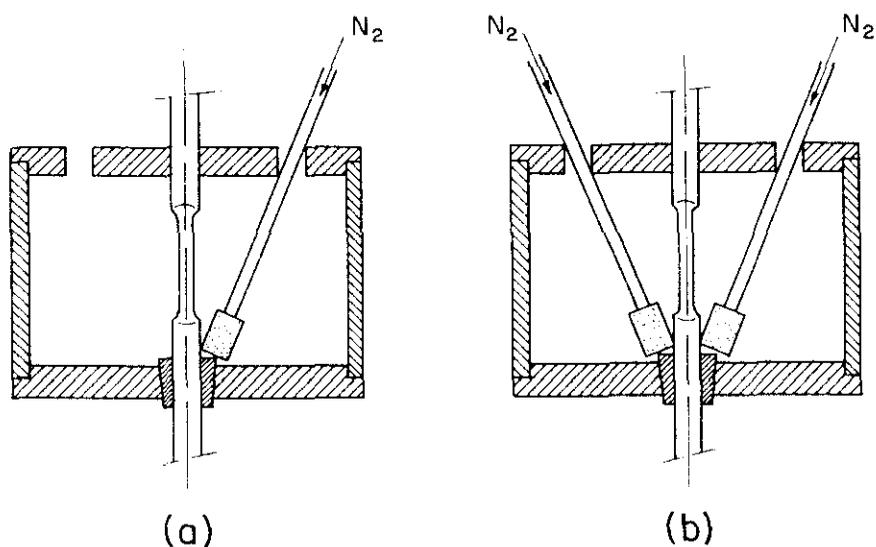


Figura 97.- Condiciones de desaireación: a) no homogénea y b) homogénea

IV.4.3.1.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN PRESENCIA DE OXIGENO CON Y SIN AGITACION.

A.- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRACCION LENTA

En las figuras 98 a 104 se presentan los resultados obtenidos en condiciones aireadas a las concentraciones de SO_4^{2-} ensayadas (0.2, 0.1 y 0.01 M). En donde se ha considerado la influencia sobre los siguientes parámetros: Reducción en Area (% R.A.) figura 98, tiempo de duración del ensayo (t) figura 99, fracción de la carga máxima soportada por el acero ($\sigma_{\text{max}} / \sigma_{\text{max,aire}}$) figura 100, fracción de carga soportada en el momento de la rotura ($\sigma_{\text{rot}} / \sigma_{\text{rot,aire}}$) figura 101, fracción de la carga real soportada en el momento de la rotura ($\sigma_{\text{rot}(r)} / \sigma_{\text{rot}(r)\text{aire}}$) figura 102, fracción de la variación de carga ($\Delta\sigma / \Delta\sigma_{\text{aire}}$) figura 103 y fracción de la variación de la deformación ($\Delta e / \Delta e_{\text{aire}}$) figura 104, donde todas las fracciones son respecto a los valores obtenidos en el ensayo al aire.

En general se encontraron variaciones significativas de estos parámetros, en función del potencial de ensayo, cuando se trabajó a concentraciones de 0.2 M de K_2SO_4 . La curva de línea continua de las figuras representa los valores obtenidos cuando se propiciaba la corrosión en resquicio en la sección más fina del acero expuesto a la disolución (caso a) y la discontinua cuando se propiciaba en la sección más gruesa (caso b) (según lo descrito anteriormente en el punto III.3.4, figura 29).

En ambas situaciones se destaca la presencia de cuatro zonas perfectamente diferenciadas entre sí, las cuales son:

- 1) Desde -1200 hasta potenciales más negativos de -650 mV (ECS), la cual se encuentra en la región catódica.
- 2) Desde -650 hasta -500 (caso a) y hasta -400 mV (ECS) (caso b), donde se sitúa el potencial de corrosión [$E_{\text{corr}} = -500$ mV (ECS)], del sistema estudiado.
- 3) Desde -450 hasta +400 mV en el caso a y desde -200 hasta +300 mV en el caso b.
- 4) Desde +400 hasta +700 mV (ECS) para el caso b. En el caso a no se ensayó en esta región de potenciales.

En la zona 1 se encuentra una región intermedia de potenciales [alrededor de -900 mV (ECS)], donde según Pourbaix, se inicia el desprendimiento de hidrógeno en el sistema Fe- H_2O para los valores de pH ensayados.

Se destaca cómo a medida que el potencial se hace más negativo, los parámetros: % R.A., t rotura y las fracciones $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r)aire}$, $\sigma_{rot}/\sigma_{rot\ aire}$, $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$ y $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{aire}$ (figuras 98, 99 y 101 a 104 respectivamente), indican una disminución significativa de la ductilidad del material, ya que los valores obtenidos difieren mucho del ensayo patrón (% R.A., t , $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r)aire}$, $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$ y $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{aire}$ son inferiores y $\sigma_{rot}/\sigma_{rot\ aire}$ es superior). Sin embargo la carga máxima soportada por el acero (figura 100) se mantiene dentro de los límites del ensayo al aire.

Todo esto ocurre tanto para los aceros ensayados en el caso a, como en el caso b.

También en la zona 3 (región anódica) se observa una disminución considerable de los valores de estos parámetros respecto al aire (figuras 98 a 100 y 102 a 104). Se aprecia un mínimo en la región de potenciales situada entre 0 y +200 mV (ECS) para el caso b. Algo similar ocurre para el caso a, donde los valores obtenidos de dichos parámetros son aún menores.

Fué, en esta zona 3, donde se observó una corrosión más intensa, la cual es potencial-dependiente y comienza mediante un fenómeno de corrosión en resquicio, que se inicia en la interfase resina-metal.

Parece claro por tanto, que la influencia del medio en este rango de potenciales, sobre los parámetros mecánicos, se debe en parte al fuerte ataque localizado que se desencadena sobre la superficie del metal.

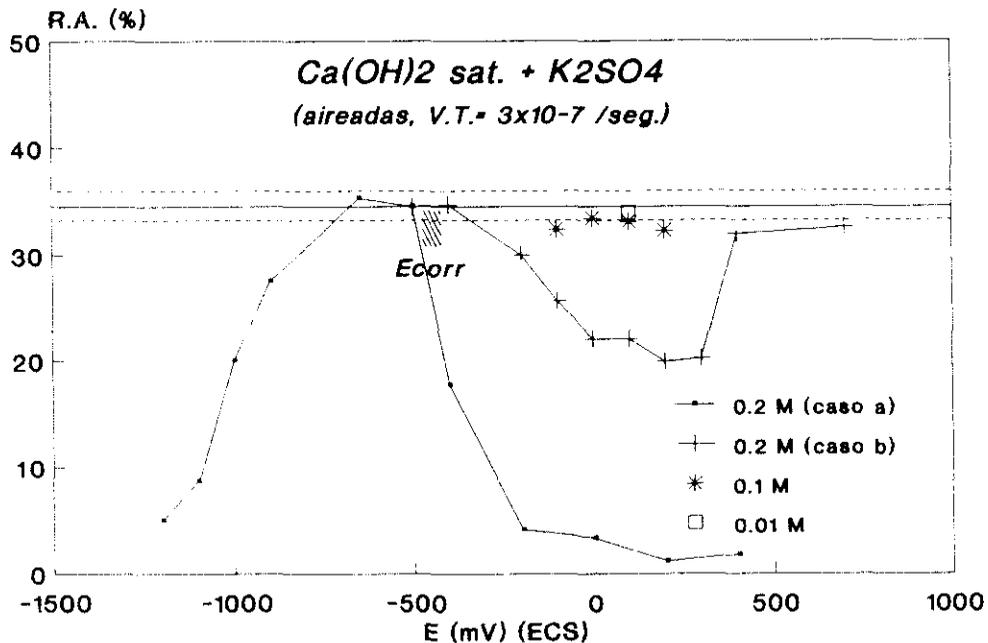


Figura 98.- Registro de la Reducción en Área en función del potencial.

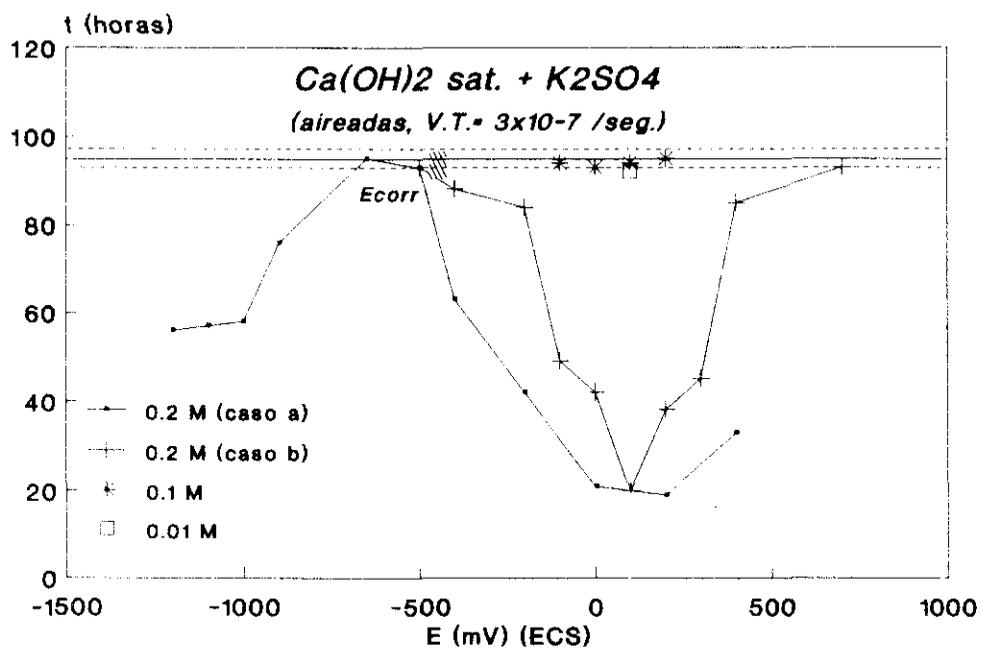


Figura 99.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

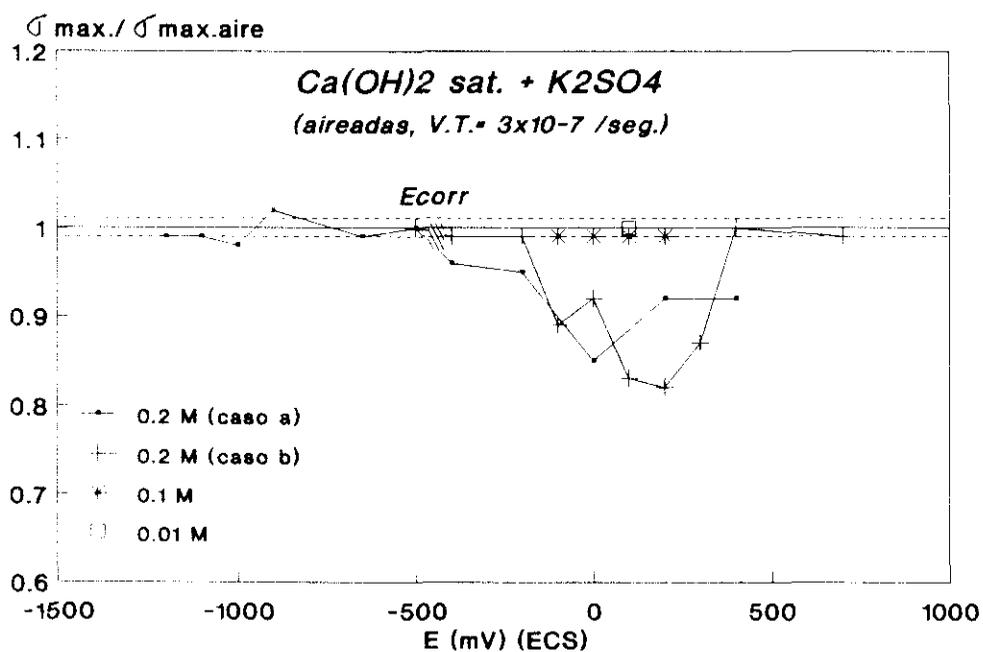


Figura 100.- Registro de la $\sigma_{\max} / \sigma_{\max.\text{aire}}$ en función del potencial.

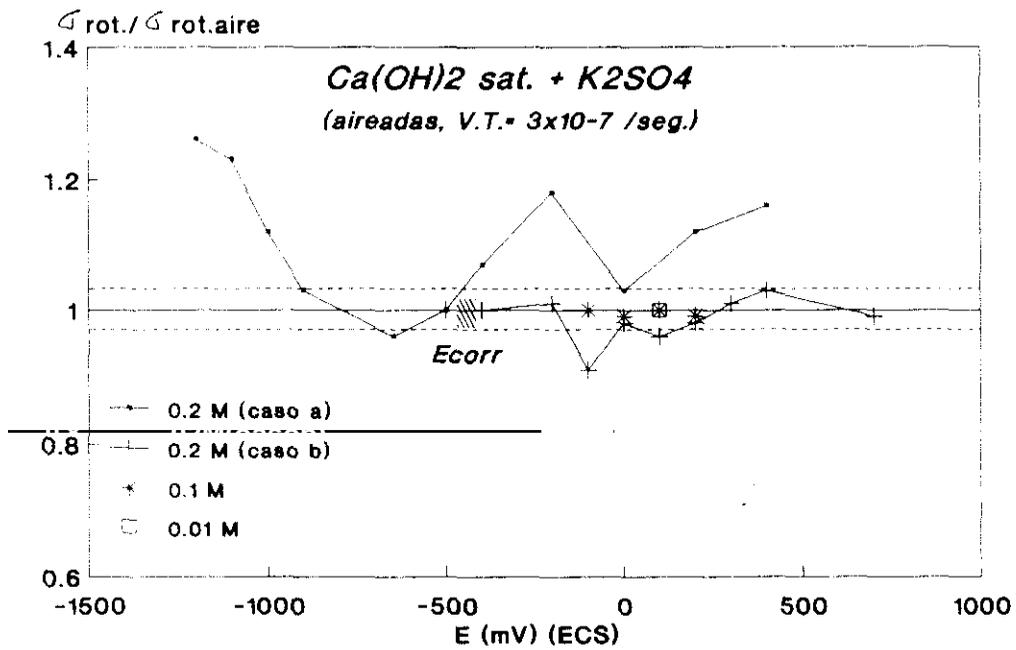


Figura 101.- Registro de la $\sigma_{rot} / \sigma_{rot.aire}$ en función del potencial.

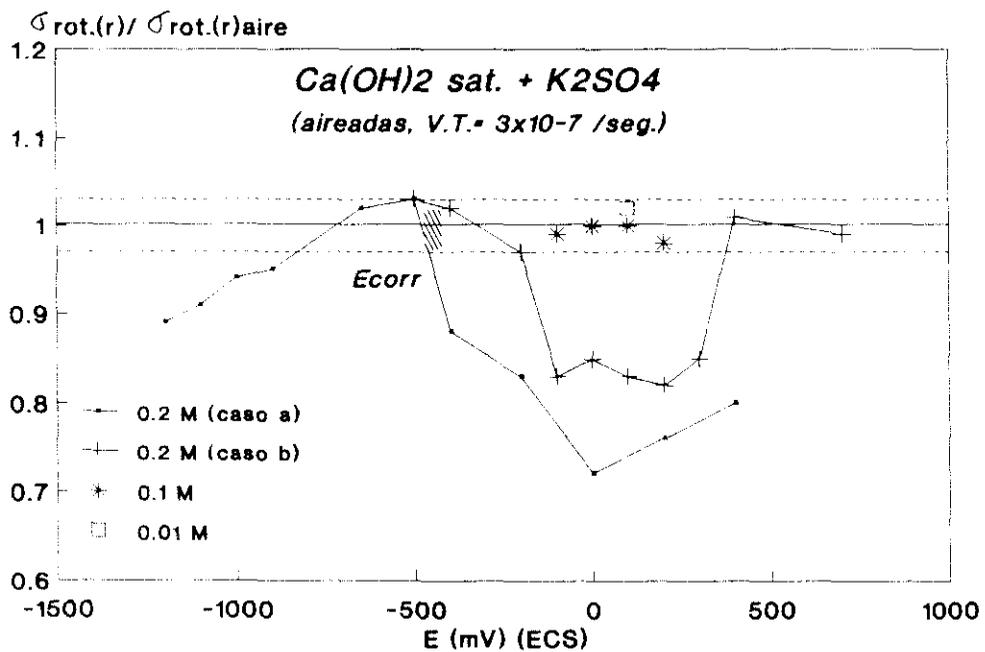


Figura 102.- Registro de la $\sigma_{rot(r)} / \sigma_{rot(r)aire}$ en función del potencial.

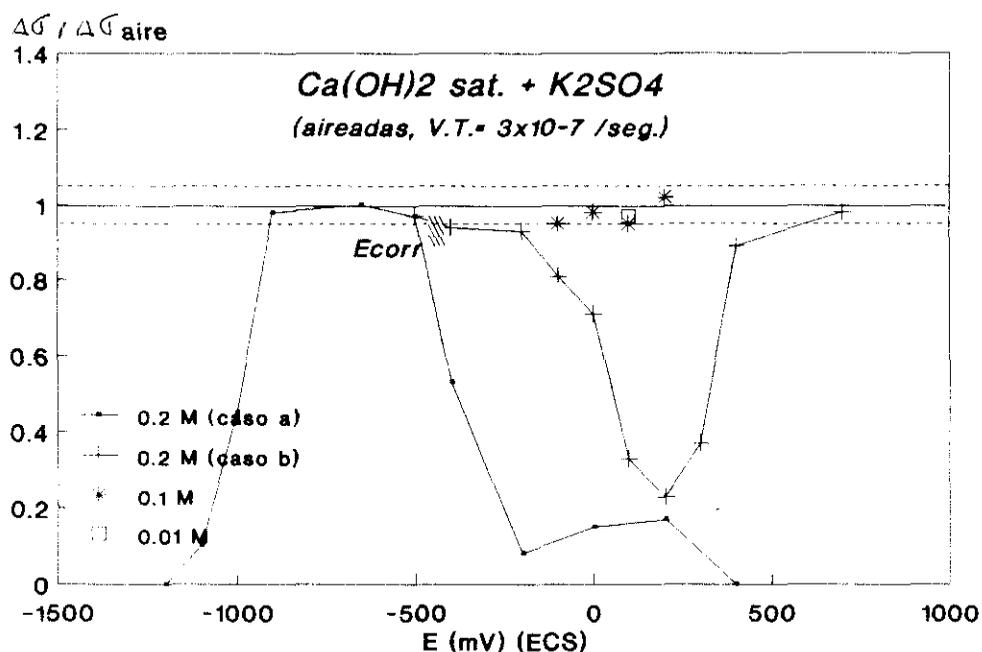


Figura 103.- Registro de la $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$ en función del potencial.

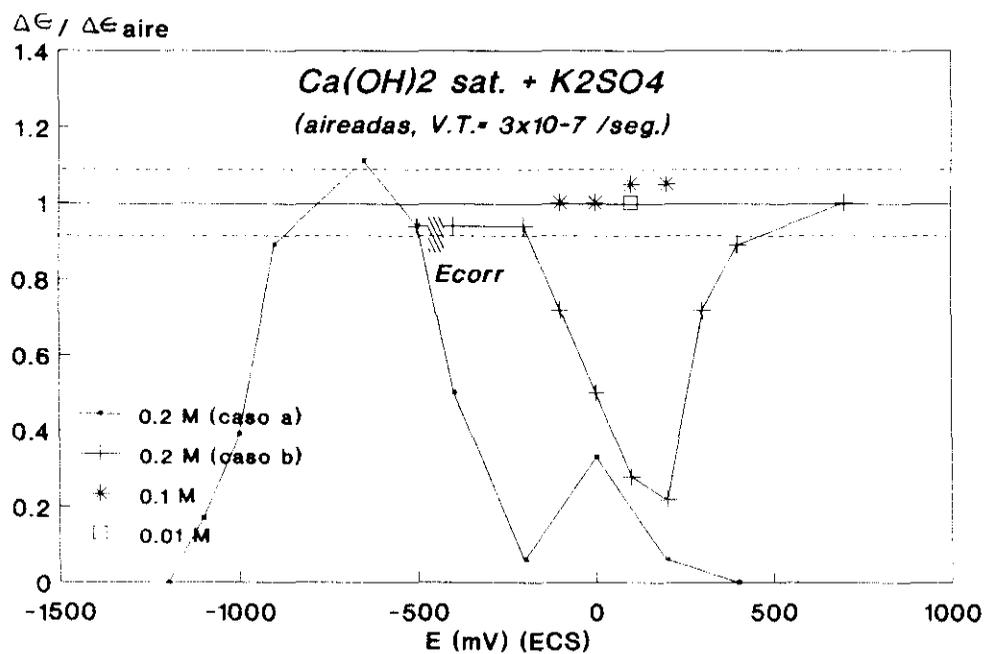


Figura 104.- Registro de la $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{\text{aire}}$ en función del potencial.

De las figuras 98 a 104 se observa cómo por lo general los parámetros mecánicos obtenidos son menores para el caso a respecto al b, ya que cuando se inicia la corrosión en resquicio, el ataque progresa más rápido y con mayor intensidad en el caso a (figura 99), debido a que se propicia la corrosión en resquicio en un área de menor sección.

En el rango de potenciales ensayados de la zona 2, tanto para el caso a como para el b, los valores obtenidos de los parámetros mecánicos estudiados, se mantienen dentro del margen de los registrados en el ensayo al aire.

En el rango de potenciales comprendidos en la zona 4, el medio no parece ejercer influencia significativa sobre el comportamiento mecánico del acero estudiado (caso a).

Los resultados obtenidos para los ensayos realizados a concentraciones menores de K_2SO_4 (0.1 y 0.01 M), se presentan también en las figuras 98 a 104. Donde se observa que no existen variaciones significativas de dichos parámetros mecánicos en relación con los obtenidos para el ensayo al aire.

No se observa a estas concentraciones (0.1 y 0.01 M) y a los potenciales aquí estudiados la aparición del fenómeno de la corrosión en resquicio sobre la interfase resina-acero, tal como ocurría a 0.2 M de K_2SO_4 .

B.- RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES REALIZADAS SOBRE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

La observación tanto del aspecto general como de la microestructura de las fracturas obtenidas, nos brindan mayor información sobre el proceso a través del cual tiene lugar la rotura del acero.

En las fotografías 54 a 72 se presenta el aspecto general de las superficies de fracturas obtenidas, en el rango de potenciales estudiados [-1200 hasta +700 mV (ECS)] de los aceros ensayados a una concentración de 0.2 M de K_2SO_4 .

En dependencia de su aspecto general, dichas superficies de fractura pueden ser clasificadas en dos grupos:

- 1.- **Un primer grupo** donde se encuentran las fracturas obtenidas a los siguientes potenciales: -1200 (fotografía 54), -1100 (fotografía 55), -1000, -200, -100 (fotografía 56), 0 (fotografía 57), +100 (fotografía 58), +200 (fotografía 59) y +300 mV (ECS) (fotografía 60).

En las cuales se detecta una baja reducción en área. Además se observa la existencia de dos zonas diferentes, una de apariencia más plana que circunda la superficie exterior y se extiende hacia el interior (zona de labios de corte) y una segunda zona con grietas radiales más o menos destacables, según el potencial de trabajo, que se localiza en el centro de la fractura (zona radial).

Estas a su vez se pueden subdividir en dos grupos:

- a) **Un primer grupo**, a potenciales muy negativos [desde -1200 hasta -1000 mV (ECS)], que se encuentra en la región catódica, por debajo de la línea de desprendimiento de hidrógeno, según el diagrama de Pourbaix. Donde se aprecia una disminución de la zona de apariencia plana (labios de corte), a medida que el potencial se desplaza a valores más negativos.

Una observación detallada de la superficie de fractura se representa en las fotografías 61 y 62, donde se observan regiones casi planas, escalonadas con forma de hoja palminervada. Se encuentra un mayor porcentaje de la superficie de fractura ocupada por regiones de este tipo en el acero ensayado a -1200 mV (fotografía 61). En la fotografía 62, se presenta un detalle ampliado de una región en forma de hoja plaminervada del acero ensayado a -1100 mV, donde se puede observar el aspecto de huella dactilar de esta zona, posiblemente debido a un ataque selectivo posterior.

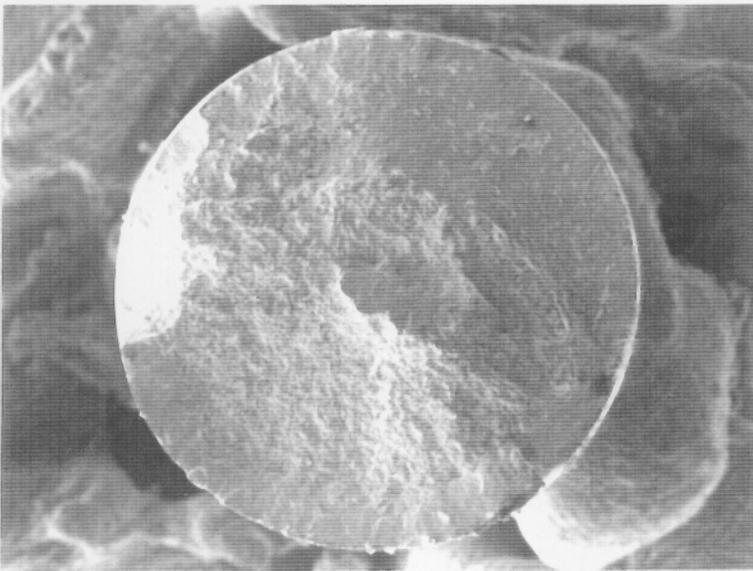
- b) **Y el otro grupo**, en la región anódica [desde -200 hasta +300 mV (ECS)], donde se observa la forma irregular del contorno de la superficie de fractura, debido al fuerte ataque localizado sufrido por el acero en estas condiciones.

La identificación del tipo de fractura obtenida, se vió dificultada en algunos de los aceros estudiados, debido al fuerte ataque que se propiciaba en este rango de potenciales y además a que estuvieron un tiempo no determinado posterior a la rotura, expuestos al medio agresivo. Lo cual traía como consecuencia la eliminación de los detalles finos de la fractura a la vez que los productos de corrosión enmascaraban las facetas características de las mismas. A pesar de repetir varias veces los ensayos no se logró evitar este fenómeno.

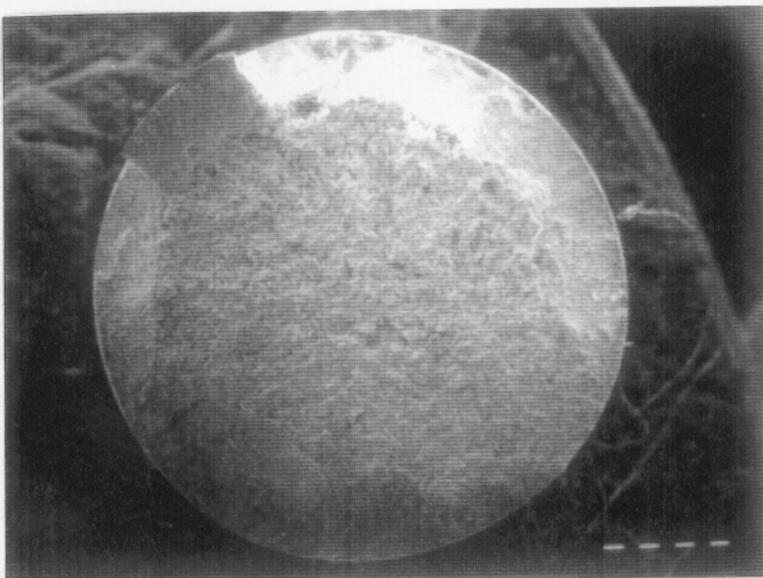
Aun así, se lograron identificar algunos detalles característicos que tuvieron lugar en las diferentes condiciones de ensayo.

Al observar con detalle estas fracturas, se aprecian las zonas ya descritas en otra ocasión con forma de hoja palminervada cercanas a la región de grietas radiales, las cuales se representan en las fotografías 63 y 64 (0 mV) , 65 y 66 (-100 mV)

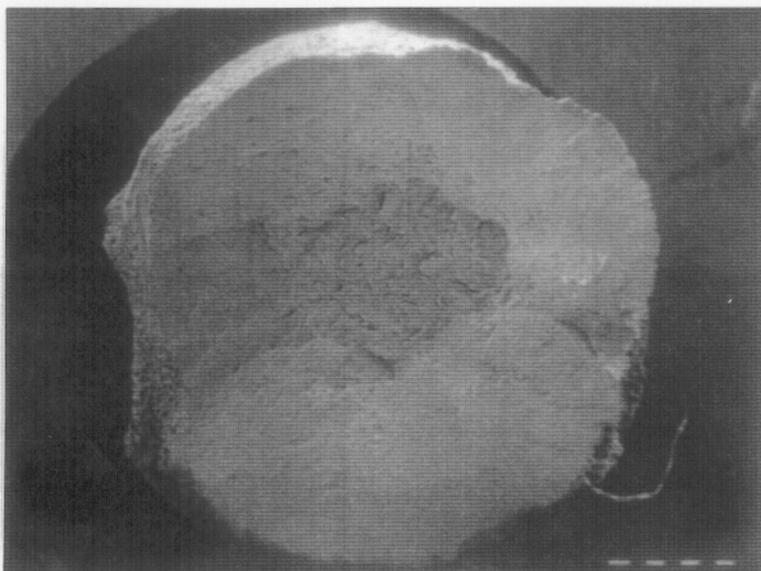
Cuando el ataque fue aún más intenso, la huella de la fractura prácticamente había desaparecido, como se aprecia en la fotografía 67 (+300 mV). Siempre se produce un ataque selectivo de una parte del material respecto de otras, dando el aspecto final de huella dactilar.



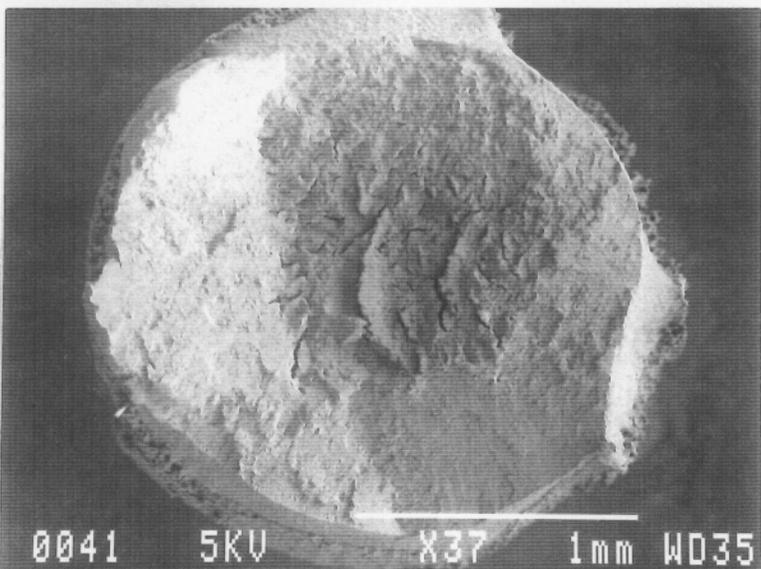
Fotografía 54.-
Aspecto general de la
fractura. (X 33)
E = - 1200 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁻
(aireada)



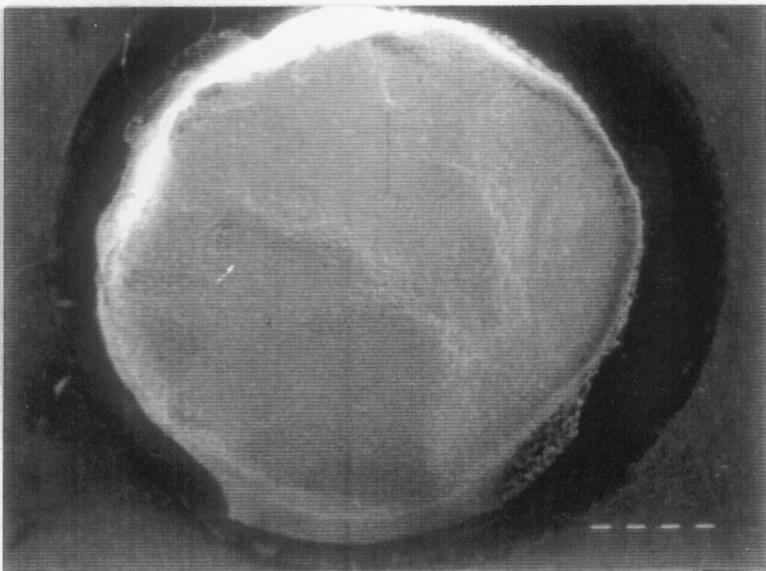
Fotografía 55.-
Aspecto general de la
fractura. (X 30)
E = - 1100 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁻
(aireada)



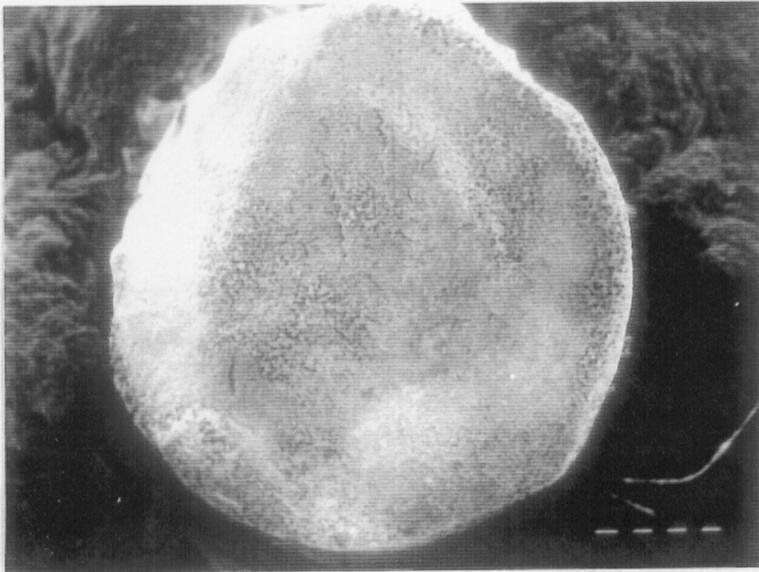
Fotografía 56.-
 Aspecto general de la
 fractura. (X 32)
 E = - 100 mV (ECS)
 Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
 (aireada)



Fotografía 57.-
 Aspecto general de la
 fractura. (X 37)
 E = 0 mV (ECS)
 Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
 (aireada)



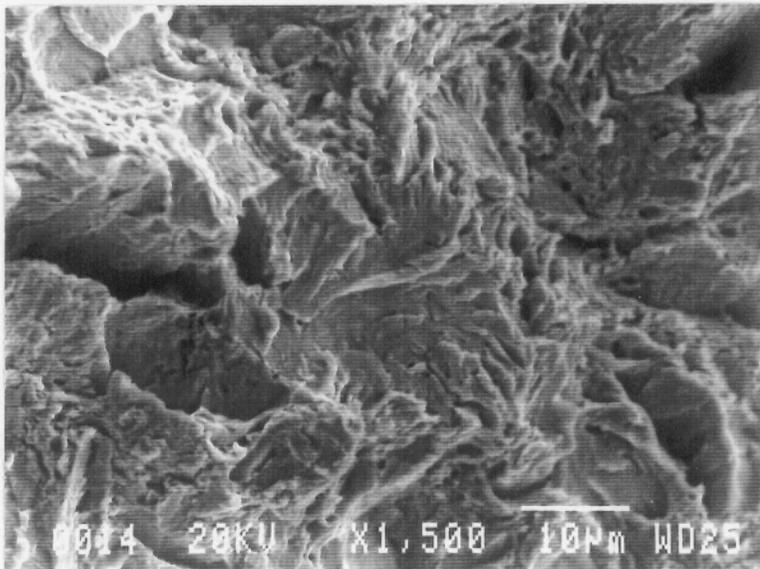
Fotografía 58.-
 Aspecto general de la
 fractura. (X 30)
 E = 100 mV (ECS)
 Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
 (aireada)



Fotografía 59.-
Aspecto general de la
fractura. (X 35)
E = 200 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
(aireada)



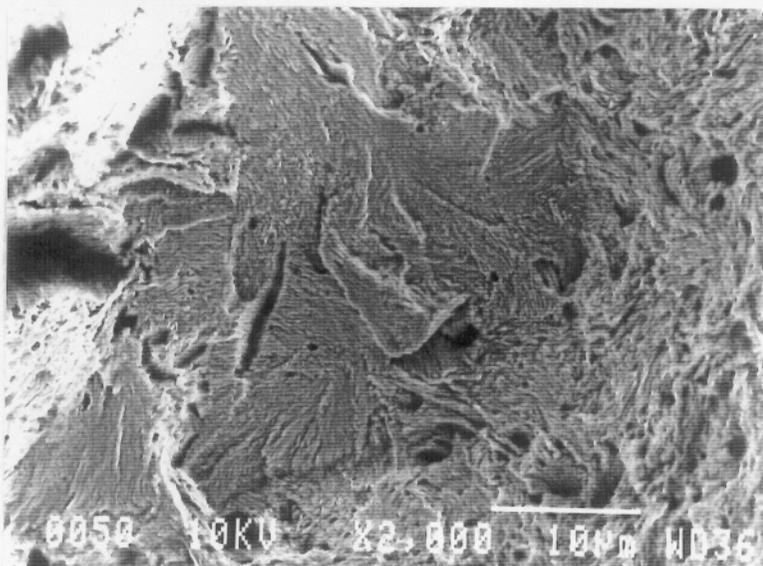
Fotografía 60.-
Aspecto general de la
fractura. (X 36)
E = 300 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
(aireada)



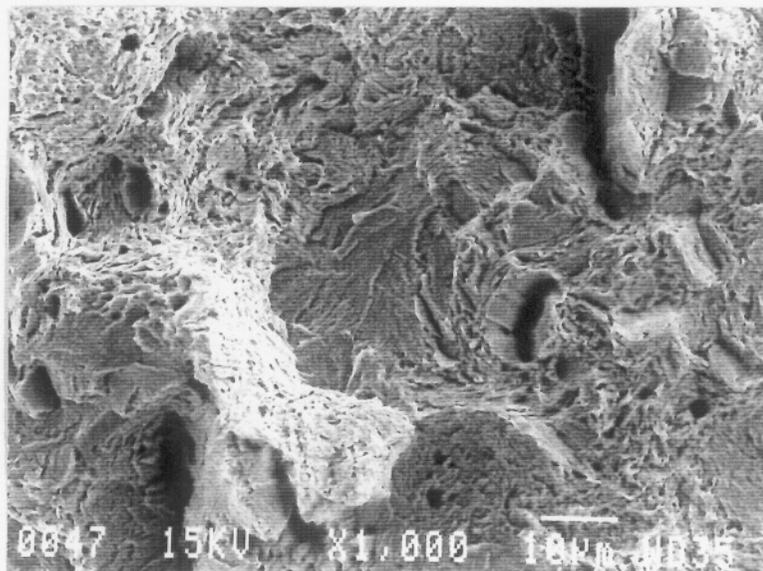
Fotografía 61.-
Aspecto frágil de la
fractura. (X 1500)
E = - 1200 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
(aireada)



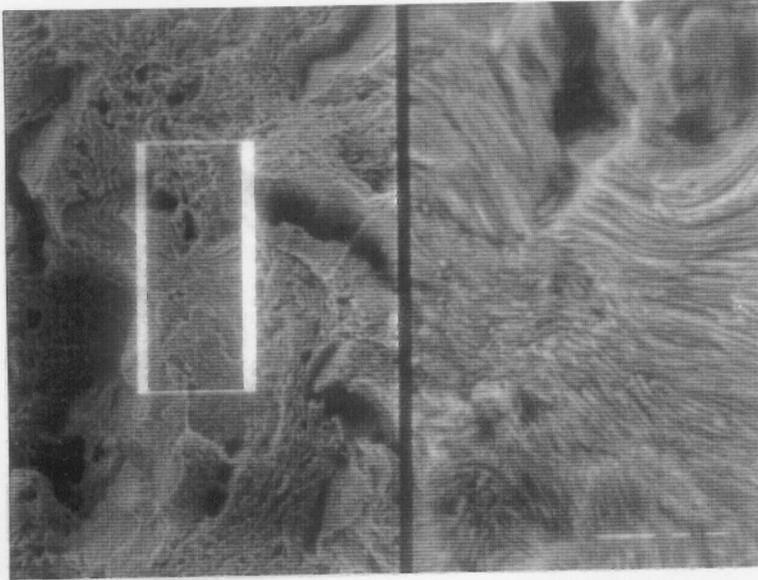
Fotografía 62.-
Aspecto frágil con
ataque selectivo, en
forma de huella
dactilar. $E = -1100\text{mV (ECS)}$
(X 2000 y 10000)
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^-$
(aireada)



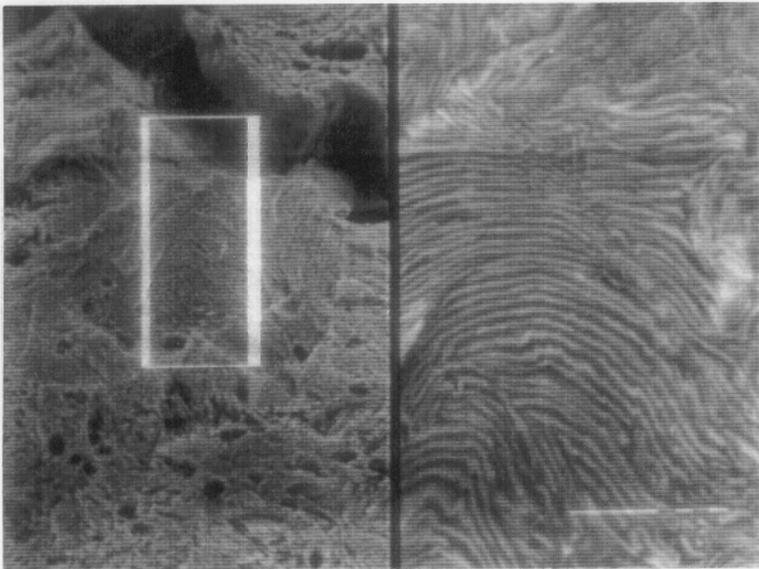
Fotografía 63.-
Aspecto frágil con
ataque. (X 2000)
 $E = 0\text{ mV (ECS)}$
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^-$
(aireada)



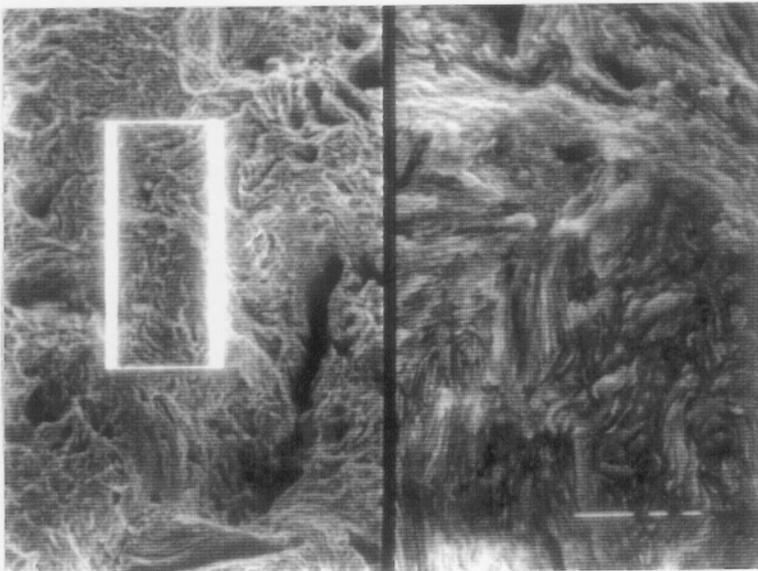
Fotografía 64.-
Aspecto frágil con
ataque. (X 1000)
 $E = 0\text{ mV (ECS)}$
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^-$
(aireada)



Fotografía 65.-
 Aspecto frágil con
 ataque. (1000 y 5000)
 $E = -100$ mV (ECS)
 Ca(OH)_2 sat. + $0.2\text{M SO}_4^{=}$
 (aireada)



Fotografía 66.-
 Aspecto frágil con
 ataque. (1500 y 7500)
 $E = -100$ mV (ECS)
 Ca(OH)_2 sat. + $0.2\text{M SO}_4^{=}$
 (aireada)



Fotografía 67.-
 Aspecto frágil con
 fuerte ataque. (1000 y
 5000) $E = 300$ mV
 (ECS)
 Ca(OH)_2 sat. + $0.2\text{M SO}_4^{=}$
 (aireada)

- 2.- **Otro segundo grupo**, donde se encuentran las fracturas obtenidas a los siguientes potenciales: -900 (fotografía 68), E_{corr} , -450 (fotografía 69), -400, +400 y +700 mV (ECS) (fotografía 70). Donde se aprecia una reducción en área significativa y la existencia de tres zonas diferentes entre sí, sobre la superficie de fractura, tal como se describe en la figura 89, similar a la obtenida en el ensayo al aire.

Una observación detallada de la superficie de fractura, para los aceros pertenecientes a este grupo, mostró facetas características de una fractura dúctil, similares a las obtenidas en el ensayo al aire (patrón).

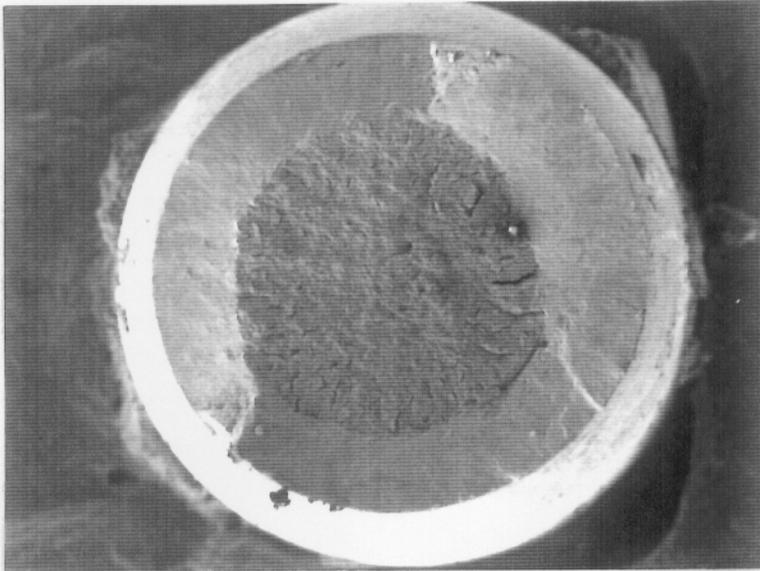
Es importante señalar aquí la existencia de regiones aisladas y pequeñas de aspecto similar al descrito en otros potenciales y nunca encontrado en el aire, que se encuentran próximas a los labios de las grietas radiales, tal como se aprecia en las fotografías 71 (-450 mV) y 72 (700 mV). En algunas ocasiones, la superficie de fractura ha sido también atacada, probablemente posterior a la fractura del acero.

Es de destacar, para el acero ensayado a -900 mV, donde a pesar de la pérdida de ductilidad obtenida de los parámetros mecánicos registrados, la superficie de fractura presenta un aspecto general similar a las obtenidas en éste segundo grupo (fotografía 68). Lo cual es lógico, teniendo en cuenta que éste potencial se encuentra en la frontera de la región de potenciales donde ocurre el desprendimiento de hidrógeno, según el diagrama de Pourbaix.

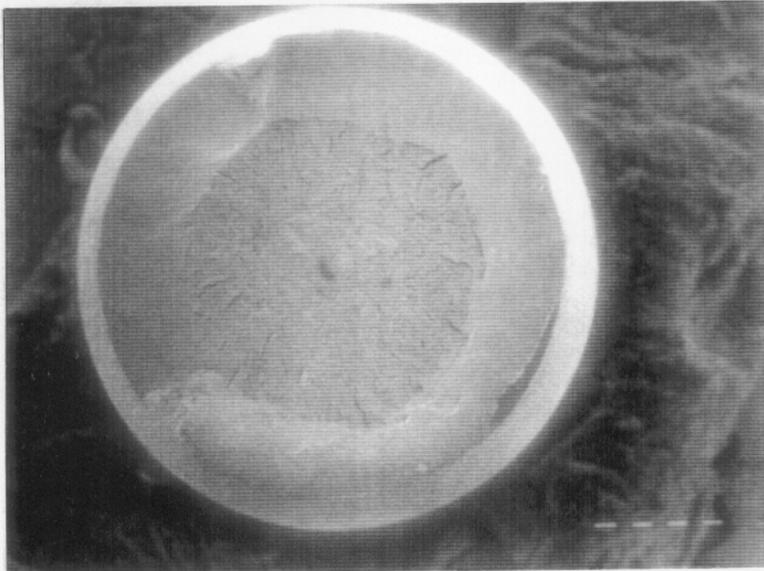
Todo esto concuerda con los resultados de los parámetros mecánicos, donde se obtenía que el material aumentaba su fragilidad desde -900 mV hacia potenciales más negativos.

Los resultados de las observaciones de las superficies de fractura, tanto en su aspecto general como en las observaciones detalladas obtenidas para los aceros ensayados a 0.1 y 0.01 M de K_2SO_4 , son similares a las obtenidas para el ensayo realizado al aire (patrón).

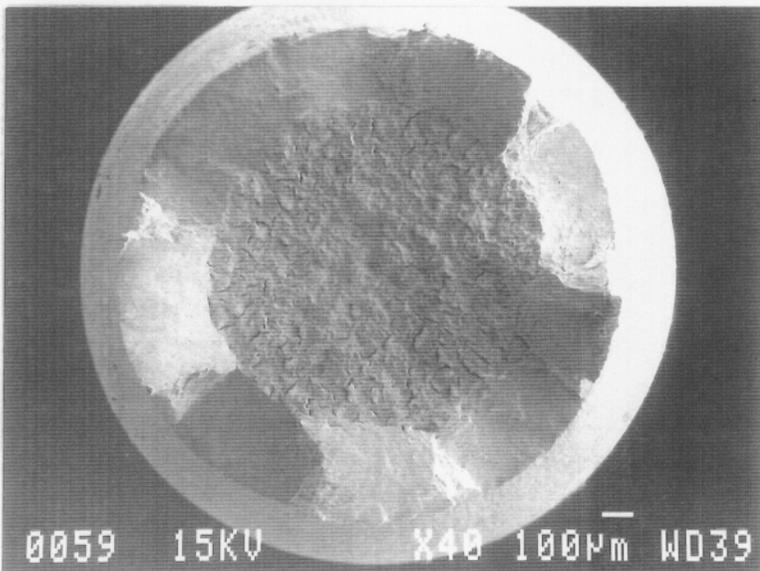
Las observaciones de las superficies laterales de los aceros ensayados en este medio y en las condiciones estudiadas, no aportaron nada significativo, que pudiera esclarecer los procesos que intervenían en la fractura del acero. Tanto para los aceros que sufrieron un fuerte ataque localizado, como para los que no fueron atacados, en dependencia del potencial de ensayo.



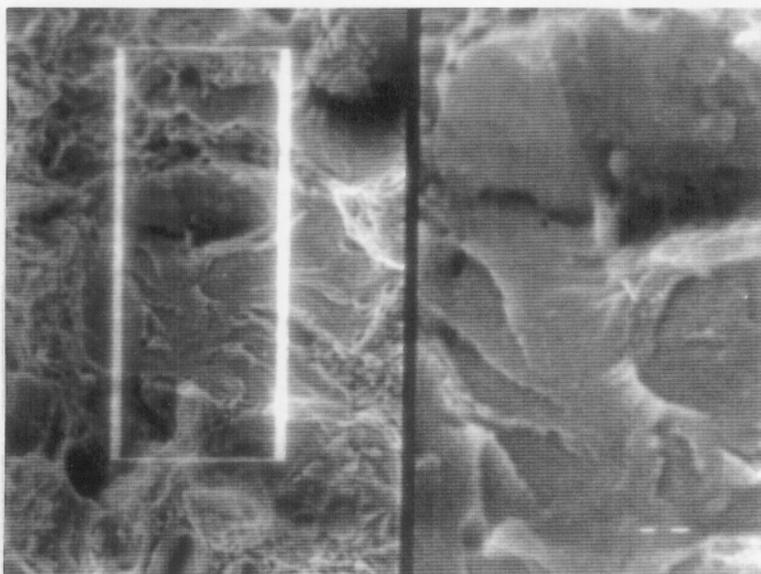
Fotografía 68.-
Aspecto general de la
fractura. (X 40)
E = - 900 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
(aireada)



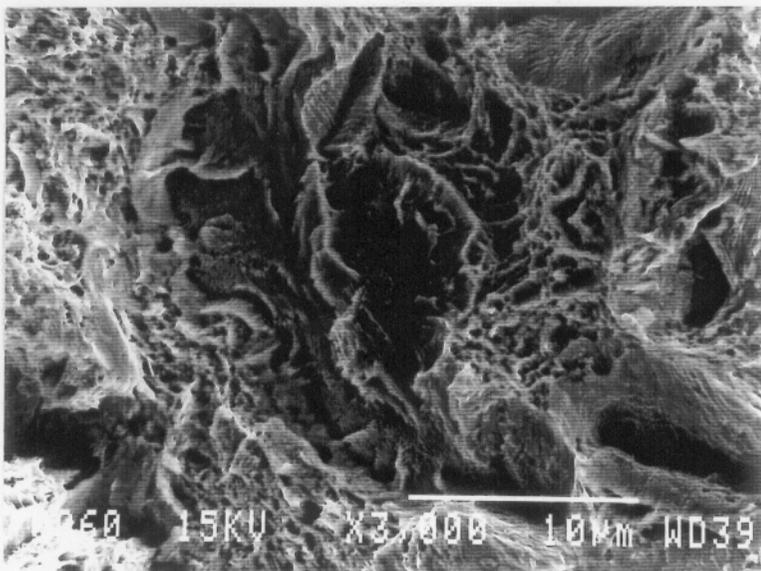
Fotografía 69.-
Aspecto general de la
fractura. (X 33)
E = - 450 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
(aireada)



Fotografía 70.-
Aspecto general de la
fractura. (X 40)
E = 700 mV (ECS)
Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
(aireada)



Fotografía 71.-
 Aspecto frágil próximo
 grietas radiales.
 E = - 450 mV (ECS)
 (2000 y 6000)
 Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
 (aireada)



Fotografía 72.-
 Aspecto frágil próximo
 grietas radiales.
 E = 700 mV (ECS)
 (X 3000)
 Ca(OH)₂sat.+ 0.2M SO₄⁼
 (aireada)

15KV X3,000 10µm WD39

C. RESULTADOS DE LA OBSERVACION DE LOS PERFILES DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA OPTICA

En las fotografías 73 a 77 se presentan los perfiles de las superficies de fractura obtenidos para los ensayos realizados en una disolución de 0.2 M de K_2SO_4 .

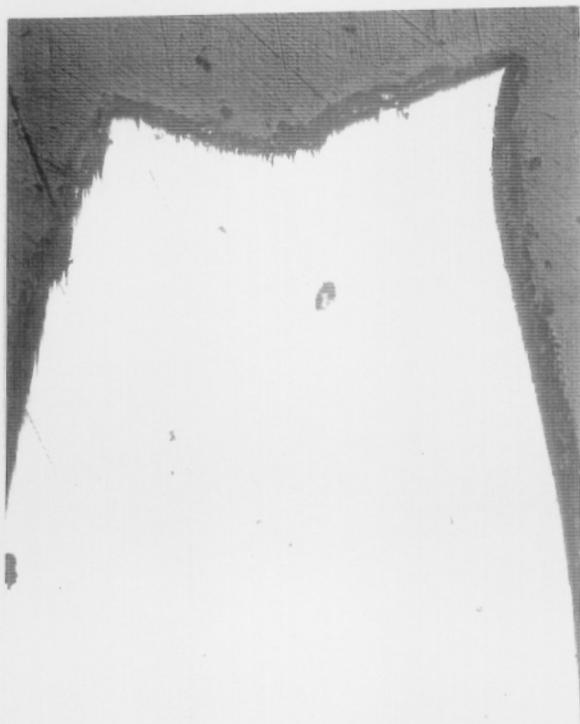
Donde se han seleccionado los más representativos, cuyos potenciales de trabajo están situados dentro de cada una de las zonas definidas anteriormente. El aspecto general de los perfiles obtenidos, se contrasta con el obtenido para el ensayo al aire (fotografía 73).

En los aceros ensayados a potenciales situados en el rango de la primera zona (-1200 hasta -900 mV), se observa un perfil irregular de la superficie de fractura y además una disminución de la estricción a medida que el potencial se desplaza hacia valores más negativos, el caso extremo se presenta en la fotografía 74, que se obtiene a -1200 mV, en la región de potenciales donde el desprendimiento de hidrógeno es más intenso.

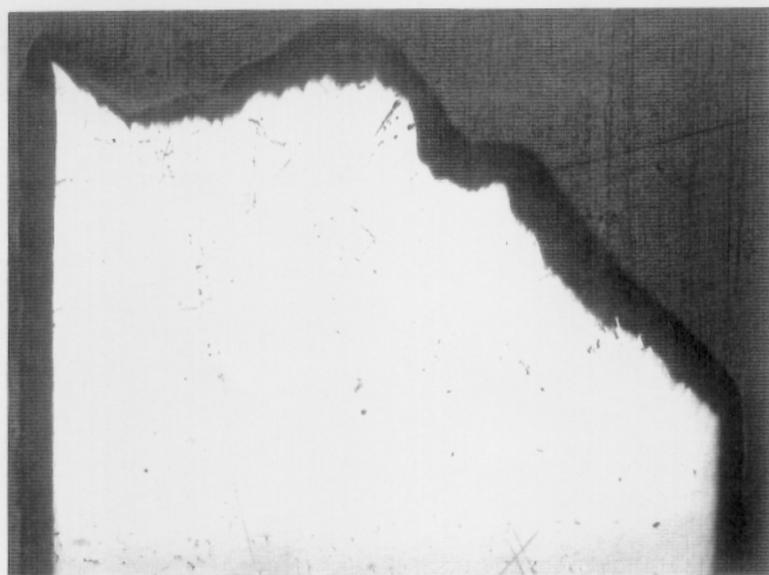
En la fotografía 75 se presenta el perfil de la superficie de fractura a -450 mV, perteneciente a la segunda zona (-650 hasta -400 mV) en la que se puede apreciar la forma de cono y la reducción en área del acero, siendo similar al obtenido para el ensayo al aire (patrón).

El aspecto del perfil correspondiente a los aceros ensayados en la tercera zona (-200 hasta +300 mV), donde ocurre un fuerte ataque localizado, es como el que se presenta en la fotografía 76 (0 mV), en contraste con lo obtenido en el ensayo al aire, se observa un perfil irregular de la superficie de fractura, una reducción de área debida al ataque lateral del acero y a la deformación del mismo.

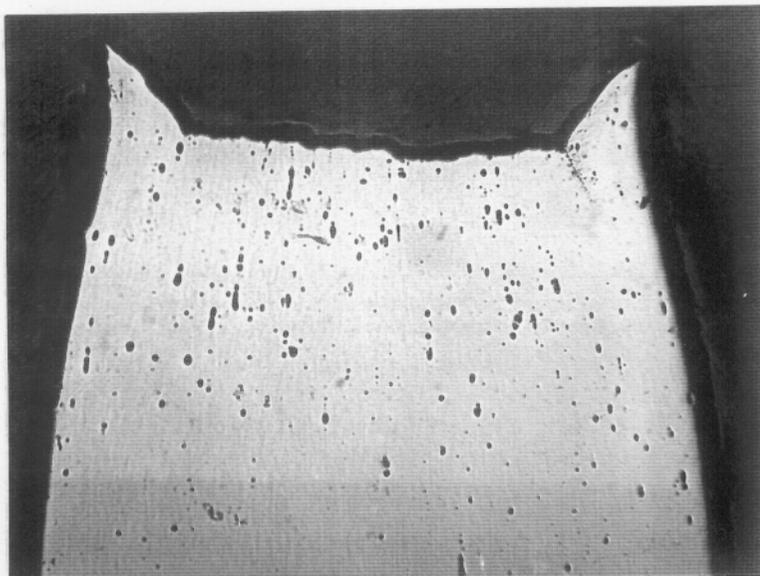
La fotografía 77 corresponde a un acero, situado en la cuarta zona ($E > +400$ mV), el cual presenta un aspecto similar al obtenido en el ensayo al aire (fotografía 72).



Fotografía 73.-
Sección longitudinal
de la superficie de
fractura.
Ensayo al aire.
X 50



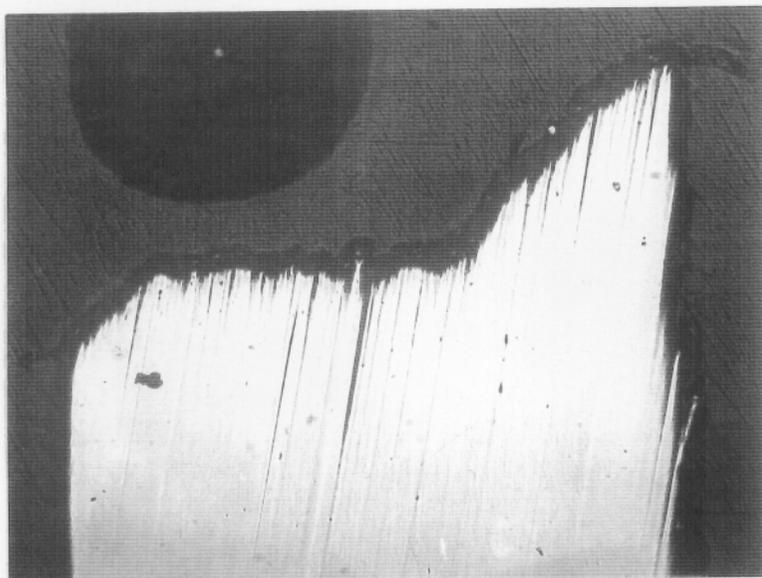
Fotografía 74.-
Sección longitudinal
de la superficie de
fractura.
E = - 1200 mV (ECS)
X 50



Fotografía 75.-
Sección longitudinal
de la superficie de
fractura.

E = - 450 mV (ECS)

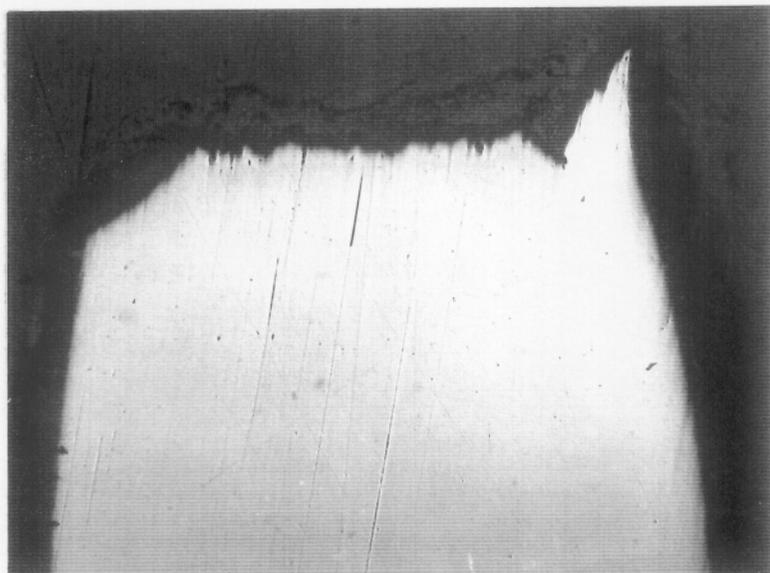
X 50



Fotografía 76.-
Sección longitudinal
de la superficie de
fractura.

E = 0 mV (ECS)

X 50



Fotografía 77.-
Sección longitudinal
de la superficie de
fractura.

E = 400 mV (ECS)

X 50

IV.4.3.1.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN AUSENCIA DE OXIGENO

Los resultados obtenidos a una concentración de 0.2 M de K_2SO_4 , se representan en las figuras 105 a 111. El rango de potenciales seleccionado en condiciones desaireadas, fue el rango donde en condiciones aireadas el acero sufría un fuerte ataque localizado. Ya que las regiones de potenciales donde podría encontrarse un proceso de fragilización, fueron las mismas para condiciones aireadas ó desaireadas.

A. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A TRACCION LENTA

Los resultados obtenidos se agruparon dependiendo si la desaireación fue homogénea ó no homogénea.

1. Cuando se trabaja en condiciones de **desaireación y convección homogénea**, se observa que en el rango de potenciales, desde -300 hasta +300 mV (ECS), no se aprecian variaciones significativas de los parámetros mecánicos registrados respecto a los obtenidos para el ensayo realizado al aire (Patrón).
2. En condiciones **desaireada y convección no homogénea**, o sea, cuando no se lograba eliminar completamente el oxígeno de los alrededores del acero. El rango de potenciales estudiados en éste caso fue de : -100, 0 y +100 mV (ECS).

Donde se apreció que la rotura del acero ocurría en la interfase (resina-acero) atacada y los valores de los parámetros mecánicos obtenidos fueron significativamente diferentes (inferiores) a los obtenidos para el ensayo al aire (patrón). Lo cual se puede apreciar en las figuras 105 a 111, donde se representan los gráficos de los diferentes parámetros mecánicos registrados en función del potencial.

Parece ser que el contenido de oxígeno y la agitación del medio influye considerablemente, sobre las propiedades mecánicas del acero ensayado.

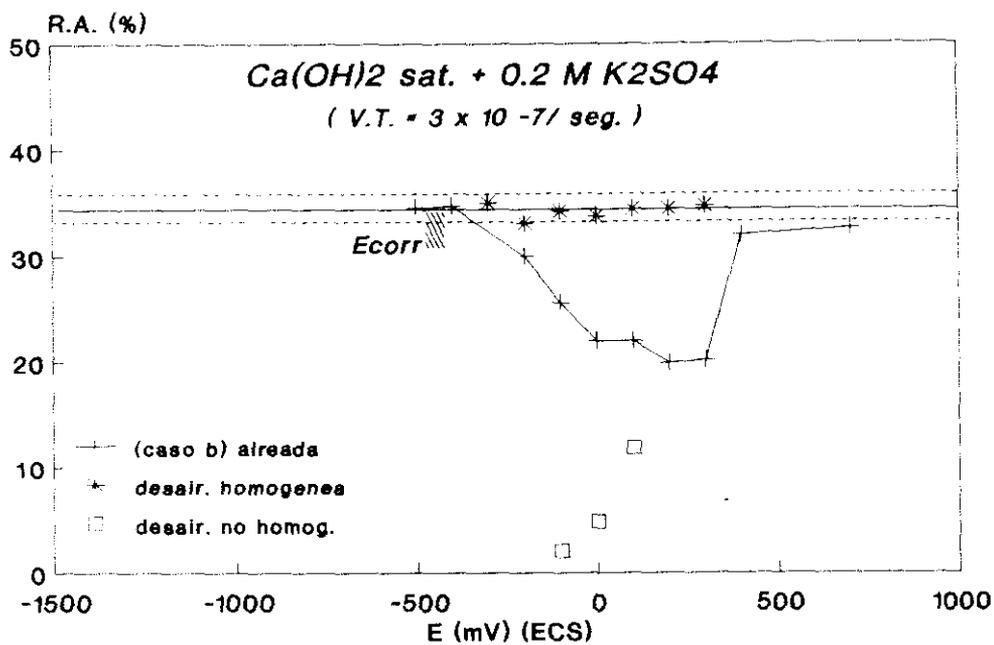


Figura 105.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

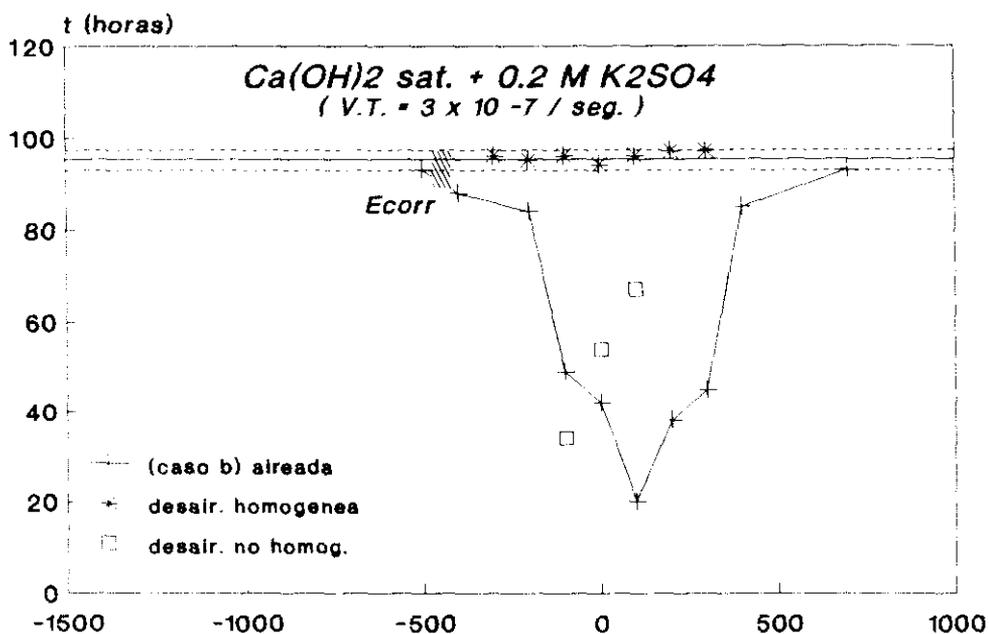


Figura 106.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

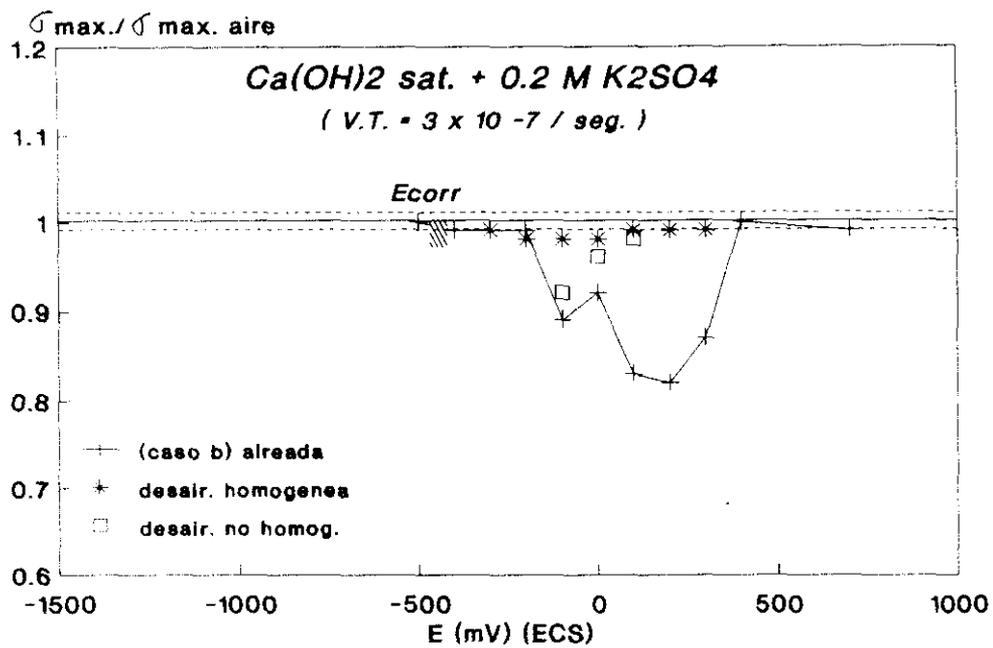


Figura 107.- Registro de la $\sigma_{\text{max.}} / \sigma_{\text{max. aire}}$ en función del potencial.

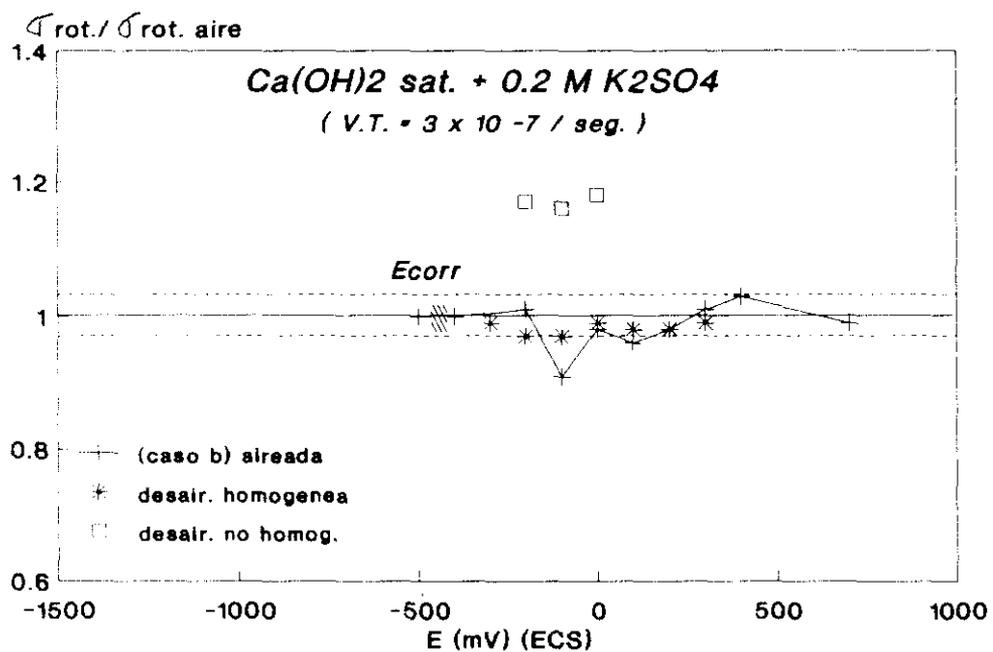


Figura 108.- Registro de la $\sigma_{\text{rot.}} / \sigma_{\text{rot. aire}}$ en función del potencial.

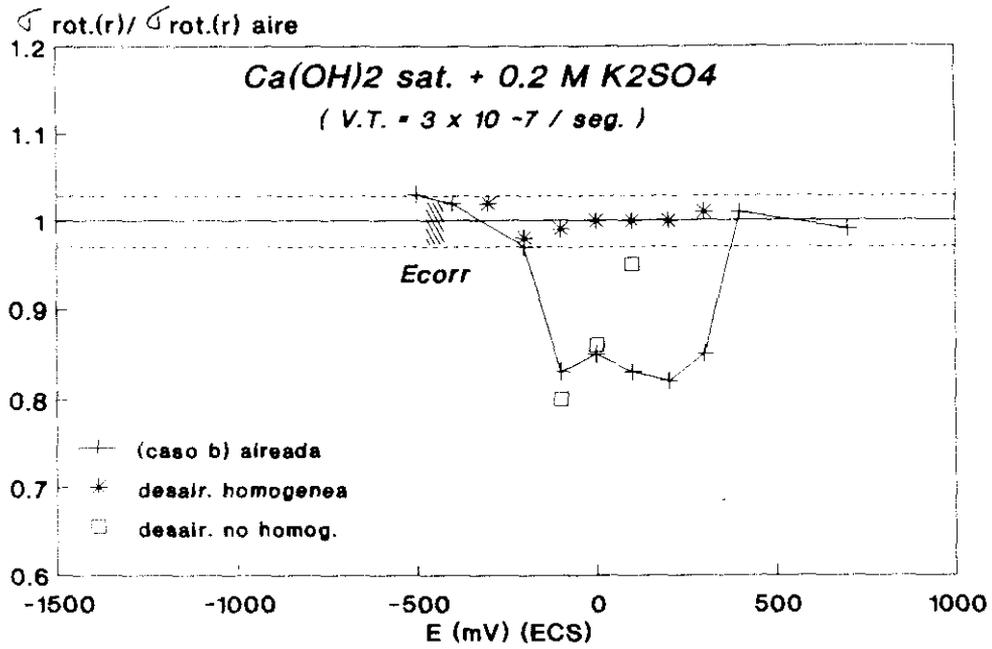


Figura 109.- Registro de la $\sigma_{rot(r)} / \sigma_{rot(r) \text{ aire}}$ en función del potencial.

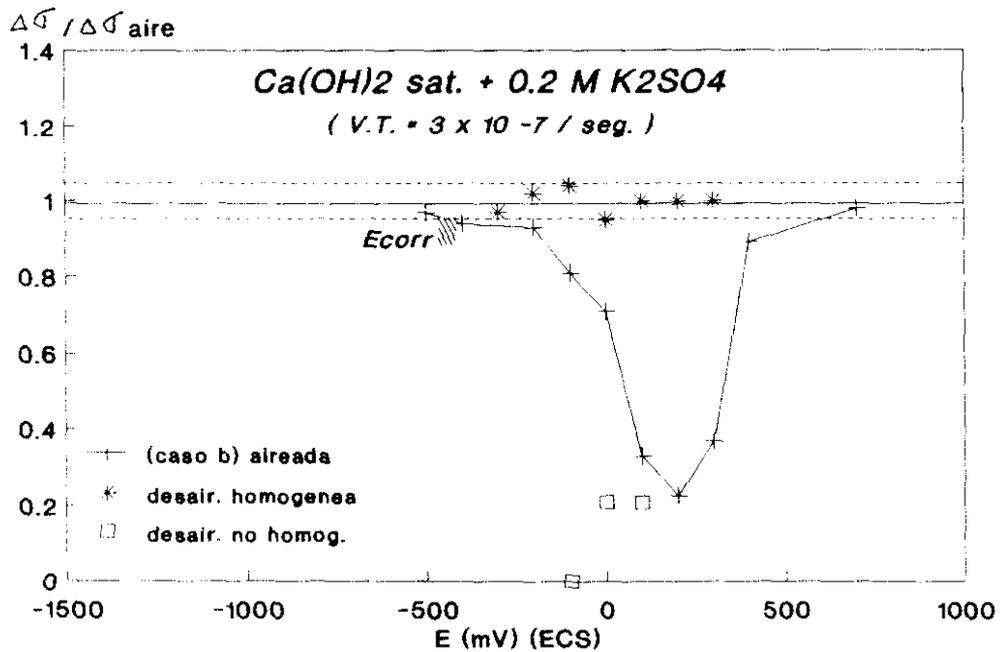


Figura 110.- Registro de la $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{\text{aire}}$ en función del potencial.

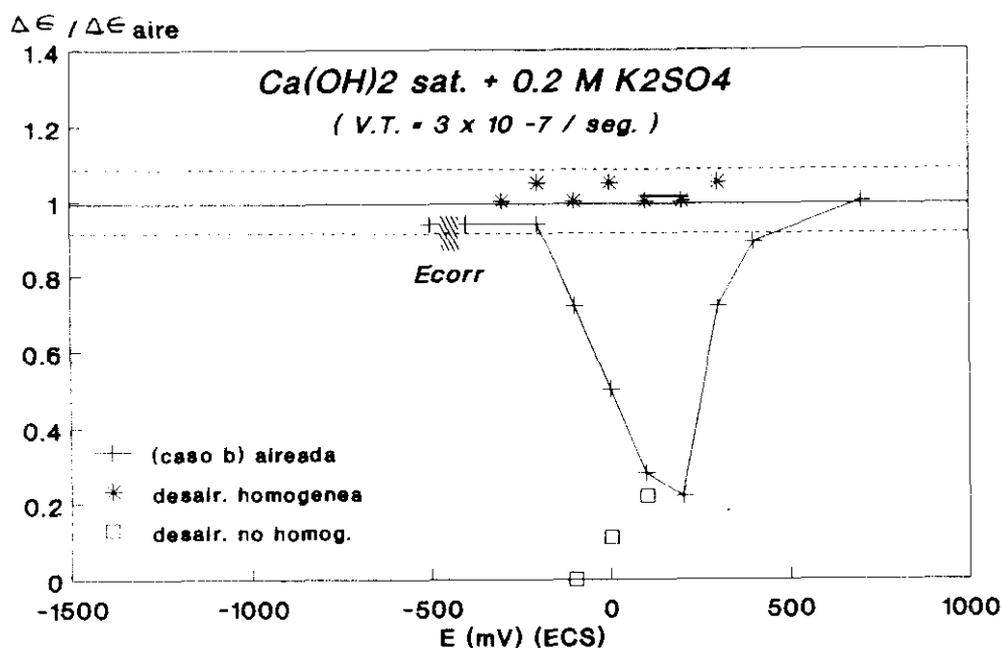


Figura 111.- Registro de la $\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{\text{aire}}$ en función del potencial.

B. RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES REALIZADAS SOBRE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

1. Cuando se trabaja en condiciones de **desaireación y convección homogénea**, se aprecia que el aspecto general de la superficies de fractura obtenidas, presentan tres zonas diferentes entre sí, tal como se describió en la figura 89, siendo a su vez similares a los resultados obtenidos cuando el acero se ensayó al aire (patrón).

Una observación detallada revela que los aspectos típicos de la fractura que tuvo lugar, son similares a los encontrados para el acero ensayado al aire. Siendo el mecanismo de la fractura el dúctil.

2. Para el caso de la **desaireación y convección no homogénea**, el aspecto general de la superficie de fractura se muestra en la fotografía 78, que corresponde con el acero ensayado a -100 mV (ECS).

Se aprecia, que además del fuerte ataque localizado lateral (lugar de inicio de la corrosión en resquicio), se observa la existencia de tres regiones diferentes, según se muestra en la figura 112.

- Una de apariencia casi plana (zona de labios de corte).
- Otra de grietas radiales (zona radial), las cuales se encuentran convergiendo hacia el lugar del inicio del ataque.
- Y una tercera de apariencia plana, en la cual se observa un fuerte ataque de corrosión, (situada en la zona de labios de corte).

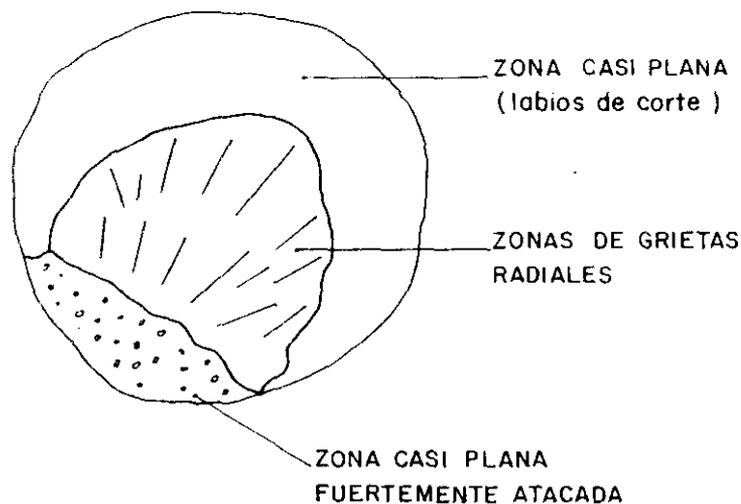


Figura 112.- Esquema de la superficie de fractura atacada.

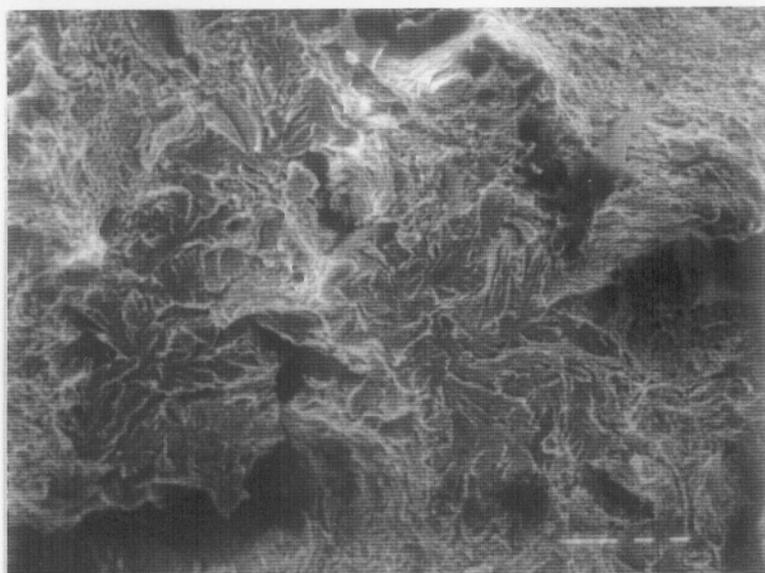
Una observación detallada de la superficie de fractura, se presenta en las fotografías 79 a 81. Apreciándose en toda la zona de grietas radiales, regiones casi plana escalonadas en forma de hoja palminervada, similares a las obtenidas cuando el acero se ensayaba a potenciales muy catódicos.

Las regiones con forma de hoja palminervada, se encuentran proximas y rodeadas de grietas radiales de diferentes tamaño, que a pocos aumentos se puede distinguir (fotografía 79).

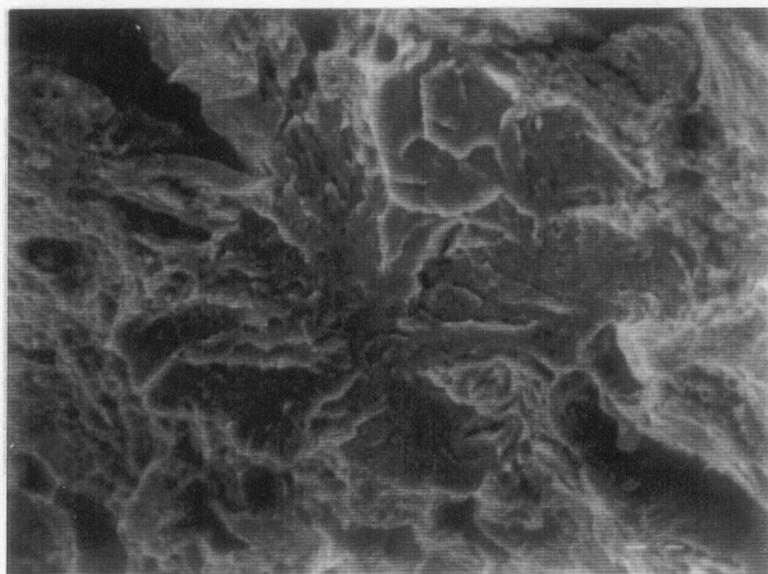
Los resultados de las observaciones de las superficies de fractura concuerdan con los resultados mecánicos obtenidos en los ensayos a velocidad de tracción lenta, el material se fragiliza en condiciones de desaireación no homogénea y en condiciones de desaireación homogénea los resultados son similares a los obtenidos en el ensayo al aire.



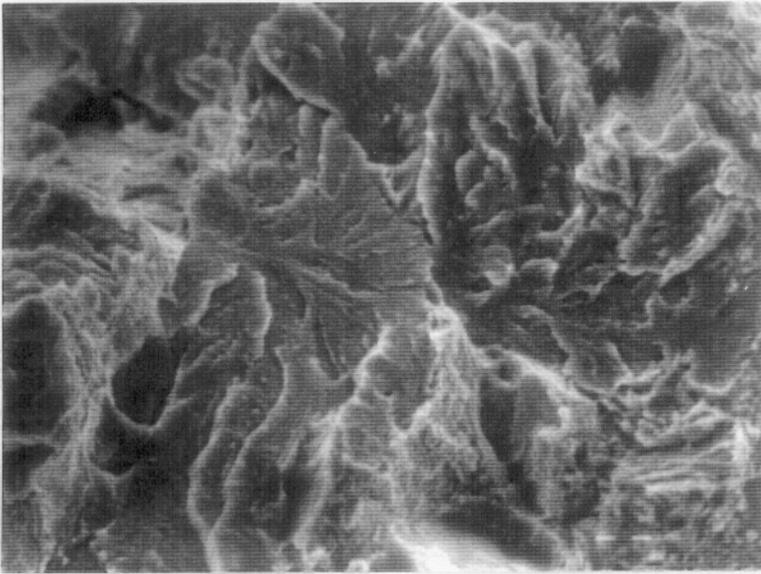
Fotografía 78.-
 Aspecto general de la
 superficie fractura.
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$
 (desair. y convección
 no homogénea) (X 25)



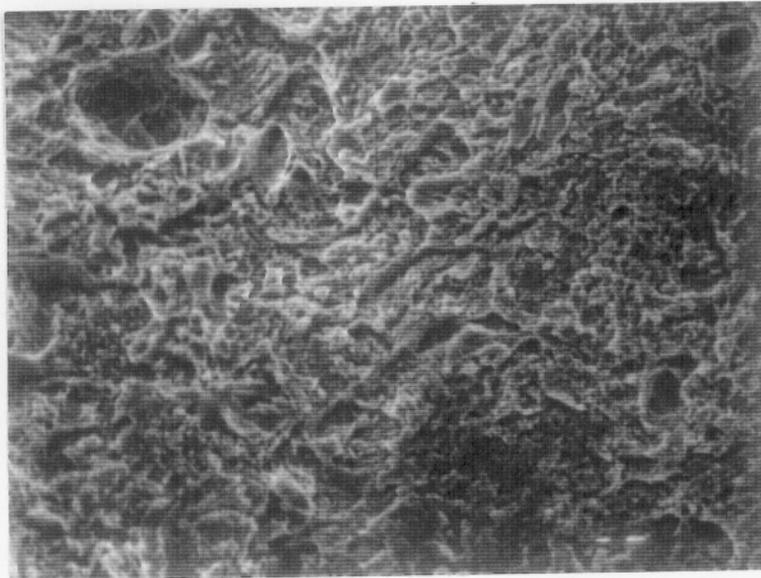
Fotografía 79.-
 Aspecto frágil en la
 zona radial.
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$
 (desair. y convección
 no homogénea) (X 1000)



Fotografía 80.-
 Aspecto frágil en la
 zona radial.
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$
 (desair. y convección
 no homogénea) (X 3000)



Fotografía 81.-
 Región frágil próxima a
 grietas radiales.
 $E = - 100 \text{ mV (ECS)}$
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$
 (desair. y convección
 no homogénea) (X 3000)



Fotografía 82.-
 Hoyos esféricos en la
 zona de labios de
 corte. $E = - 100 \text{ mV}$
 (ECS) $\text{Ca(OH)}_2 +$
 $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$ (desair. y
 convección no
 homogénea) (X 2000)

IV.4.3.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT A VELOCIDAD DE TRACCION DE $3 \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$

Los ensayos fueron realizados en condiciones aireadas (presencia de oxígeno) y a una concentración de 0.2 M de K_2SO_4 .

A. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A TRACCION LENTA

En las figuras 113 a 119 se representan los resultados obtenidos de los parámetros mecánicos registrados, que caracterizan al material y están relacionados con la ductilidad del mismo. Los ensayos se realizaron en el rango de potenciales entre -1200 hasta +700 mV (ECS). Donde se destaca la presencia de dos zonas diferentes, las cuales son:

- 1) Una primera desde -1200 hasta -900 mV (ECS), la cual se encuentra en la región catódica, donde se aprecian variaciones significativas de los parámetros mecánicos obtenidos en los ensayos en el medio agresivo, respecto de los obtenidos en el ensayo al aire (patrón).
- 2) Y otra segunda desde potenciales cercanos a -900 hasta los +700 mV (ECS), donde los valores obtenidos para los diferentes parámetros registrados, se encuentran comprendidos dentro de los límites de los resultados obtenidos en el ensayo al aire (patrón), o ligeramente por debajo de éstos.

En la región catódica (-1200 hasta -900 mV) se observa como un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos conlleva a un decrecimiento de los valores de los parámetros que dan una medida de la ductilidad del acero ($\% \text{R.A.}$, $\sigma_{\text{rot}(r)}/\sigma_{\text{rot}(r)\text{aire}}$, $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$, $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{\text{aire}}$), lo cual es lógico ya que se intensifica el proceso de desprendimiento de hidrógeno (figuras 113 a 119).

La carga máxima soportada por el acero (figura 115), se mantiene por encima del límite inferior a los valores obtenidos en el ensayo al aire.

Los valores obtenidos para el tiempo de rotura (figura 114) son mucho menores que los obtenidos para los ensayos realizados a una V.T. = $3 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$, lo cual es lógico ya que la velocidad de deformación es mayor en un orden de magnitud.

No se aprecia en la superficie del acero indicios de ataque localizado, en contraste a lo observado a V.T. = $3 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$ en el rango de potenciales entre -200 hasta +300 mV (ECS). Todo esto es debido al menor tiempo de exposición del acero en el medio agresivo hasta la obtención de la rotura del mismo, el cual es insuficiente para propiciar el inicio del ataque localizado sobre la superficie del material ensayado, lo que concuerda con los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos.

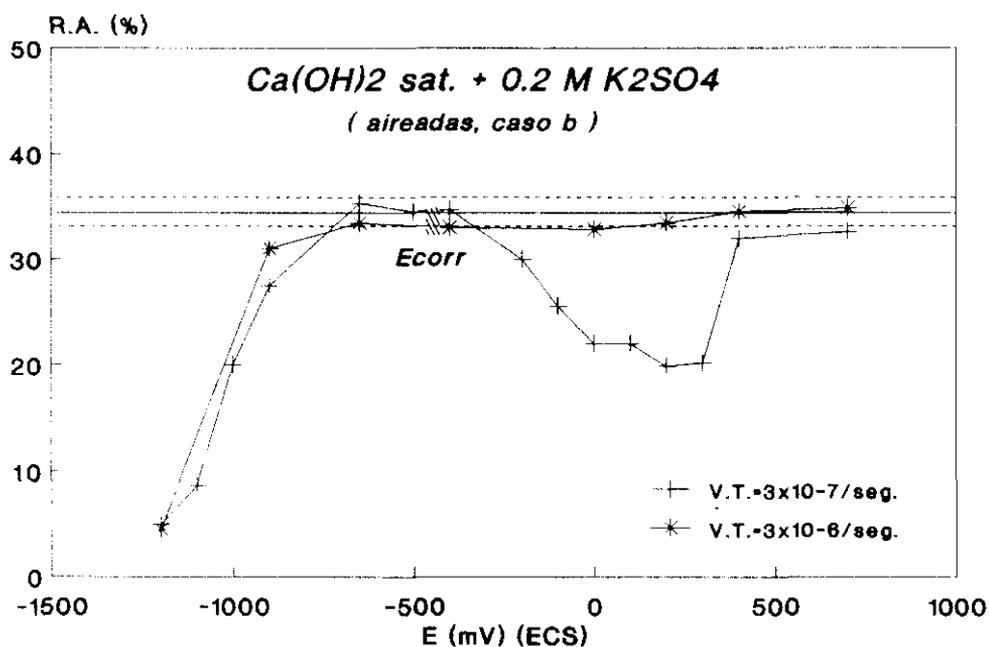


Figura 113.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

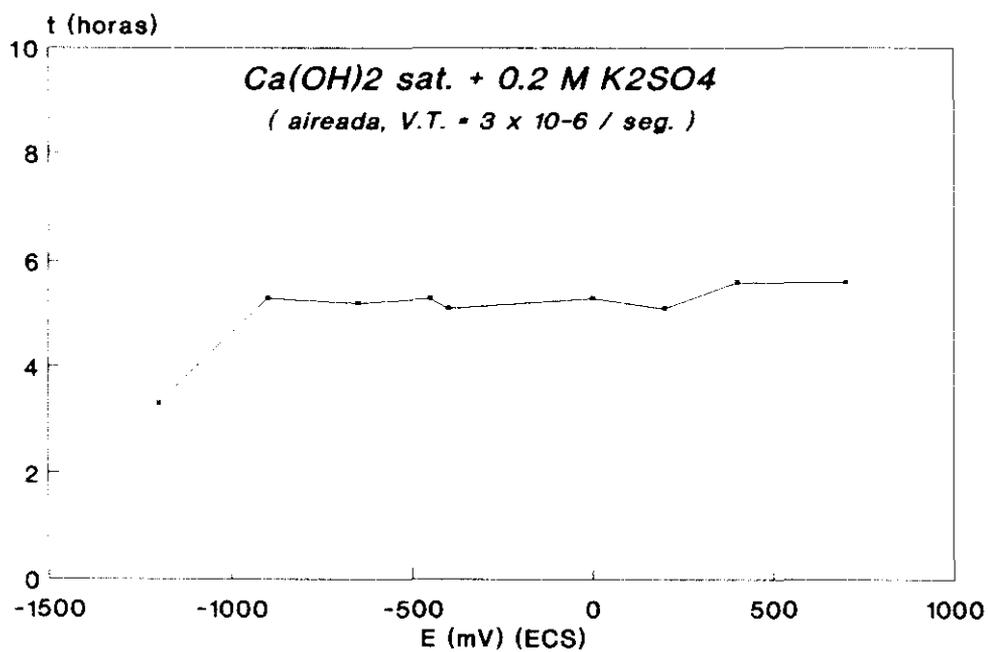


Figura 114.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

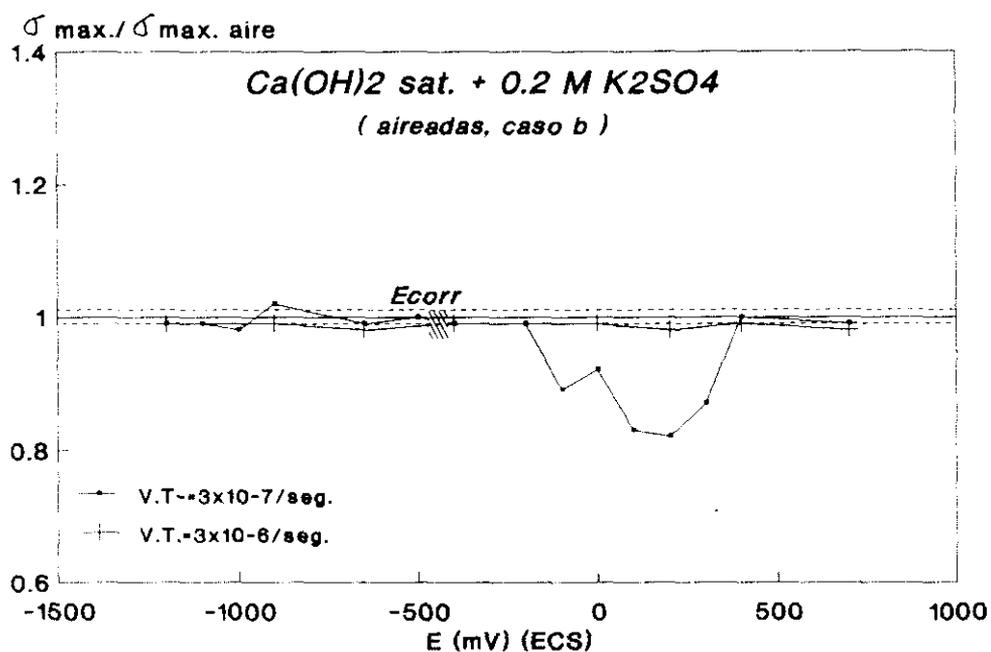


Figura 115.- Registro de la $\sigma_{\max} / \sigma_{\max. \text{aire}}$ en función del potencial.

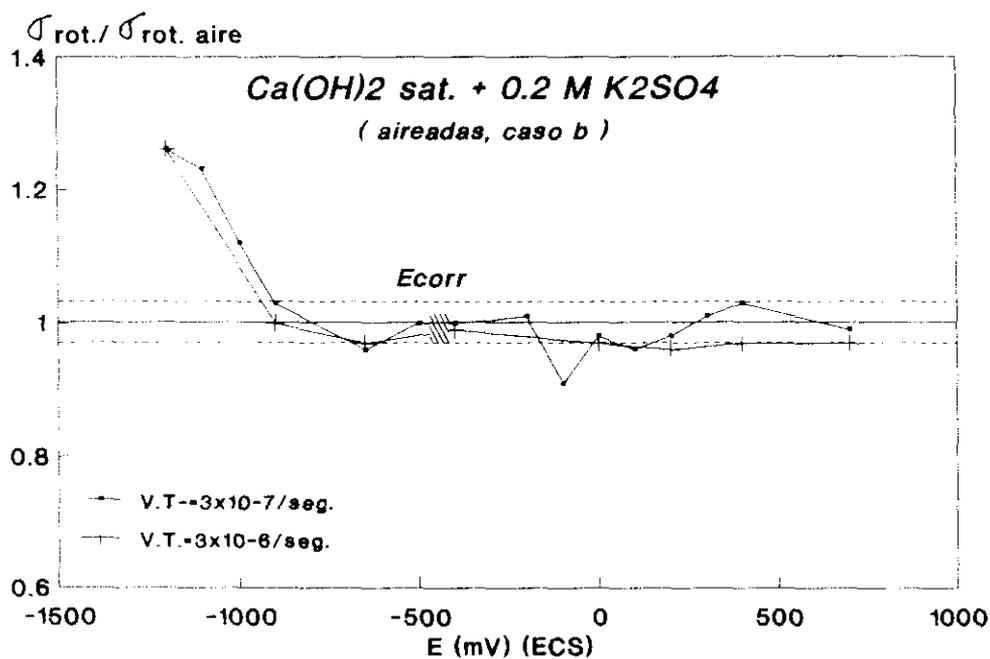


Figura 116.- Registro de la $\sigma_{\text{rot.}} / \sigma_{\text{rot. aire}}$ en función del potencial.

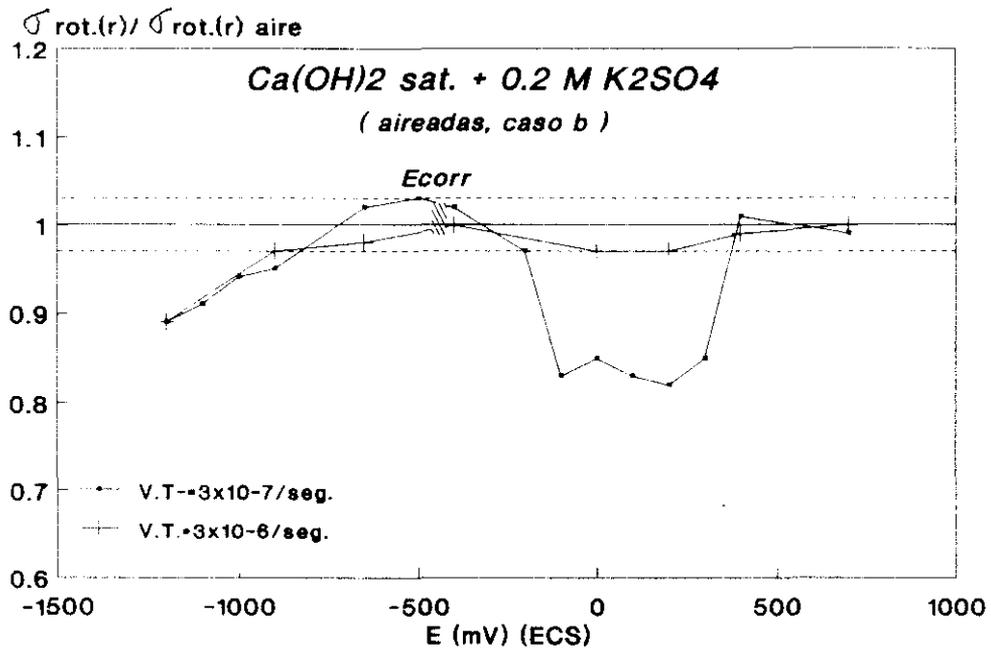


Figura 117.- Registro de la $\sigma_{rot(r)} / \sigma_{rot(r) aire}$ en función del potencial.

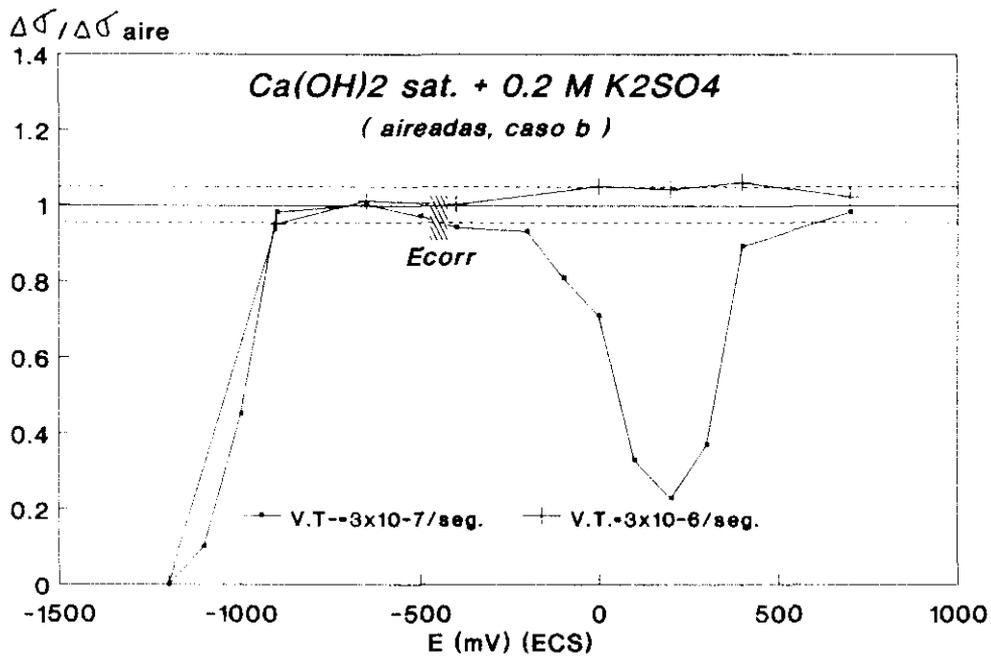


Figura 118.- Registro de la $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{aire}$ en función del potencial.

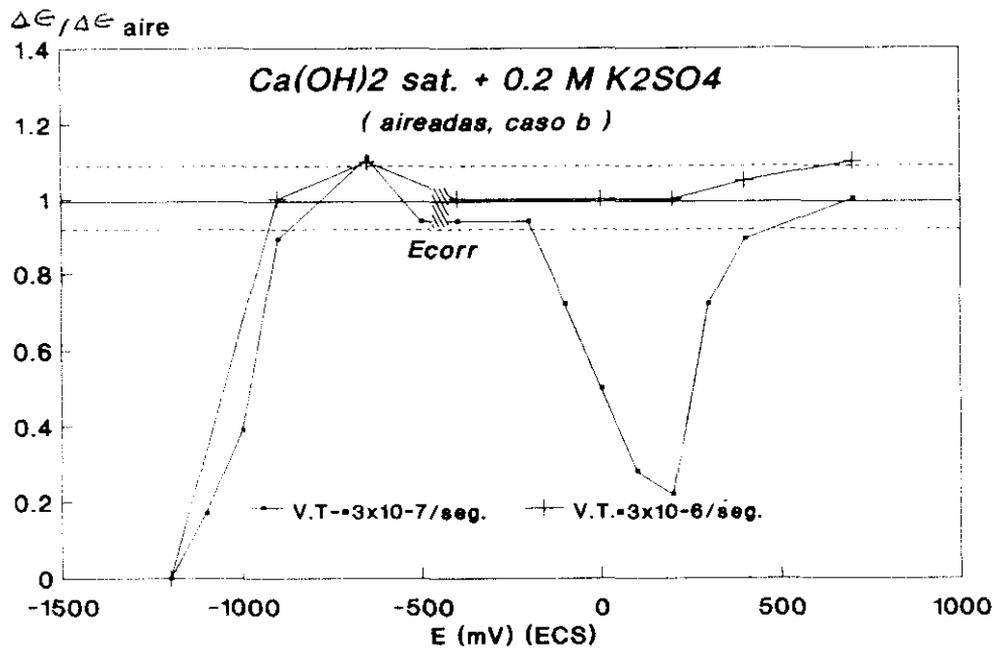


Figura 119.- Registro de la $\Delta e / \Delta e_{\text{aire}}$ en función del potencial.

B. RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Según el aspecto de las superficies de fractura generales se pueden clasificar en dos grupos:

- 1) Un primer grupo, comprendido en el rango de potenciales desde -900 hasta +700 mV (ECS). Donde se aprecia una reducción en área importante, próxima a la obtenida en el ensayo al aire y la existencia de tres zonas diferentes, tal como se describió en la figura 89.

El aspecto general de la superficie de fractura para los aceros ensayados en este rango de potenciales, es similar al obtenido para el ensayo al aire (patrón), tal como se aprecia en la fotografía 82, para el acero ensayado a 0 mV (ECS).

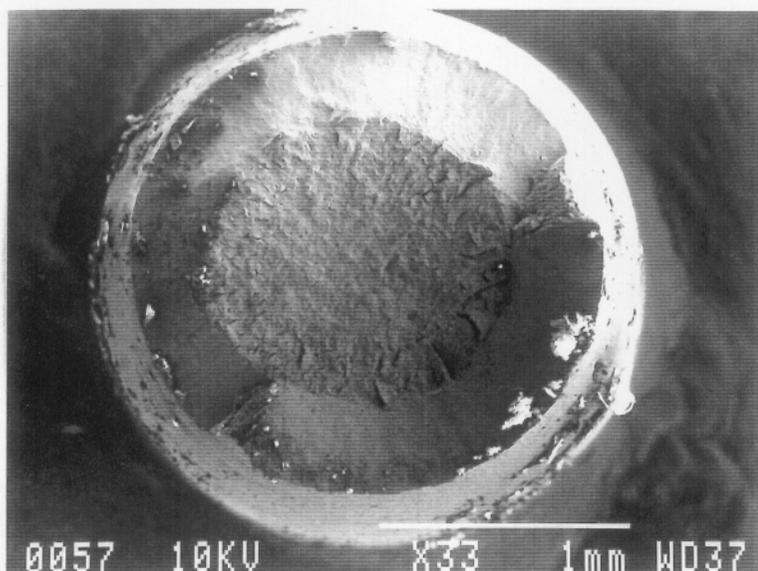
Las observaciones detalladas realizadas sobre las superficies de fractura, muestran una gran similitud con las obtenidas en el ensayo al aire.

- b) Un segundo grupo, comprendido en el rango de potenciales entre -1100 hasta valores más negativos de -900 mV (ECS). El cual se encuentra en la región catódica y por debajo de la línea de desprendimiento de hidrógeno, según el diagrama de Pourbaix.

El aspecto general de la superficie de fractura y la observación detallada de la misma, para los aceros ensayados en este rango de potenciales, son similares a las obtenidas en los ensayos realizados a estas mismas condiciones, pero con una velocidad de tracción lenta de 3×10^{-7} / seg.

Los resultados extraídos de las observaciones de las superficies de fractura del acero en este medio, corroboran los resultados de los parámetros mecánicos obtenidos mediante el ensayo de tracción. Donde no se observan indicios de fragilización del material en el rango de potenciales comprendidos entre potenciales más positivos de -900 hasta 700 mV (ECS).

Sin embargo, en el rango de potenciales comprendidos entre -1200 hasta -900 mV (ECS), sí que se aprecia una fragilización creciente a medida que nos desplazamos hacia potenciales más negativos, debido a la intensificación del fenómeno de desprendimiento de hidrógeno que ocurre en dicho rango de potenciales.



Fotografía 83.-
Aspecto general de la
superficie de fractura.
E = 0 mV (ECS)
Ca(OH)₂ + 0.2 M K₂SO₄
(X 33)

IV.4.4. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN PRESENCIA DE NITRITO (MEDIOS CARBONATADOS Y ALCALINOS CON SULFATO)

Los ensayos fueron realizados trabajando potencioestáticamente y a temperatura ambiente, en el rango de potenciales donde se pensó que podría haber una cierta posibilidad de fragilización, determinada de los ensayos electroquímicos para cada uno de los medios estudiados, dichos rangos de potenciales fueron:

- a) En medios carbonatados, desde -300 hasta +200 mV (ECS).
- b) En el medio alcalino conteniendo sulfatos, desde -100 hasta +100 mV (ECS), siendo el mismo que se obtuvo en las mismas condiciones y en ausencia de nitrito.

Al trabajar en estos medios en presencia (en presencia de nitrito), además de estudiar su influencia sobre las propiedades mecánicas del acero, se estudia la capacidad que tiene el nitrito para inhibir o no la CBT que pudiera ocurrir sobre el acero en dichos medios, pero en ausencia del inhibidor.

IV.4.4.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A VELOCIDAD DE TRACCION LENTA

a) Resultados en medios carbonatados

En las figuras 120 a 126 se representan los resultados obtenidos del registro de los parámetros mecánicos de los aceros ensayados en este medio y en las condiciones dadas. Donde se ha considerado la influencia del medio sobre los siguientes parámetros: % R.A. (figura 120), t hasta rotura (figura 121), $\sigma_{max}/\sigma_{max,aire}$ (figura 122), $\sigma_{rot}/\sigma_{rot,aire}$ (figura 123), $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r),aire}$ (figura 124), $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$ (figura 125), $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{aire}$ (figura 126).

Se aprecia que dichos parámetros no sufren variaciones significativas respecto a los valores obtenidos en el ensayo al aire (patrón), en función del potencial ensayado.

Los valores obtenidos para % R.A., t y las fracciones $\sigma_{max}/\sigma_{max,aire}$, $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$ y $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{aire}$ (figuras 120 a 122, 125 y 126, respectivamente) se encuentran cercanos al límite inferior, comprendidos dentro de los márgenes del ensayo al aire como ocurre para las siguientes fracciones: $\sigma_{rot}/\sigma_{rot,aire}$ y $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r),aire}$ (figuras 123 y 124 respectivamente).

En las figuras se han representado además los valores obtenidos en los ensayos a tracción lenta en las mismas condiciones, pero en ausencia de nitrito, para una mejor comparación de los resultados registrados.

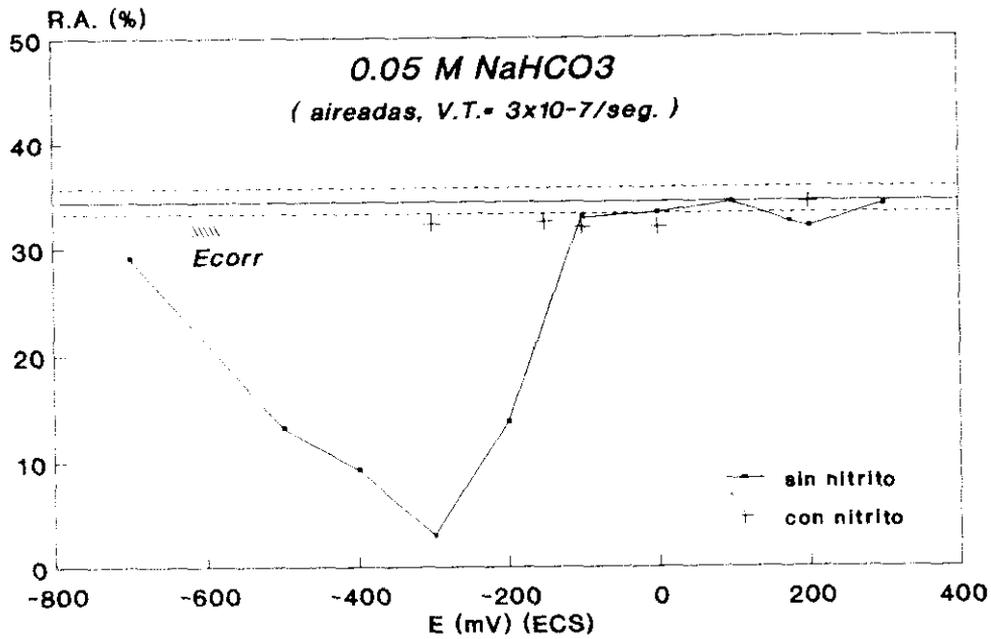


Figura 120.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

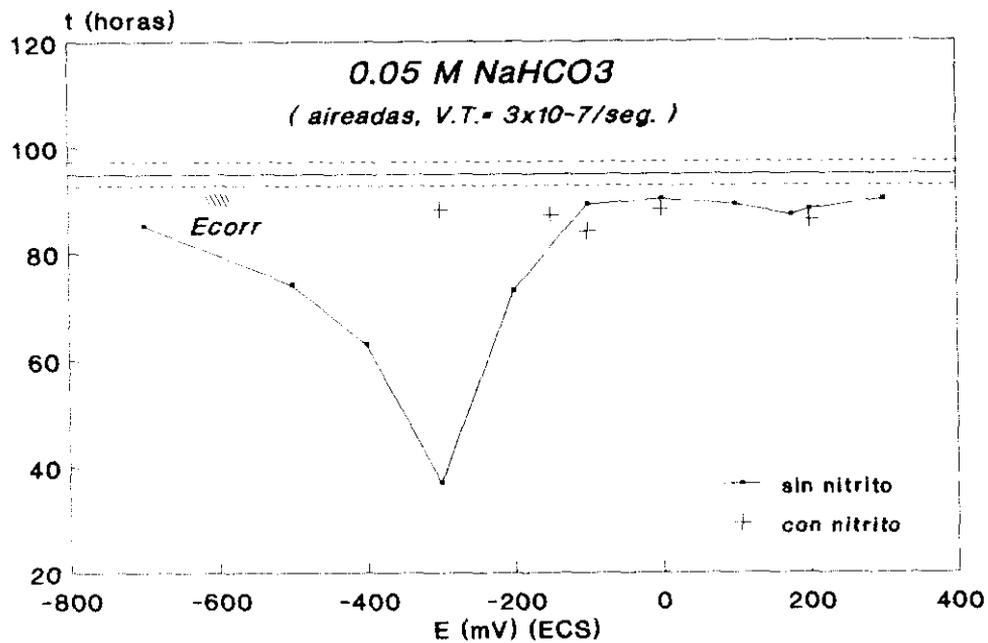


Figura 121.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

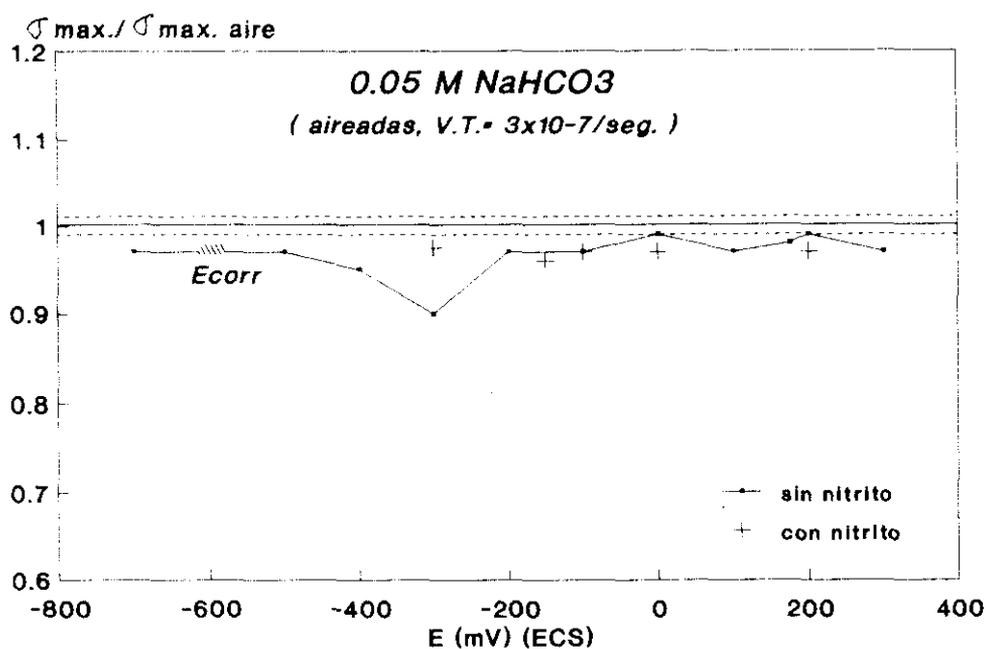


Figura 122.- Registro de la $\sigma_{\max} / \sigma_{\max.\text{aire}}$ en función del potencial.

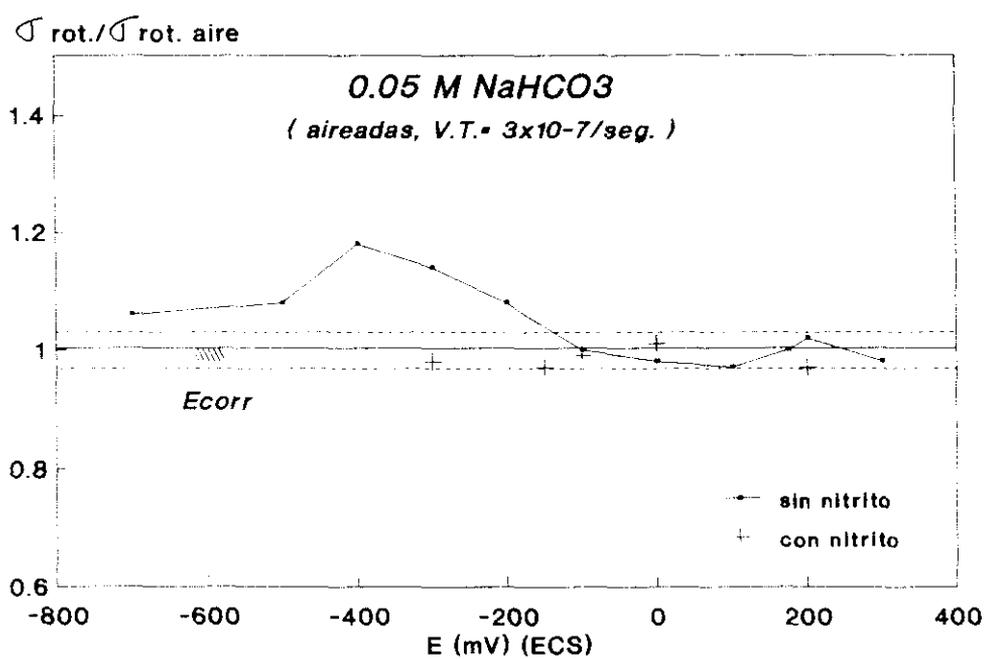


Figura 123.- Registro de la $\sigma_{\text{rot}} / \sigma_{\text{rot. aire}}$ en función del potencial.

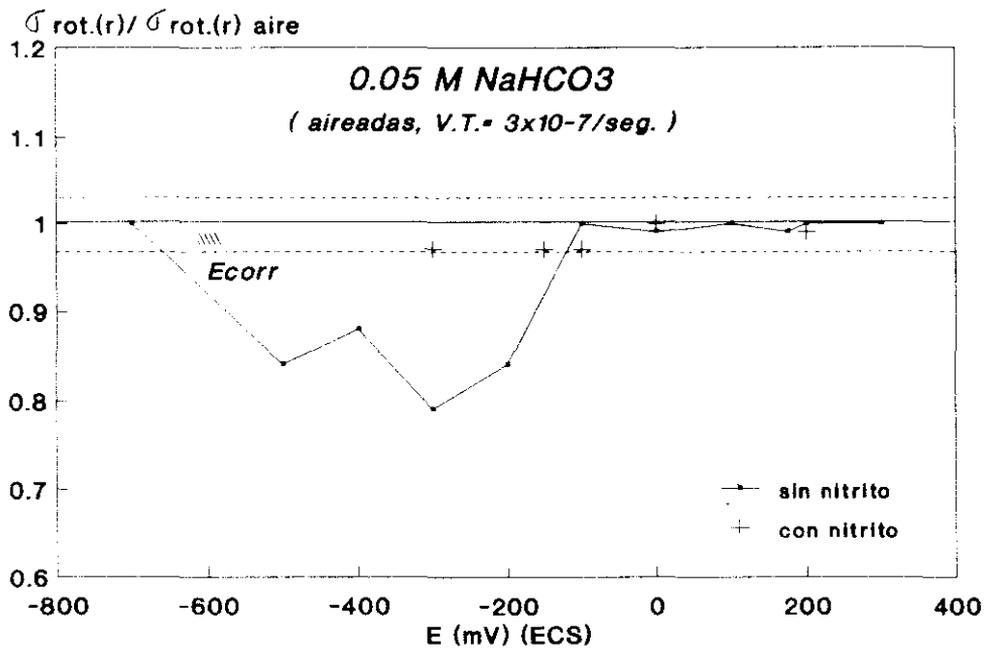


Figura 124.- Registro de la $\sigma_{rot(r)} / \sigma_{rot(r)aire}$ en función del potencial.

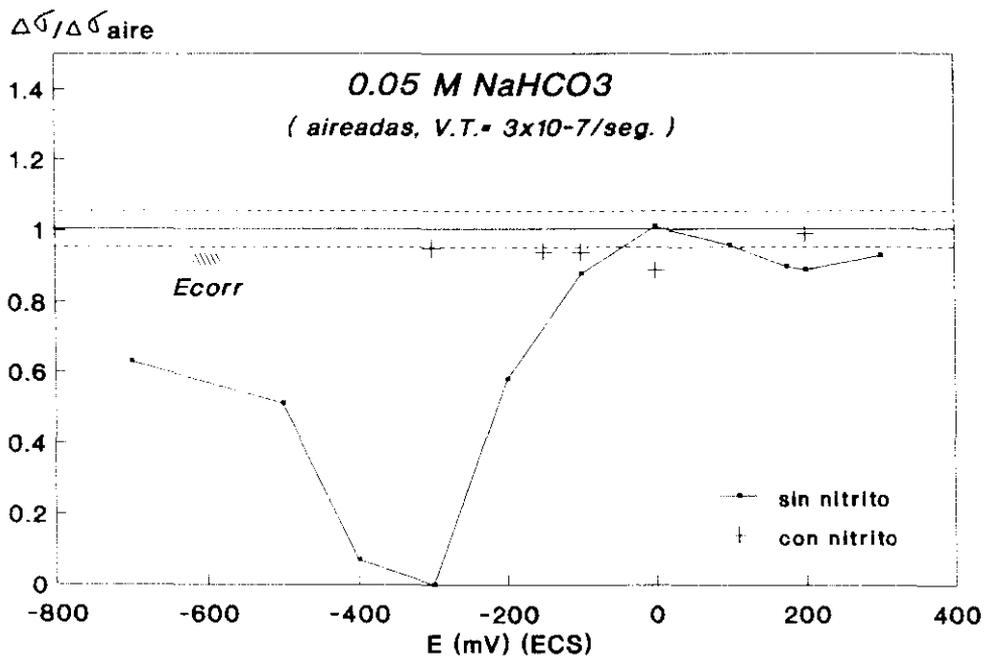


Figura 125.- Registro de la $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{aire}$ en función del potencial.

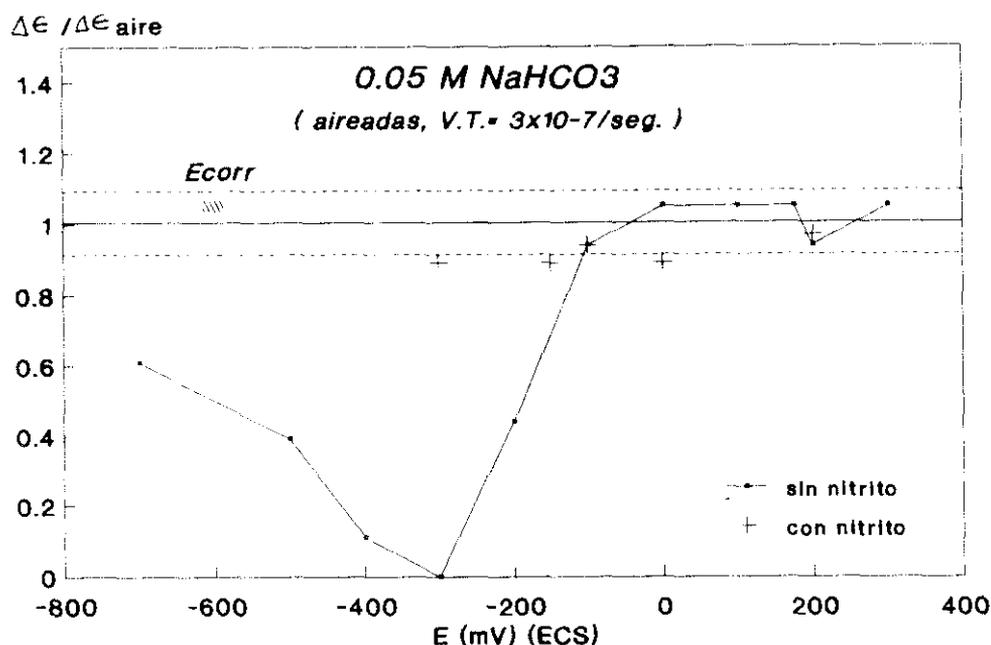


Figura 126.- Registro de la $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{aire}$ en función del potencial.

b) Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos

En las figuras 127 a 133 se presentan, los resultados obtenidos de los parámetros que dan una medida de la ductilidad del material, en el rango de potenciales ensayados.

Se observa cómo los valores obtenidos para todos los parámetros, se encuentran en general comprendidos en los límites de los resultados obtenidos para el ensayo al aire (patrón).

Se aprecia cómo a los potenciales ensayados, donde en ausencia de nitrito el acero sufría un fuerte ataque localizado, las propiedades mecánicas del material no se ven afectadas.

Parece ser que el efecto de la adición de nitrito (0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) impide la aparición de algún tipo de ataque localizado y su posterior propagación sobre la superficie del acero expuesto al medio agresivo.

De los resultados obtenidos en los parámetros mecánicos registrados para estos medios, se deduce que no se encuentran indicios de fragilización del material, en las condiciones ensayadas.

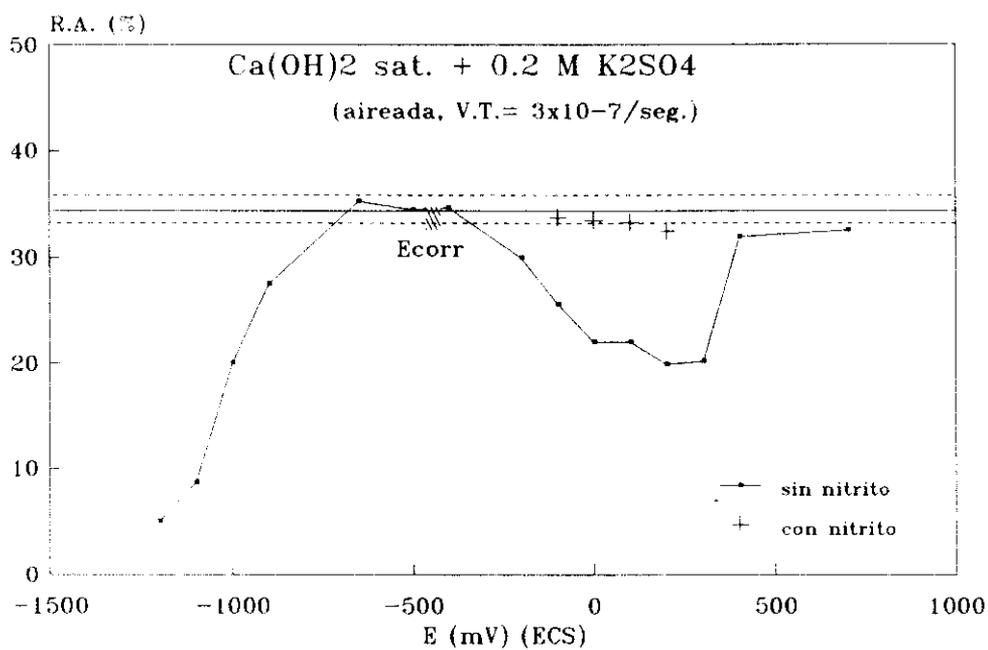


Figura 127.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

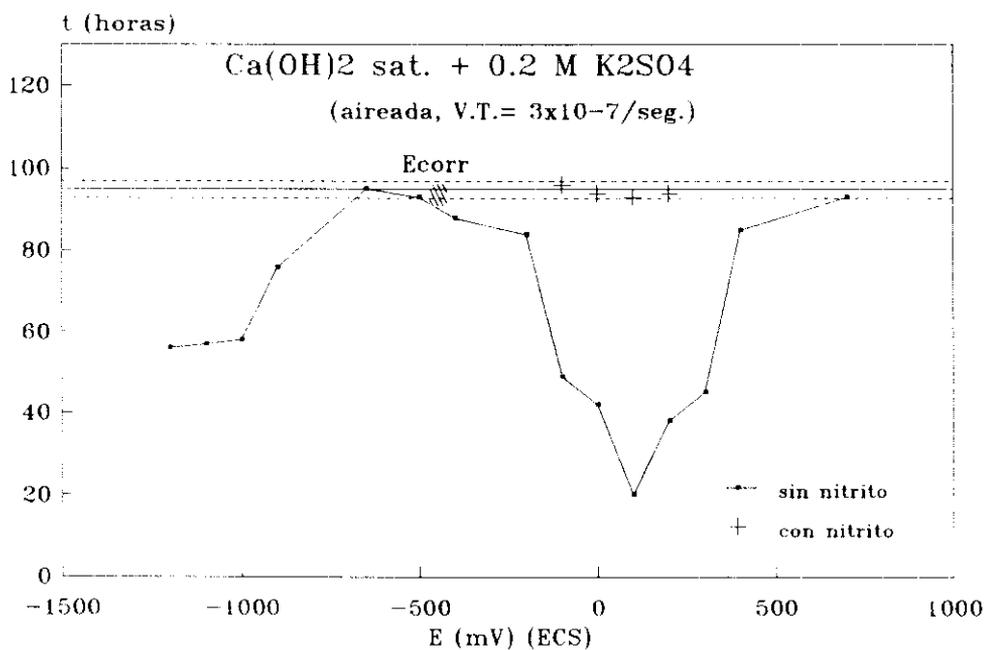


Figura 128.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

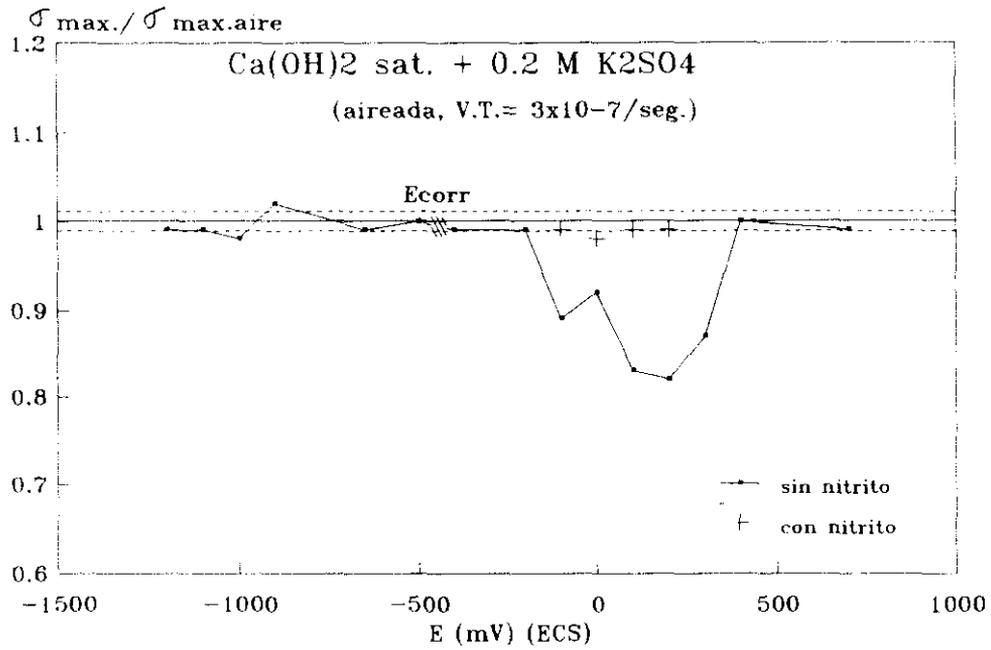


Figura 129.- Registro de la $\sigma_{\text{max.}} / \sigma_{\text{max.aire}}$ en función del potencial.

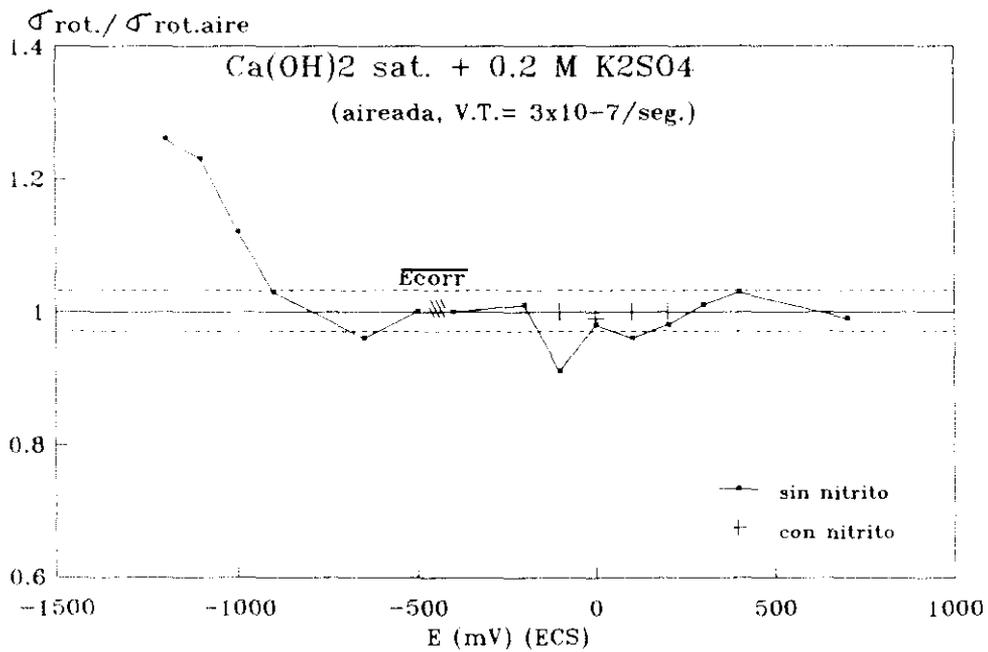


Figura 130.- Registro de la $\sigma_{\text{rot.}} / \sigma_{\text{rot.aire}}$ en función del potencial.

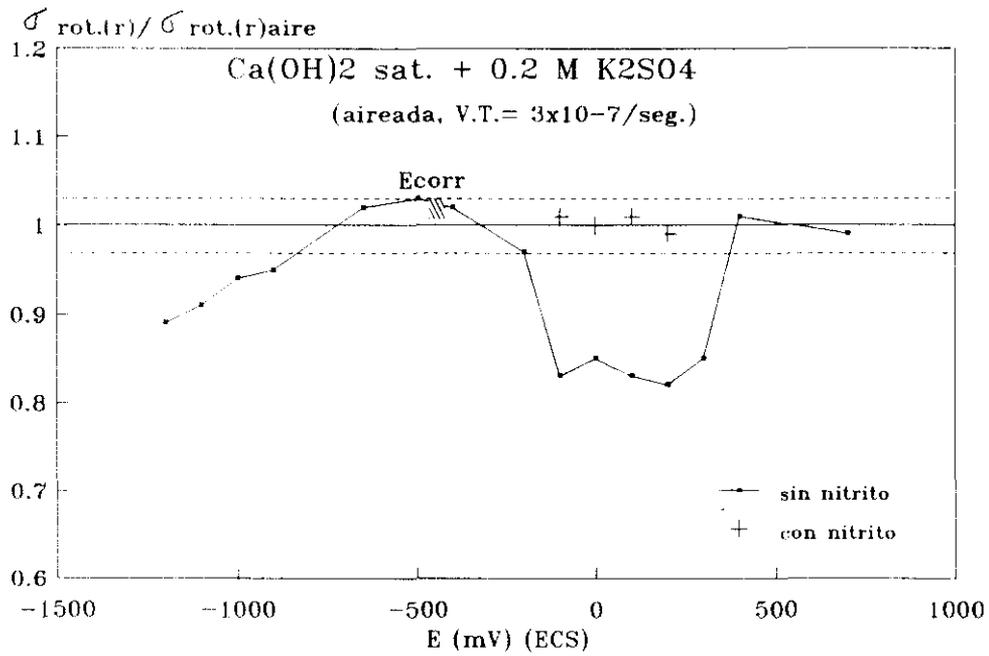


Figura 131.- Registro de la $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r)aire}$ en función del potencial.

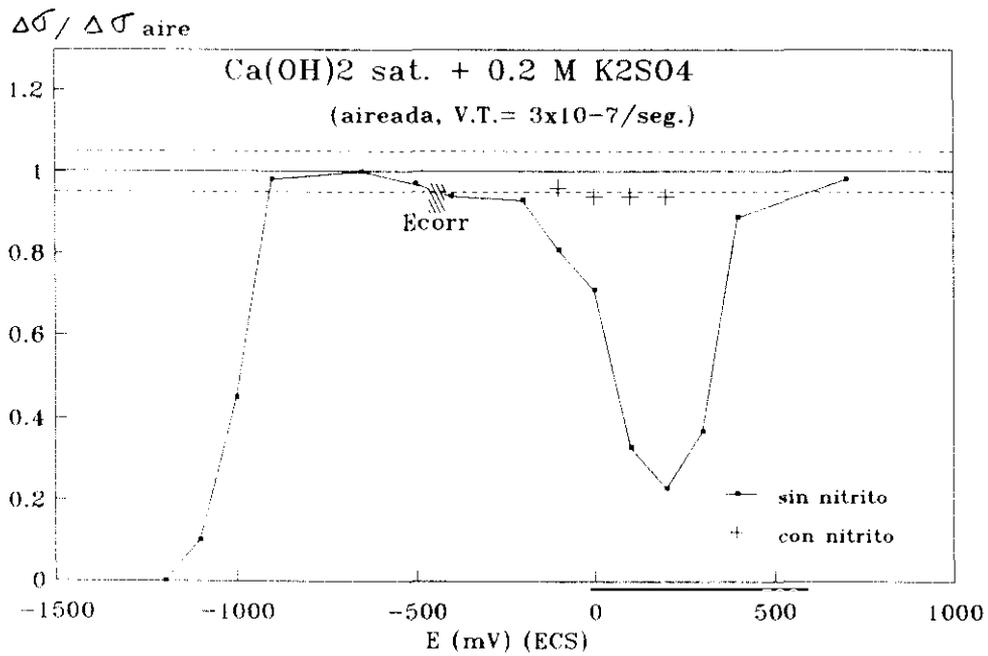


Figura 132.- Registro de la $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$ en función del potencial.

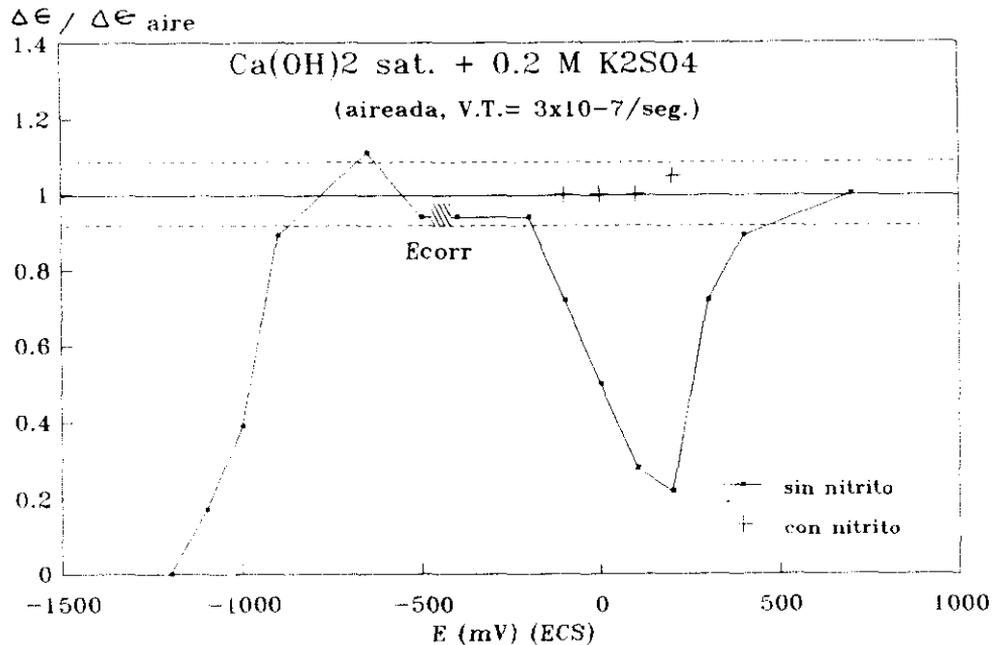


Figura 133.- Registro de la $\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{\text{aire}}$ en función del potencial.

IV.4.4.2. RESULTADOS DE LA OBSERVACION DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA (SEM)

Los resultados de las observaciones realizadas en las superficies de fractura obtenida de los aceros ensayados en el medio carbonatado y en el alcalino conteniendo sulfato en las condiciones dadas, destacan una reducción en área significativa y la presencia de tres zonas diferentes, tal como se describió en la figura 89. Siendo el aspecto general de la fractura similar a la obtenida para el ensayo al aire (fotografía 20).

En una observación detallada de la superficie de fractura de los aceros ensayados en ambos medios, no se determinó la existencia de regiones planas escalonadas en forma de hoja palminervada, sino se aprecia la existencia de hoyuelos de diferentes tamaños, lo cual es característico de una fractura dúctil.

Estos resultados corroboran los obtenidos mediante los ensayos a velocidad de tracción lenta, donde no se encontró ningún indicio de fragilización del material en el medio estudiado.

También de aquí se deduce que el nitrito en medios que resultaron agresivos y/o provocaron la aparición del fenómeno de la corrosión bajo tensión, inhibe dicho efecto perjudicial sobre las características mecánicas del acero estudiado.

V.- DISCUSION DE RESULTADOS

V.1 VIABILIDAD DE LOS ESTUDIOS EN DISOLUCION SOBRE CORROSION DE ARMADURAS.

La complejidad que supone el material hormigón, obliga en ocasiones a que determinadas investigaciones tengan que afrontarse en medios más simples y controlados. Este es el caso de algunos estudios sobre corrosión de armaduras, en los que se utilizan disoluciones conocidas para simular el medio agresivo en el hormigón.

En el caso concreto de la corrosión los estudios se complican, puesto que el electrolito se encuentra encerrado dentro de un sólido rígido. Su composición en cada momento se desconoce, ya que como se comentó en la introducción evoluciona con el tiempo, bien porque progresen las reacciones de hidratación del cemento, ó porque interaccione a través de los poros con el medio ambiente.

Por otro lado, determinados agresivos para el acero como los cloruros o los sulfatos reaccionan con ciertos compuestos del cemento formando los cloro y sulfo aluminatos hidratados respectivamente, compuestos que precipitan en medio alcalino y dejan de ser agresivos para la armadura, esto significa que aunque se disuelvan en el agua de amasado del hormigón cantidades conocidas de estos productos, no corresponderá a las que tras la hidratación, se encuentren en la fase acuosa que rellena los poros.

Además, cada tipo de cemento puede dar lugar a variaciones significativas en la composición de la fase acuosa, lo que complicaría aún más éste problema.

El CO_2 atmosférico por su parte, es también otro agresivo que en su penetración a través de los poros reacciona tanto con las fases sólidas como con los álcalis disueltos en la fase acuosa dando como resultado una fase acuosa de pH próximo al neutro y de composición nuevamente desconocida.

Por otro lado, el hecho de que el electrolito de un hormigón se encuentre distribuido en una red de poros y canalículos de diferentes tamaños, que no siempre estan interconectados entre sí, supone una elevada resistividad electrica que interfiere no sólo en el proceso de corrosión, sino que además dificulta su evaluación mediante técnicas electroquímicas.

Todas estas "limitaciones" favorecen el que en muchas ocasiones, como en el presente trabajo de investigación, se tenga que recurrir a preparar disoluciones que tratan de simular la fase acuosa de ése hormigón, aceptando que sea de composición constante y de resistividad prácticamente nula.

Gouda (2) fue uno de los primeros investigadores que se sirvió de estas simplificaciones, y aunque el método se ha criticado en varias ocasiones, se sigue empleando cada día con más asiduidad en estudios esencialmente básicos y de interpretación de mecanismos como una aproximación de la realidad.

La simplificación habitualmente usada es una disolución sobresaturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a la que se pueden adicionar diferentes cantidades de NaOH y KOH para incrementar el pH. En estas mismas disoluciones puede añadirse el agresivo en concentraciones conocidas, como cloruros o sulfatos, para un estudio controlado del mismo. En el caso de la carbonatación son los HCO_3^- y CO_3^{2-} quienes en variadas proporciones, tratan de simular las diferentes etapas de un hormigón carbonatado.

Los resultados obtenidos por estos métodos no pueden extrapolarse directamente al caso particular del hormigón, fundamentalmente desde el punto de vista cuantitativo, pero siempre servirán con ciertas "reservas" para una mejor interpretación de muchos de los resultados que se obtienen en los estudios de corrosión con armaduras embebidas, y que de otra forma hubiera sido imposible sin cierto riesgo de error, dada la cantidad de variables, que como se ha comentado, intervienen en el caso del hormigón.

Particularmente los estudios de Corrosión Bajo Tensión con armaduras de pretensado, se hacen generalmente en disoluciones sintéticas. J. A. González y C. Andrade (158) plantearon las dificultades para afrontar estudios en hormigón, sobre todo si lo que se pretende es lograr resultados fiables a tiempos cortos. La única forma de realizarlos sería trabajando a carga constante, a lo que hay que añadir además, la dificultad para lograr en el medio hormigón las condiciones idóneas que favorezcan la fragilización de la armadura pretensada.

Por otro lado, actualmente se tiende a emplear una metodología de ensayo basada en la tracción lenta del metal, como la empleada en este trabajo que permite resultados a períodos cortos de tiempo, sin embargo, este método de ensayo no permite trabajar directamente en hormigón, ya que antes de llegar a la rotura del acero el hormigón de carácter frágil habría fracturado.

En consecuencia, todos estos factores justifican suficientemente los medios agresivos y las condiciones de ensayo empleadas, para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral y lograr los objetivos previstos.

V.2 VALORACION DE LAS DISTINTAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS.

A lo largo del desarrollo de la presente memoria, se han descritos los resultados a los que han llevado el empleo de diferentes técnicas electroquímicas aplicadas a un mismo sistema metal/medio. Potencial de corrosión (E_{corr}), Resistencia de Polarización (R_p) y Curvas de Polarización tanto potenciodinámicas como potenciostáticas, con el objetivo de profundizar en el comportamiento que frente a la corrosión presenta el acero empleado en las estructuras pre y postensadas.

El acero pretensado, presenta unas propiedades muy diferentes a aquellas que caracterizan a las armaduras corrugadas no sólo en composición. Así por ejemplo es más elevado el contenido en carbono del primero, además existen diferencias en cuanto a su microestructura y propiedades mecánicas. Todo esto, unido a las diferencias en el estado superficial de ambos, plantea la hipótesis de que su respuesta frente a la corrosión para un mismo medio agresivo puede variar significativamente, cuando menos desde un punto de vista cinético, como así lo han confirmado estudios similares realizados por otros investigadores (171), lo que significa que cada medio agresivo necesita ser investigado para cada tipo de metal con el que esté en contacto.

El empleo de técnicas electroquímicas para estudiar fenómenos de corrosión de una forma tan exhaustiva como el aquí presentado, ha permitido profundizar y extraer suficiente información sobre el comportamiento del acero pretensado, en cada uno de los medios objeto de estudio. Se ha encontrado que la información que se obtiene con cada una de ellas es complementaria, lo que ha permitido definir, en el caso de existir corrosión activa, el tipo de ataque que ha tenido lugar y la cinética del proceso.

Por otro lado, tras el análisis conjunto de los resultados obtenidos con todas ellas, ha sido posible realizar una estimación respecto a la fiabilidad y límites de aplicación para cada una individualmente, debido tanto a la concordancia de los resultados obtenidos, que permite extraer deducciones lógicas y coherentes, como de su comparación con los resultados publicados por otros autores en condiciones similares (163) (84).

a) Potencial de corrosión

En cuanto a las medidas del potencial de corrosión, por tratarse de un método no destructivo, fue posible hacer un seguimiento sobre la tendencia termodinámica del acero, en cada uno de los sistemas ensayados, a permanecer en un estado de mayor o menor

actividad frente a la corrosión, e incluso en algunos casos se ha podido establecer la evolución de uno a otro. Sin embargo, por el carácter cualitativo de estas medidas no ha sido posible extraer información acerca de la cinética del proceso.

El registro continuo del potencial de corrosión en las primeras horas de contacto de la armadura con algunos de los medios agresivos ensayados, ha permitido detectar no sólo el tiempo de incubación de la corrosión sino incluso, el carácter localizado de la misma. Este es el caso de las disoluciones alcalinas con sulfatos, en las que se hizo un registro continuo del E_{corr} , durante las primeras 24 horas. En esos casos el inicio local de la corrosión se dedujo a partir de los cambios que se registraron en el E_{corr} . Es de destacar que este hecho no se manifiesta hasta pasada unas horas de permanencia del metal en el medio agresivo, lo que podría explicar la poca información obtenida con el trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas para estos medios agresivos, como se comentará posteriormente.

Para el caso de los registros continuos del potencial de corrosión, los descensos bruscos hacia valores más negativos se han interpretado como rupturas locales de la capa pasiva, seguidos de un intento de regeneración de la misma, que si bien, inicialmente esto es posible, quizás debido a los OH^- que aportan su actividad inhibidora, con el progreso de la corrosión se encuentra cada vez más dificultado, posiblemente porque cambian las condiciones electroquímicas en las inmediaciones donde tiene lugar ese ataque localizado, tema sobre el que se dará una explicación mas amplia en el apartado V.4.

b) Resistencia de Polarización

Por otro lado, el empleo de la técnica de resistencia de polarización (R_p) para determinar la velocidad de corrosión, ha permitido además de extraer información en la misma línea que la aportada por las medidas de E_{corr} , cuantificar el proceso y conocer con mayor certeza el grado de agresividad de cada sistema. Su única limitación ha sido la ya señalada por Stern y Geary en los comienzos de su aplicación a los estudios sobre corrosión (210), entonces ya puntualizaron que para la determinación precisa de la velocidad de corrosión a partir de los datos de R_p , era necesario conocer el valor de la constante B, relacionadas a su vez con las pendientes de Tafel anódica y catódica, problema de no fácil solución en la mayoría de los sistemas reales metal/medio agresivo.

En la presente memoria, se ha estimado en principio el valor de B por comparación con trabajos previos similares (19) (221) y se ha decidido tomar un valor de $B = 26$ mV cuando se obtuvieron valores de R_p muy pequeños, que claramente indicaban una corrosión activa, y $B = 52$ mV para valores altos de R_p que

llevaban a pensar en pérdidas del material muy pequeñas y que según Stern y Weisert (213) la definen como el valor máximo que suele tomar la constante B en la mayoría de los sistemas metal/medio.

Para valorar la certeza de estas afirmaciones, se compararon las pérdidas del acero deducidas a partir de las medidas electroquímicas y las obtenidas por vía gravimétricas, cuyos resultados ya se dieron en las figuras 32,43,70 y 71. Al comprobar que estas entraban en su mayoría dentro del margen de error de 2 aceptado para esta técnica cuando se producía una pérdida de material apreciable (corrosión activa), se decidió aceptar como válidos los valores seleccionados para B en estos sistemas, y descartar la dificultad de estimarlos por otras vías más complejas seguidas por algunos autores en otros sistemas metal/medio.

Los casos en los que la pérdida de material había sido muy baja fue donde se encontraron las mayores dispersiones, siendo siempre las pérdidas gravimétricas superiores a las electroquímicas e inferiores a 1 mg. Estas pérdidas tan pequeñas estarían dentro del límite de detección del propio método gravimétrico, ya que en estos casos el solo hecho de limpiar el acero tras el ensayo, para eliminar los posibles óxidos, pueden llevar a las diferencias encontradas.

Es importante destacar aquí, que el mayor interés en determinar la velocidad de corrosión de un metal, es poder cuantificar con suficiente precisión los estados activos de corrosión, ya que es en estas condiciones donde la vida útil del material puede estar seriamente afectada. Según esto el método de Resistencia de Polarización (R_p) en la forma aquí empleada es válido y fiable para valorar la agresividad de los medios agresivos estudiados en la corrosión del acero para pretensado.

c) Curvas de Polarización

Respecto al trazado de curvas de polarización tanto potencioestáticas como potenciodinámicas, ha servido fundamentalmente para extraer información acerca de la actividad del medio, morfología del ataque que tiene lugar en las armaduras y para la identificación de los diferentes productos de corrosión que pueden formarse en función del potencial, para cada medio agresivo.

La importancia de la información obtenida varía significativamente según el tipo de sistema en estudio: alcalino con sulfatos o carbonatado, en presencia o no de $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ como inhibidor de la corrosión y que se analizaran en el apartado correspondiente.

El trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas, al tratarse de un barrido de potenciales sobre una misma superficie de acero a velocidades relativamente rápidas, sólo consiguieron aportar información suficiente cuando los procesos que caracterizan a cada medio agresivo fueron lo suficientemente rápidos. Así en el caso de los sulfatos, la información obtenida fue muy escasa a las dos velocidades de barrido empleadas (10 y 1000 mV/min). Ya que no fue posible determinar la ruptura de la capa pasiva o inicio de la corrosión, no se encontró un potencial de ruptura (E_r), siendo las curvas muy similares a las que se obtienen en medios alcalinos en ausencia de agresivo.

Este hecho se explica como consecuencia de que el comienzo del ataque localizado no tiene lugar hasta pasado un tiempo de incubación superior a la duración del barrido de la curva. Incluso el trazado de la curva a la velocidad más lenta (10 mV/min), consume tiempos inferiores al necesario para iniciar la corrosión localizada, como así lo indicaron el registro continuo del potencial de corrosión y el trazado de las curvas potencioestáticas.

Sin embargo, en el caso de los medios carbonatados fue posible diferenciar entre regiones de potenciales que indicaban un estado activo de corrosión por formación de algún producto concreto, frente a otras de relativa inactividad, según la capacidad pasivante del producto generado. En algunos casos incluso, se consigue llegar a identificar la transformación de un producto en otro con diferente grado de oxidación.

A través de las curvas de polarización potencioestáticas, se ha podido establecer la intensidad y tipo del ataque que tiene lugar en los sistemas ensayados, al unir los resultados de esta técnica con la observación visual de los aceros una vez ensayados. Se ha podido diferenciar en función del rango de potenciales ensayado cuando el acero sufre corrosión y si esta fué generalizada sobre toda la superficie o localizada, pudiendo diferenciarse esta última por picaduras o con tendencia al resquicio.

También mediante el trazado de curvas potencioestáticas, se han definido regiones de potenciales donde se registraron altas intensidades de corriente (gran actividad de corrosión) y otras con intensidades muy pequeñas (baja actividad de corrosión) en estado estacionario, como se mostró en las figuras 40 y 64, y la región de potenciales donde tiene lugar la transición, con lo que aquí se han podido definir los potenciales de ruptura de la capa pasiva e inicio de la corrosión en los distintos sistemas ensayados.

V.3 COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO PRETENSADO EN MEDIOS CARBONATADOS.

La corrosión de armaduras en hormigón carbonatado es un problema que está tomando niveles de interés creciente en los últimos años, dada la frecuencia cada vez mayor por la que se encuentran estructuras de hormigón armado y pretensado con importantes problemas de corrosión por este proceso.

Como ya se ha comentado, en el laboratorio la única vía para simular la situación de un hormigón carbonatado es mediante disoluciones acuosas de HCO_3^- y CO_3^{2-} , se supone que de baja concentración. Los estudios de corrosión en estos medios son amplios en hierro o aceros de bajo contenido en carbono (conducciones de gas, agua e instalaciones petrolíferas), pero muy escasos en el caso de su aplicación a las armaduras sobretodo las de pretensado, los únicos que se conocen, son los que previamente dieron origen a la presente Tesis Doctoral (269).

En esta ocasión se ha pretendido profundizar en algunos casos concretos. Teniendo en cuenta las respuestas antagónicas que estos iones presentan frente a la corrosión; como son el mantener el estado pasivo o activo de la superficie de la armadura en función de su concentración.

En la presente memoria el esfuerzo se ha centrado en el estado activo, partiendo de concentraciones iguales o inferiores al límite descrito como de pasividad (0.01M CO_3^{2-} y 0.1HCO_3^-). Ambos iones representan las dos etapas por las que debe transcurrir la carbonatación de un hormigón, partiendo de un medio alcalino, primero tendrá lugar la formación de CO_3^{2-} y finalmente HCO_3^- .

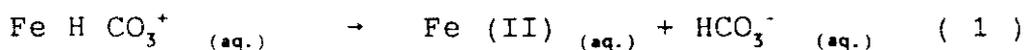
Los resultados aquí obtenidos nuevamente inciden en la tendencia a la pasivación de las armaduras para las concentraciones límite. Caben destacar los resultados encontrados para la concentración 0.05M HCO_3^- , donde también se aprecia aunque más lentamente, la tendencia a disminuir con el tiempo de exposición de la velocidad de corrosión, probablemente debido a los propios óxidos y la composición de los mismos, resultantes de una corrosión inicialmente activa, que favorece estos fenómenos.

Este hecho tiene su explicación através del análisis de las curvas de polarización (figura 35), que permiten la interpretación tanto del tipo de óxidos formados como la actividad del proceso anódico, donde se obtiene una zona de potenciales con una alta densidad de corriente asociada a procesos de disolución y oxidación del material y de los productos que se forman, pasando posteriormente en un desplazamiento anódico del potencial, a registrarse densidades de corriente significativamente bajas, lo cual es indicio de la

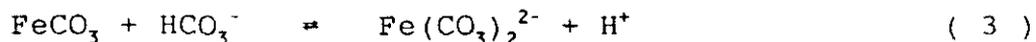
pasivación del material debido a la formación de una película de óxido que presenta unas características protectoras.

En el caso de las disoluciones con CO_3^{2-} , el único pico claro que se aprecia a los potenciales más negativos de -450 mV y que está relacionado con la oxidación de la armadura, es atribuible a una transformación $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$, y que por la pequeña intensidad registrada parece tener un fuerte carácter pasivante. Una de las curiosidades observadas en éste medio es el pico en la región transpasaiva precediendo a la evolución de oxígeno. Este pico fue observado por primera vez por F. Beck (276) y atribuido a una transformación del tipo $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(VI)}$ y posteriormente comprobado por C.M. Rangel (258). Sin embargo, el pico sólo es detectable en condiciones alcalinas, y de hecho no se aprecia en los medios con bicarbonatos, de pH significativamente menor.

Por otro lado, en las disoluciones con bicarbonato y pH próximo al neutro, es posible estudiar de forma más selectiva los primeros niveles de oxidación sobre la armadura de acero pretensado. Claramente tienen lugar al menos dos etapas básicas, en una primera, la que comienza a potenciales más negativos y que va de -700 a -400 mV debe corresponder a la formación del grado de oxidación más bajo para el hierro ($\text{Fe} \rightarrow \text{FeII}$) que según la interpretación que se da en la bibliografía consultada (260) (25) puede ser debido a la formación de FeOOH y/o FeCO_3 . Estos productos deben permanecer formando equilibrio con otros en disolución sobre todo si la formación de Fe(II) continua a potenciales más positivos como postulan J Arvia (277) y G.T.Burstein (278), el segundo autor estima la formación de $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$, que según el primero podría tener lugar a través de un sistema de equilibrios del tipo:



Es en esta región de potenciales de generación de Fe(II) , donde según lo expuesto por Davies (25) el FeCO_3 es atacado por el HCO_3^- rápidamente dando lugar a la formación del complejo $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$ según la siguiente reacción:



Probablemente en la misma región de potenciales ocurra la formación de magnetita (Fe_3O_4) como algunos autores apuntan (260), y que para esta Tesis ha sido relacionado con el producto de color negro detectado en los medios ensayados y con el hecho que dicho óxido aumenta su estabilidad con la disminución en concentración del HCO_3^- en el medio.

Estos procesos acelerarían la reacción anódica probablemente debido a un fenómeno de difusión influenciado por el alejamiento de los productos de corrosión, favoreciéndose un ataque localizado con formación de picaduras microscópicas. Wendler (173) encuentra también que es precisamente en este rango de potenciales donde se localiza el ataque en los límites de grano, pero lo atribuye a la formación de la magnetita. Ambos concuerdan en que a potenciales más positivos el ataque localizado cesa y se forma una película pasiva sobre la superficie del metal.

La simple observación visual realizada sobre el acero, posterior al ensayo potenciostático, no permitió detectar un ataque localizado en dicho rango de potenciales, apreciándose un óxido de color negro sobre parte de la superficie en contacto directo con el acero y otro más externo en contacto más próximo a la disolución el cual tenía forma de montículos (motas) de un color amarillo ócre que aumentaban en tamaño y disminuían en número para desplazamientos anódicos del potencial en dicho rango.

Parece ser, en concordancia con lo planteado por Davies (25), que dicho ataque localizado es microscópico, como así se encontró al observar con el microscopio electrónico las paredes laterales de los aceros ensayados a tracción lenta en dicho rango de potenciales.

Se destaca que es precisamente en este rango de potenciales donde se obtienen los mayores valores de intensidad de corriente en estado estacionario, (figura 39) registradas mediante los ensayos potenciostáticos, lo que es indicativo de que se trata de una región con mayor actividad de corrosión.

La siguiente etapa de oxidación tiene lugar, sin que incluso los productos formados en la primera puedan llegar a pasivar al acero.

El segundo pico, que se obtiene a potenciales más positivos que el anterior se supone que es γ -férrico y algunos autores sostienen que tiene lugar al producirse la oxidación del Fe(II) a Fe(III) sobre todo del carbonato ferroso, este hecho se puede confirmar, al comprobar que la estabilidad del óxido aumenta, a medida que lo hace la concentración de HCO_3^- en el medio (figuras 35 y 36). Por otro lado es precisamente en este rango de potenciales en los ensayos potenciostáticos donde se obtienen intensidades de corriente finales más bajas (figura 39).

A partir de estos resultados se deduce, y en concordancia con la bibliografía consultada (277), que la película que se forma sobre la superficie del metal a potenciales más positivos de -400 mV, es un óxido Fe(III) estable y tiene propiedades pasivantes.

Se señala el hecho de que la región de potenciales donde se supone que comienza la transformación de los compuestos ferrosos [Fe(II)] a férricos [Fe(III)], determinada por las curvas potenciodinámicas, coincide con la región de transición (altas intensidades de corriente a bajas intensidades) definida mediante los ensayos potencioestáticos (figura 39).

Sin embargo, en esta región de potenciales donde se forma la película protectora de Fe(III), no se aprecia ataque significativo sobre la superficie del acero expuesta al medio agresivo.

Con todo lo expuesto hasta ahora, se podría dar una explicación en lo relativo al proceso de disolución anódica del acero pretensado en estos medios. Sin embargo, el proceso redox que tiene lugar sobre la superficie de la armadura debe ser más complejo, ya que iones como el HCO_3^- pueden también reducirse.

Si esto es posible, podrían ocurrir simultáneamente dos reacciones catódicas, una la atribuida al oxígeno:



y otra que correspondería según (279) al proceso:



De forma que en el proceso neto se esten generando finalmente OH^- que conduciran al producto resultante de la corrosión del metal, e hidrógeno atómico, bien sea como consecuencia de la reacción 5 y/o a partir de la reducción del H^+ generado según la reacción 3 mencionada anteriormente.

La posible reacción catódica de los protones del medio presentes en una cierta concentración no debe ser tampoco despreciable en medios de pH neutro como el aquí ensayado, aunque esta sea de pequeña magnitud.

La confirmación de las reacciones catódicas con generación de hidrógeno atómico no es posible a partir de los estudios electroquímicos aquí realizados, sin embargo, sí es posible deducirla a partir de los resultados de corrosión bajo tensión obtenidos, que como posteriormente se explicará dieron indicios de fragilización por hidrógeno en regiones anódicas de potencial en el ensayo del acero en estos medios.

V.4 CORROSION DEL ACERO PRETENSADO EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS.

Se sabe que los sulfatos son iones que pueden estar presentes en la fase acuosa del hormigón en determinadas circunstancias a lo largo del endurecimiento del mismo o posteriormente por penetración a través de los poros en ambientes que los contenga. También se ha podido comprobar que los SO_4^{2-} son agresivos incluso en medios de elevado carácter alcalino.

Algo similar se ha extraído del presente estudio cuando dicho anión se encuentra presente en la disolución desde el comienzo del ensayo. En esta ocasión mediante las medidas de R_p se pudo cuantificar el grado de agresividad y se encontró que ésta depende de su concentración en el medio. También se ha establecido un límite de concentración (0.01 M), para el que concentraciones por encima de dicho valor el acero está expuesto a sufrir una corrosión intensa.

Dichos resultados de R_p concuerdan con los obtenidos en los ensayos potencioestáticos, a partir de los cuales se determinó un potencial de ruptura (E_r) o de inhibición de formación de la película de óxido que cubre al metal en las disoluciones ensayadas a concentraciones superiores a la del límite. Dicha agresividad concuerda con la definida anteriormente por Gouda (167) trabajando en medios alcalinos, quien también encuentra un potencial de ruptura de -410 mV (ECS) para concentraciones superiores a 10^{-2} M SO_4^{2-} .

A través de un análisis de los resultados obtenidos mediante el registro continuo del potencial de corrosión, y el trazado de las curvas potencioestáticas, así como de la observación visual posterior de los aceros ensayados tanto potencioestáticamente como en las medidas de velocidad de corrosión (R_p), se ha podido determinar que para que el ataque se desencadene es necesario un tiempo mínimo, tiempo de incubación, de permanencia del metal en el medio agresivo, que se ha fijado en unas 2 horas aunque depende de la concentración de SO_4^{2-} en el medio, lo cual explica el porqué no fue posible determinar potenciales de ruptura (E_r) mediante el trazado de curvas potenciodinámicas, incluso con el barrido más lento (10 mV/min) empleado, ya que el trazado completo de dicha curva en un amplio barrido de potenciales consume tiempos inferiores al necesario para el inicio del ataque.

En cuanto al único pico detectado entre -750 y -500 mV (ECS) (figura 45) es de muy pequeña intensidad, y podría atribuirse a la transformación $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$. Las curvas obtenidas presentan una gran similitud a las observadas en medio alcalino sin agresivo, por lo que posiblemente durante el tiempo de trazado de la curva predomina la acción inhibidora de los OH^- frente a la agresiva del SO_4^{2-} , que como ya se ha comentado

necesitan tiempos de incubación más prolongados que los de permanencia a cada potencial según las curvas de polarización potenciodinámica, no pudiéndose detectar con esta técnica procesos más lentos, lo que obligó a recurrir a las curvas potencioestáticas con mayores tiempos de espera a cada potencial.

Mediante la aplicación de las curvas potencioestáticas, se observó que los tiempos de incubación dependen del potencial de ensayo y de la concentración de SO_4^{2-} en el medio, siendo en general inferiores al aumentar la $[\text{SO}_4^{2-}]$, pero el ensayo se hizo lo suficientemente prolongado como para permitir que la corrosión se iniciara.

Tampoco se apreciaron diferencias entre las curvas aireadas y desaireadas, y es que probablemente la cantidad de oxígeno remanente por el tipo de desaireación empleada es suficiente para mantener el proceso durante el tiempo de trazado de la curva, ya que esta no precisa de cantidades importantes. A diferencia de los resultados potencioestáticos (más prolongados) que dieron valores de intensidad inferiores para las desaireadas a los distintos potenciales de ensayo, hecho también provocado por la convección debido al burbujeo de nitrógeno que inhibe en parte la localización del ataque.

Lo único a destacar en las curvas potenciodinámicas es el aumento de la densidad de corriente anódica residual en la región de pasividad (figura 45), sobre todo al aumentar el contenido de sulfatos en el medio que coincide con la región de potenciales donde se registraron mayores intensidades en los ensayos potencioestáticos, y define a la zona entre -400 y $+200$ mV (ECS) como la de máxima agresividad frente a la corrosión.

Comportamiento similares al descrito ha sido encontrado por otros autores, donde también detectan ataque localizado en dicha región de potenciales. De hecho los estudios realizados por Smialowska y colaboradores (39) (59), sobre hierro en disoluciones conteniendo sulfato a pH entre 6 y 10, encontraron que la película de óxido, que se formaba en presencia de sulfato en la región de potenciales de actividad/pasividad (-440 hasta $+260$ mV (ECS)), no era protectora, ya que determinaron mediante técnicas elipsométricas que dicha película contenía posiblemente un hidroxisulfato de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), incluso un análisis posterior de dicha película dió un alto contenido de sulfuro (59).

Dichos autores plantean entonces, que probablemente lo que ocurre es la formación simultánea sobre la superficie del metal de un óxido, y una sal que incorpora partículas de la disolución, las cuales a su vez pueden ser más solubles o más reactivas, lo que conduce a la ruptura local de la película propiciando el inicio y desarrollo de ataque localizado, si se dan las condiciones electroquímicas idóneas.

Por otro lado, según los estudios realizados por Salvarezza y colaboradores (88) la formación de esta película no protectora se debe a la nucleación del FeSO_4 en la capa pasiva, como resultado del movimiento del ión SO_4^{2-} del seno de la disolución hacia la capa externa de la película protectora, la cual ha sido considerada como una estructura con baja resistencia al transporte de iones, ya que está formada por hidróxidos. Este núcleo de FeSO_4 puede crecer y alcanzar la superficie del metal conduciendo al inicio de la picadura y a una acidificación localizada de la misma.

Todo esto podría explicar la agresividad del ión SO_4^{2-} encontrada en medios alcalinos que simulan la fase acuosa de los poros del hormigón, en el rango de potenciales de -200 hasta +300 mV (ECS), lo que por otro lado concuerda con las altas intensidades de corriente obtenidas a éstos potenciales, mediante los ensayos potenciostáticos realizados.

A partir de los resultados potenciostáticos se ha podido determinar la morfología del ataque localizado que tiene lugar y que es dependiente del potencial de ensayo, tal como se muestra en la figura 134. Con todo ello se ha llegado a definir:

- 1.- El potencial de -400 mV (ECS), como el potencial de ruptura, a partir del cual a valores más anódicos se impide la formación, al menos localmente, de la película pasivante sobre la superficie del metal. Este valor de potencial concuerda con el definido por otros autores (167), según los cuales a partir de él se desarrolla un ataque local intenso.
- 2.- A que es en el rango de potenciales entre -400 y +700 mV (ECS), donde el anión sulfato desarrolla una gran tendencia a la aparición de una corrosión en resquicio, tanto en las disoluciones aireadas como en las desaireadas. En este rango de potenciales se pueden diferenciar tres zonas, similares a las definidas por otros autores (84):
 - a) En el rango de potenciales entre -300 y +200 mV (ECS), donde el ataque local además de en el resquicio se extiende sobre la superficie del metal y se intensifica con el desplazamiento anódico del potencial.
 - b) A potenciales más nobles que +200 mV, donde el ataque local decrece y se aprecia una corrosión por picaduras, sin dejar de existir el resquicio. Hecho que había sido ya señalado en los estudios realizados por Smialowska (83) y Keitelman (84), que determinan la incubación y desarrollo de picaduras a potenciales más positivos que +200 mV (ECS), en medios alcalinos con sulfatos.

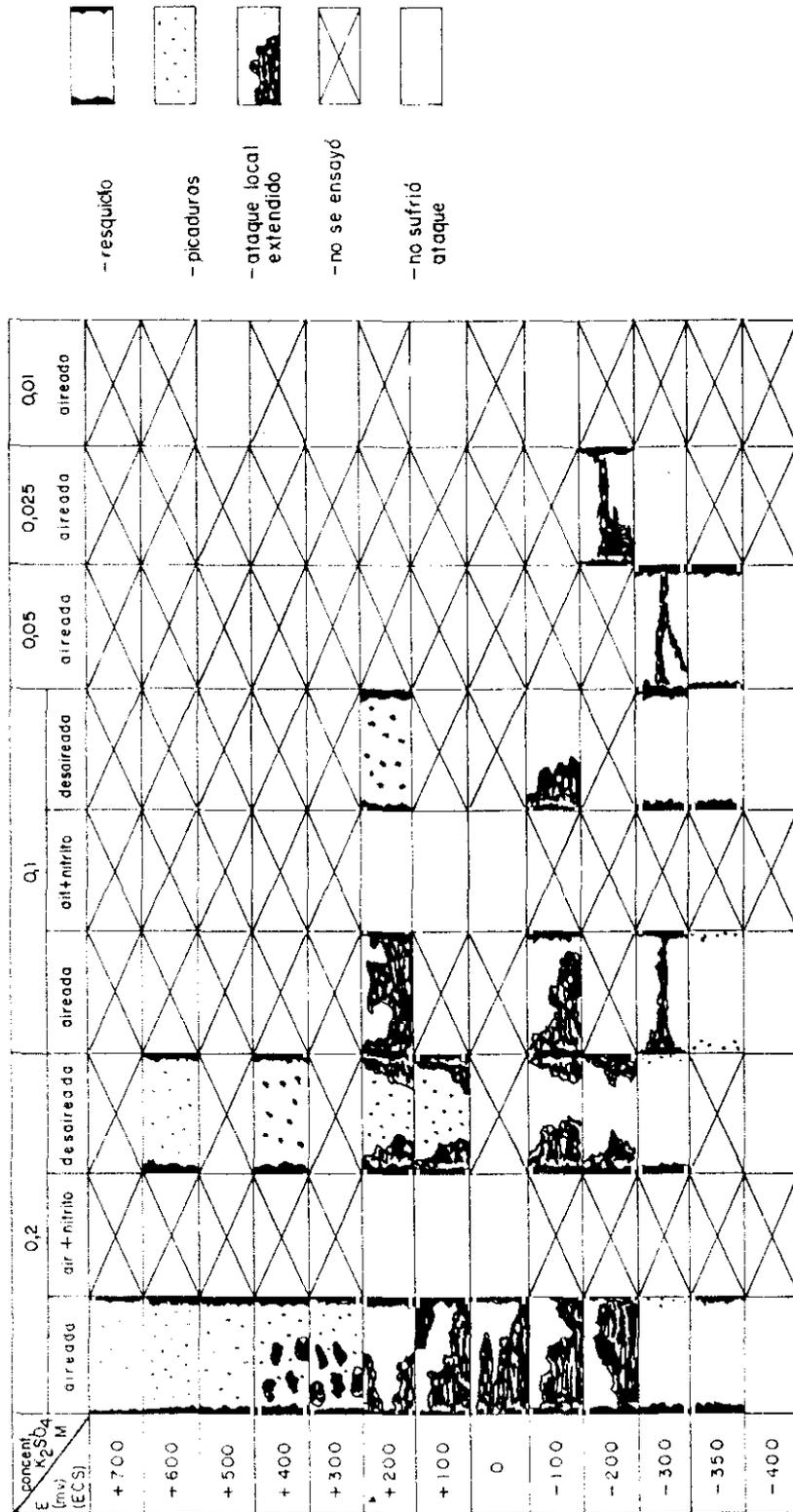


Figura 134.- Representación del tipo de ataque en función del potencial.

- c) A potenciales superiores que +300 mV (ECS), decrece el número y tamaño de las picaduras y probablemente desaparece a potenciales más positivos que +700 mV (ECS) donde ya prácticamente son inapreciables, aunque no se ha seguido ensayando a partir de esos valores.

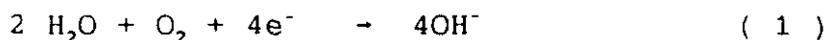
Como conclusión general se plantea que, la presencia del ión sulfato en la fase acuosa del hormigón tiende a producir ataques localizados (picaduras o resquicio) sobre las armaduras de pretensado, de forma similar a lo que se describe para todos los aniones de ácidos fuertes entre los que se encuentra el anión SO_4^{2-} y el Cl^- .

Con la figura 134 se ha pretendido resumir graficamente los diferentes tipos y distribución del ataque que tiene lugar sobre un acero pretensado en medio alcalino con sulfatos. La extensión del ataque localizado varia no sólo en función de la concentración de sulfatos, sino también en función del contenido en oxígeno y agitación del medio.

Un primer efecto consecuencia de la convección no homogénea que se crea por el burbujeo de nitrógeno para desairear la disolución, es que se tiende a generar menor extensión del ataque localizado, favoreciendo la aparición de picaduras junto con el ataque en resquicio.

Si la desaireación y convección fueran muy intensas y homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie ensayada, el ataque podría no llegar a iniciarse, como se comprobó en aquellos ensayos de tracción lenta en los que se lograron dichas condiciones, independientemente del contenido en sulfatos y del potencial de trabajo.

Este hecho implicaría la necesidad de un contenido mínimo en oxígeno para iniciar la corrosión ya señalado por otros autores (272), puesto que en un medio tan alcalino la reacción catódica más viable es la tradicionalmente definida para estos sistemas:



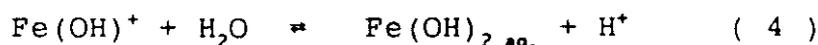
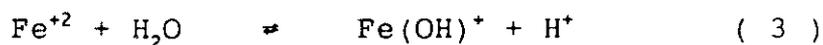
consumiendo inicialmente el poco oxígeno presente y deteniéndose el proceso de ataque.

Ahora bien, cuando la capa pasiva sufre una ruptura local y las condiciones electroquímicas son tales que impiden la repasivación de la misma, la propagación del ataque va a depender no sólo del contenido en oxígeno del medio, que permitiría que el ataque se extendiera sobre la superficie de la armadura, sino que además a medida que va penetrando en el acero cambian las condiciones químicas en el fondo de la picadura o resquicio.

El proceso de corrosión seguiría entonces los siguientes pasos:



El Fe^{+2} se hidroliza muy fácilmente a través de los siguientes equilibrios:



La hidrólisis del Fe^{+2} conduciría a una acidificación también local del medio. Se produciría entonces difusión del $\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ aq.}$ y del H^+ hacia la disolución y si el potencial de trabajo lo permitiera podría tener lugar la siguiente reacción catódica:



lo que llevaría a agotar la acidez y alcalinizar la disolución.

Para mantener la acidificación en el fondo de la picadura habría que estar por encima del E_{corr} que genera la disolución ácida en esa región del metal, cuyo pH algunos autores lo estiman comprendido entre 2.5 - 3 independientemente del pH exterior de la disolución agresiva (84), y que en el caso de los sulfatos en una disolución 0.5 M Na_2SO_4 se sitúa en -410 mV. Valores similares a éste se han medido en la disolución problema aquí estudiada (0.2 M K_2SO_4) a dichos pHs ácidos, y es precisamente por encima de dicho valor de potencial, cuando las disoluciones alcalinas con sulfato favorecen el inicio de la corrosión localizada.

Si como postula Galvele (30) este fenómeno de acidificación tiene lugar en el caso del acero pretensado en un medio alcalino con sulfatos, el papel del ión agresivo en la picadura sería el de electrolito soporte ya que se trataría de un ácido fuerte (H_2SO_4) y el cambio brusco del pH se produciría en las primeras etapas de inicio de la picadura, esto tendría lugar únicamente en regiones muy locales de la armadura, como pueden ser aquellas de una simple falla en la película pasivante.

Por tanto, las regiones de potenciales donde podría estar mas favorecido un fenómeno de acidificación localizada, en el caso de una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat + 0.2 M K_2SO_4 en contacto con acero pretensado sería en la región entre -300 y +200 mV (ECS),

ya que esta dió la mayor actividad (intensidades entre 3 - 4 mA/cm²), que podrían ser suficientes para que se alcanzaran los requisitos propuestos por Galvele (30)(84) de $X.i = 5.10^{-5}$ A/cm a pH > 12 como valor máximo que no implica la precipitación de Fe(OH)₂, hecho que induciría el mantenimiento del proceso de acidificación, y sustituyendo dichos valores en la ecuación, la máxima profundidad de picadura alcanzada sería entonces aproximadamente de 0.16 mm.

La manifestación experimental de que un fenómeno de acidificación localizada está teniendo lugar en el sistema aquí estudiado no es un hecho de fácil comprobación experimental, y unicamente fenómenos como la observación del desprendimiento de burbujas que se detectaron a potenciales tan anódicos como: -100 ó 0 mV (ECS) (similar a lo representado en la figura 135), no tendrían otra explicación que la coexistencia de una reacción catódica del tipo a la definida en la ecuación (5), ya anteriormente determinado por otros autores (272), donde una vez iniciado el ataque local se registran intensidades de corriente superiores a la I_{lim} aportada por la difusión del oxígeno.

Sin embargo, no todo el H generado tiene porque intervenir en una reacción de reducción, el hecho estará más o menos favorecido, como ya se ha comentado, en función del potencial de ensayo, también parte podría difundir hacia el interior del metal, este hecho sólo es observable si a su vez se produce un fenómeno de fragilización en el acero, como el detectado para este sistema en dicha región de potenciales, efecto sobre el que en el apartado correspondiente se dará una explicación más detallada.

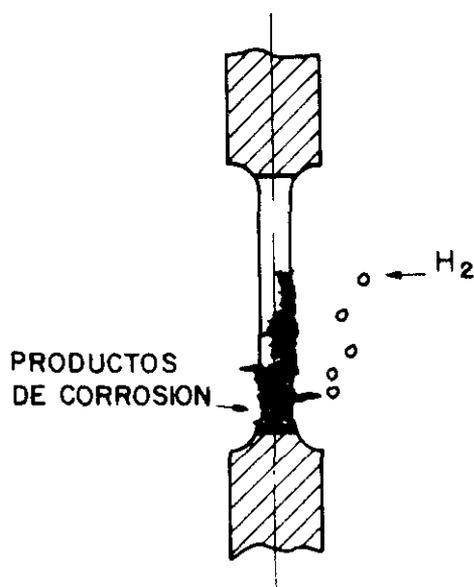


Figura 135.- Esquema de productos de corrosión y desprendimiento de burbujas en aceros ensayados a tracción lenta a determinados potenciales.

V.5 EFECTO INHIBIDOR DEL NO_2^- FRENTE A LA CORROSION DEL ACERO PRETENSADO EN LOS MEDIOS AGRESIVOS ESTUDIADOS.

Hasta ahora se ha prestado atención a la corrosión activa de las armaduras para pretensado en presencia de aniones agresivos específicos, dedicando especial atención a la cinética y morfología del ataque. Con el presente apartado, se quiere analizar el efecto que sobre dicha corrosión tiene la presencia simultánea del nitrito y el anión responsable del estado activo.

El nitrito ya se había manifestado en estudios previos como un inhibidor eficiente contra la corrosión de armaduras corrugadas, pero muy poco se ha hecho en el caso de las armaduras para pretensado, que es el tema aquí abordado. En esta ocasión se ha podido comprobar de nuevo su eficacia, ya sea inhibiendo totalmente o reduciendo la cinética del proceso. Se ha manifestado como un anión capaz de contrarrestar la acción agresiva de una disolución diluida de HCO_3^- (medio neutro) y del anión sulfato en medio alcalino.

Tanto los potenciales de corrosión registrados a lo largo de los ensayos como la velocidad de corrosión, detectan este efecto inhibidor, de forma que las proporciones aquí empleadas hacen sugerir la necesidad de una relación $[\text{HCO}_3^-] / [\text{NO}_2^-] = 1$ y $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_2^-] = 2$ mínima para que la inhibición sea completa.

Sin embargo la acción inhibidora del nitrito en estos medios no llega a ponerse de manifiesto en las curvas de polarización. Si se hace una observación detallada y comparativa, se aprecia que apenas hay diferencias significativas respecto de la ausencia de nitrito, pudiéndose aplicar por tanto la misma explicación que la ya aportada en los apartados V.3 y V.4 para ambos medios agresivos.

Quizás una explicación viable sea el que dado el tiempo de duración del ensayo, este es insuficiente para que se manifieste su efecto inhibidor y llevar a alguna alteración en el tipo de productos de corrosión resultantes del proceso en cada medio.

Por el contrario las curvas intensiostáticas, sí permiten confirmar la acción inhibidora establecida por los valores de E_{corr} e I_{corr} medidos. La duración del ensayo y las bajas intensidades registradas solo pueden explicarse si predomina la acción inhibidora del nitrito frente a la del agresivo, en este caso el sulfato.

El hecho de que la armadura se pasive y esta capa sea lo suficientemente estable e independiente del potencial, lleva a que determinados procesos catódicos como la reducción del hidrógeno a los que conduciría la corrosión en estos medios

agresivos, dejarían de tener lugar o importancia, para dar paso a otros como podría ser la propia reducción del NO_2^- .

Sin embargo no se puede afirmar que los componentes resultantes de la nueva reacción catódica tras reducir la corrosión activa, no condujeran a otros efectos, como podría ser la fragilización del material, aunque como luego se comentará esto no se ha puesto de manifiesto con los ensayos de CBT realizados en este trabajo.

V.6 VIABILIDAD DEL EMPLEO DE LA TECNICA DE TRACCION LENTA PARA LOS ESTUDIOS SOBRE CBT EN PROBETAS CILINDRICAS DE ACERO PRETENSADO.

Aunque los fallos atribuidos a causas de corrosión bajo tensión en estructuras de hormigón armado pre o postensado no son muy numerosos, al menos en los últimos 30 años, puede que en parte debido a las mejoras de calidad en los materiales empleados (acero y hormigón) y a su puesta en obra, el problema sigue estando latente y aún sin resolver el origen y propagación del fallo.

Por otro lado, puede ocurrir que el tiempo que tarde en producirse sea tan prolongado que incluso supere el de vida útil estimada para la estructura, pasando así desapercibido, o puede que el fallo quede enmascarado dentro del propio proceso de corrosión.

Cuando el fallo ha sido claramente identificable y se ha producido dentro del tiempo de vida útil, las dificultades para poder afrontar su estudio a nivel de laboratorio han sido y son numerosas. El primer problema radica en la selección del método de ensayo, ya que la elección de uno u otro estará en relación cercana con los objetivos que se planteen en cada caso particular.

Puesto que uno de los objetivos del presente trabajo de investigación en la temática de corrosión bajo tensión del acero pretensado, fue ahondar en el estudio sobre los posibles mecanismos que conducen a fallos frágiles en este material, se decidió que los ensayos de tracción lenta eran los más adecuados, sin dejar de ser conscientes de que los ensayos que emplean una deformación total constante son probablemente los más realistas, y los ensayos a carga constante pueden simular más aproximadamente el fallo real con tensiones aplicadas similares a las de trabajo de una estructura, a pesar de que también estos métodos tienen sus limitaciones (tiempo de rotura, reproducibilidad del nivel de tensiones, etc.)

La propiedad más significativa de los ensayos de tracción lenta es la propia velocidad de tracción empleada, sin embargo en muchas ocasiones se ha dicho que si es muy rápida puede conducir a un fallo dúctil del material, por no dejar el tiempo suficiente para que el medio corrosivo actúe. En este trabajo la velocidad de tracción ha sido uno de los parámetros a considerar, y se ha visto que son necesarias en general velocidades de tracción muy lentas para resaltar fenómenos de fragilización del material.

Así velocidades de tracción que se diferencian en un orden de magnitud (entre 10^{-6} y 10^{-7} seg^{-1} , son las estudiadas en la presente memoria. Los resultados que se presentan en la figura 113), han conducido, aún bajo condiciones ambientales similares (potencial y medio agresivo), a fallos dúctiles cuando se empleó la velocidad de 10^{-7} que resultaron frágiles en la velocidad más lenta (10^{-6}). Este efecto ya se encontró en trabajos previos aunque en medios agresivos significativamente distintos (269) (255) (198).

Como interpretación a estos hechos, decir que el tiempo de duración del ensayo debe tener una incidencia fundamental al dejar que el medio agresivo actúe, porque probablemente, como se desarrollará en un apartado posterior, el fallo por corrosión bajo tensión es consecuencia directa del propio proceso electroquímico de corrosión.

No se puede afirmar, por otro lado, que velocidades aún más lentas de 10^{-7} puedan intensificar el grado de fragilización del material. Además, el medio agresivo también puede tener su influencia, sin embargo no se ha comprobado con este trabajo, ya que en esta ocasión se trabajó en condiciones alcalinas y los resultados fueron similares a (269) en condiciones de pH neutras.

Con estos resultados fácilmente se interpreta el interés futuro de que con algunas de las circunstancias que han conducido a un fallo frágil, se realicen ensayos a carga constante o deformación constante, para confirmar la realidad agresiva del medio, ya que frecuentemente ocurre que la tracción lenta aplicada a muestras no pre-fisuradas conducen a fallos por corrosión bajo tensión, mientras que en otros métodos no.

También la elección del tipo de muestra se hizo pensando en los objetivos del estudio. Se eligieron muestras que aunque mecanizadas no fueran pre-fisuradas, ya que estas últimas presentan mayor utilidad, si lo que se pretende conocer mejor es la velocidad de propagación de las fisuras mediante la mecánica de fractura.

El propio estado superficial de la probeta cilíndrica parece tener una marcada influencia en los resultados de iniciación de la fractura, puesto que claramente el proceso de corrosión al menos en las primeras etapas está afectado. En esta ocasión para minimizar estos problemas, se mecanizaron las muestras y se trabajó siempre con superficies similares (mismo grado de pulido). Sin embargo sería interesante poder trabajar con superficies no preparadas, ya que una mayor o menor susceptibilidad a la fragilización de este material podría estar afectada si la microestructura varía entre la superficie exterior y el núcleo por el tratamiento al que se somete durante su fabricación (trefilado).

No se ha incluido tampoco en el estudio, la posibilidad de que el propio trefilado pudiera afectar a la fractura si se generan tensiones residuales en las propias superficies de ensayo, como así plantean algunos autores (252), aunque no se descarta su posible efecto.

La elección de este tipo de muestra resultó ser la más adecuada, ya que se ha visto por los resultados obtenidos, que la aparición de un problema de corrosión bajo tensión en un acero pretensado surge como consecuencia del propio proceso corrosivo cuando se generan unas determinadas condiciones, según se explicará en el apartado V.8.

El hecho de que la etapa de iniciación que lleva a la propagación frágil de la fractura es dependiente del tiempo, tanto el estado superficial como el uso de muestras pre-fisuradas puede variarla sensiblemente. Esto explicaría el que al ser la incubación de la grieta dependiente no sólo de las condiciones de ensayo sino también del tiempo, distintas velocidades de tracción conduzcan a resultados diferentes. Probablemente problemas similares se habrían encontrado si se hubiera empleado cualquiera de los otros métodos.

Finalmente, en cuanto a los parámetros mecánicos elegidos para seguir la fractura, se considera que la información aportada por todos en conjunto, permite con bastante fiabilidad definir regiones de potencial donde el medio ambiente probablemente puede tener alguna incidencia en la fractura del material, de forma que unos han podido suplir las limitaciones de otros, así, cuando la reducción en área puede tener una disminución de sección importante debido al propio proceso de corrosión, el análisis de los demás como el $\Delta\sigma$ o $\Delta\epsilon$ (177) ha sido de gran ayuda, todo ello siempre avalado a través de las observaciones microscópicas de la fractura.

V.7. LIMITACION DE LAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS PARA PREDECIR LA CBT DE ARMADURAS PARA PRETENSADO.

Debido a la naturaleza electroquímica de la CBT, numerosos autores toman como referencia resultados de ensayos electroquímicos realizados previamente sobre el metal, con el objetivo de predeterminar las condiciones de los ensayos mecánicos, así como conocer posibles coincidencias e información que ayuden a interpretar los mecanismos que llevan a la fractura del acero.

Por otra parte, los resultados electroquímicos pueden ayudar a predecir un posible riesgo de fragilización, según sea el comportamiento del acero en el medio estudiado.

Entre los ensayos electroquímicos, el más habitualmente empleado es el trazado de las curvas potenciodinámicas, propuesto por Parkins (234). Otro es el registro de la caída de corriente al polarizar potenciostáticamente el metal (271), método que puede aplicarse al electrodo (metal) sometido a carga (246) ó sin aplicar carga (247). Finalmente un tercer método empleado es el de la elongación de electrodo, propuesto por Hoar (248).

En la presente Tesis Doctoral se ha pretendido conocer la influencia de las variables electroquímicas en el fenómeno de CBT del acero para pretensado, por lo que se escogieron dos métodos:

- a)- El método del trazado de curvas de polarización potenciodinámicas, y
 - b)- El registro de la caída de corriente sin tensionar la armadura, que se modificó aumentando el tiempo de ensayo hasta las 24 horas y el tipo de probeta a emplear.
- a) Respecto al trazado de las curvas de polarización a barrido rápido y lento, a pesar de que los resultados indican que no se cumplen al 100 % las condiciones necesarias propuestas por Parkins (234) para poder definir un rango de potenciales donde se pueda predecir cierta probabilidad a que el acero sufra CBT [$\Delta I / I_l > 1000$ e $I_r > 1 \text{ mA/cm}^2$, ya que para el caso del medio neutro (HCO_3^-) dieron $\Delta I / I_l = 251$ e $I_r = 5040 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ y en el medio alcalino : $\Delta I / I_l = 20$ e $I_r = 373 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$], sí fue posible delimitar unas regiones de potenciales en las cuales tiene lugar la coexistencia de zonas de cierta actividad con otras de cierta pasividad, sobretodo para el medio neutro (zona delimitada en la figura 136a) y de forma menos precisa para el alcalino con SO_4^{2-} (figura 137a).

La elección de estas regiones a partir de los resultados electroquímicos, plantea que de existir riesgo potencial en el acero de sufrir CBT en los medios estudiados, éste puede ser más probable en las regiones de potenciales definidas según las curvas, entre -200 hasta +200 para el medio neutro y entre -750 hasta -500 para el alcalino.

Hay que destacar que en el medio alcalino, al ser muy diferentes de las condiciones consideradas como necesarias para el desarrollo de CBT, se descartaría la posibilidad de fragilización de este acero según la técnica del trazado de las curvas potenciodinámicas. Sin embargo, otros ensayos electroquímicos previamente realizados en este medio (registro del potencial de corrosión y curvas potencioestáticas), dieron que en determinadas condiciones y después de un período de nucleación de la corrosión, se propiciaba en dicha región de potenciales, un ataque localizado, probablemente debido a la formación de productos de corrosión que no conducen a la repasivación del acero, tal como fué comentado anteriormente en el apartado V.4. Según algunos autores (266), en determinadas condiciones dicho ataque localizado si el material es susceptible puede llevar a fenómenos de fragilización.

Teniendo en cuenta trabajos realizados por algunos autores (264) donde no se detectaron indicios de CBT en las regiones de potenciales definidas mediante las curvas potenciodinámicas, se plantea que el que se cumpla las premisas propuestas por Parkins ($\Delta I / I_1 > 1000$ e $I_p > 1 \text{ mA/cm}^2$) es una condición necesaria pero no suficiente, sino que más bien es una posible indicación de las condiciones experimentales donde se puede manifestar dicho fenómeno.

Según estos hechos, se estimó importante ensayar el acero de pretensado con la maquina de tracción lenta, en el rango de potenciales dado anteriormente, definido para este medio según las curvas potenciodinámicas, y verificar la existencia o no de CBT del acero de pretensado en dicha región.

- b) El otro método empleado, caída de corriente, fue modificado debido a que en los sistemas estudiados, sobretodo el alcalino con sulfatos, se requiere de un tiempo mínimo necesario para que se inicie el ataque por corrosión. Por lo que, un estudio de la velocidad de repasivación en los primeros minutos posterior a la polarización, forma en que se utiliza este método habitualmente, no daría suficiente información sobre el comportamiento futuro del acero.

Sin embargo, según los resultados obtenidos tanto para el medio neutro (HCO_3^-) (figura 38) como para el alcalino con SO_4^{2-} (figura 53), se aprecia un cambio de pendiente ($\Delta I / \Delta t$) transcurrido un cierto tiempo de polarización, que es característico de un sistema donde se desarrolla un ataque localizado (245), aunque estudios (245) recientes han demostrado que no existe una velocidad de repasivación característica de un fenómeno de CBT.

La aplicación de este método "modificado", en esta ocasión ha permitido diferenciar entre regiones de potenciales donde ocurre una mayor actividad de corrosión (altas intensidades de corriente) y regiones de baja actividad (bajas intensidades de corriente), así como la zona de transición, hecho que se ha puesto de manifiesto en las figuras 136 b y 137 b (medio neutro y alcalino respectivamente).

Se destaca que las intensidades de corriente registradas en estado estacionario (24 horas de ensayo) en las regiones de mayor actividad, son significativamente superiores en el medio alcalino respecto del neutro, lo que explicaría el tipo de ataque encontrado: picaduras microscópicas en el neutro y para el alcalino resquicio y picaduras con ataque más intenso.

Comparando las regiones de potenciales seleccionadas con ambos métodos electroquímicos utilizados y la medida del factor ductilidad del acero ensayado a tracción lenta (para simplificar se considera el dato de la reducción de sección en la rotura % R.A.), se observa cómo el método de caída de corriente "modificado" es el que es capaz de proporcionar una información más fiable sobre los rangos de potenciales donde se obtuvieron indicios de CBT del acero para pretensado en los medios estudiados, como así se deduce de las figuras 136 y 137.

Este hecho se ha visto confirmado posteriormente al observar las superficies de fractura mediante el microscopio electrónico, ya que se encontraron (siempre que la observación fue posible por no estar atacada la superficie de fractura) zonas que por su aspecto parecen ser debidas a fenómenos de fragilización del acero pretensado.

El hecho de que el método del trazado de las curvas potenciodinámicas fuera menos acertado para predecir la región de potenciales donde es posible una susceptibilidad a la CBT del acero pretensado, sobretodo en presencia de SO_4^{2-} , no le invalida como tal, numerosos han sido los trabajos (163) (247) (269) donde mediante su aplicación se han obtenido resultados satisfactorios y que le confirman como válido, aunque siempre ha estado asociado con aquellos sistemas donde el mecanismo que controla el proceso es por disolución anódica, según lo planteado por Parkins (247).

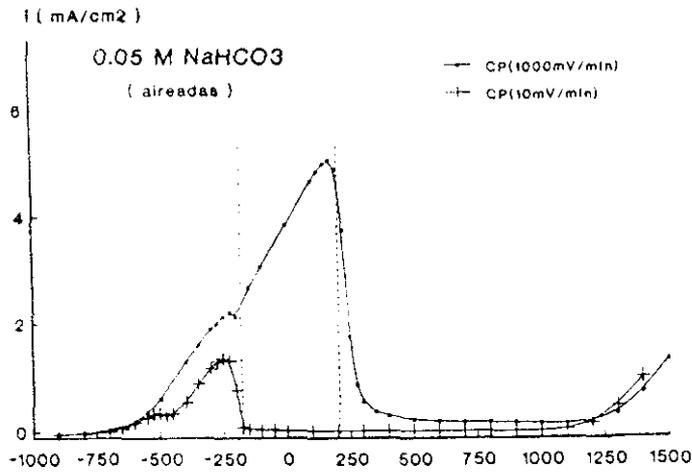
De forma indirecta se plantea, entonces, que para el acero pretensado en los medios estudiados puede no ser un mecanismo de disolución selectiva del metal el que controle el proceso que lleva a la rotura con fragilización, aunque esto se abordará con más detalle y profundidad en el apartado siguiente.

El método del registro de la respuesta en intensidad a potencial constante (modificado), es el que se ha manifestado como más apropiado para predecir la existencia o no de CBT, tanto en los medios neutros (HCO_3^-) como en los alcalinos con SO_4^{2-} , en las condiciones aquí ensayadas. Sin embargo, la intensidad de corriente mínima necesaria para que ocurra la CBT no se ha podido precisar a partir de dicho método, ya que depende de varios factores, como tipo de medio agresivo y concentración del mismo, etc.

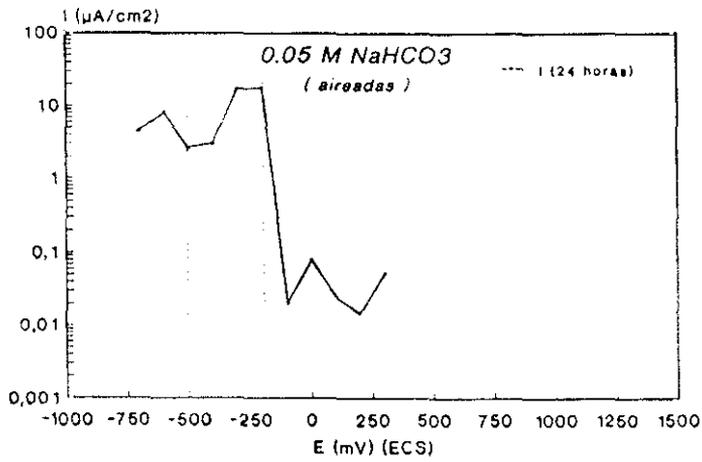
En los sistemas aquí considerados se ha encontrado que la corriente depende fundamentalmente del medio y concentración de agresivo, figuras 136b (neutro) y 137b (alcalino). Respecto de la concentración del agresivo, se ha visto que aceros ensayados a 0.1 M SO_4^{2-} en medio alcalino, a pesar de tener una respuesta en intensidad según los resultados de las curvas potenciostáticas (figura 58) similar al 0.2 M, no presentaron indicios de CBT en los ensayos mecánicos posteriores (figura 98).

Este hecho en la disolución de 0.1 M se explica porque las intensidades de corriente registradas en el transcurso del ensayo mecánico, que se dan en la figura 138, se mantuvieron muy bajas hasta la rotura del acero, no alcanzándose el mínimo de intensidad que se requiere para el inicio y desarrollo del proceso de corrosión. Este hecho posiblemente sea debido a que el tiempo necesario para el inicio del ataque es mayor al disminuir la concentración del agresivo en el medio, tal como se ha visto en un apartado V.4., lo que ha supuesto que a la velocidad de tracción empleada, la aparición de nueva superficie expuesta al medio agresivo ocurre por el estiramiento previo al inicio de la corrosión, sin llegar a lograr las condiciones electroquímicas idóneas para tener lugar un fenómeno de fragilización en el material.

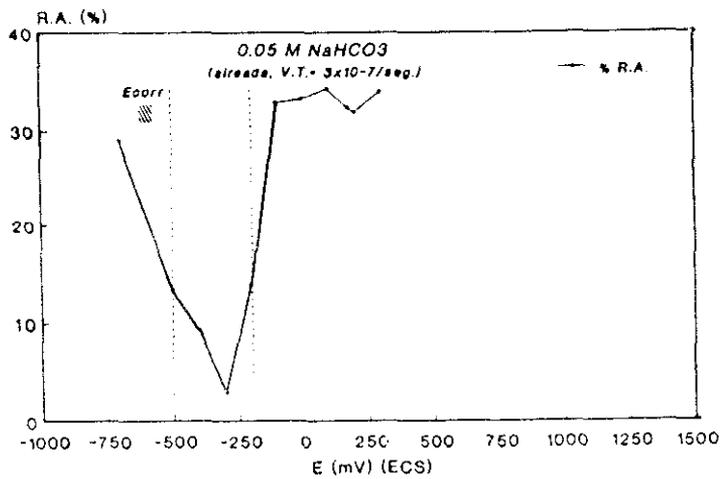
Finalmente concluir este apartado diciendo que según los experimentos del presente trabajo de investigación, el empleo de técnicas electroquímicas para predecir posibles fallos por corrosión bajo tensión en el acero de pretensado no es posible con un 100 % de fiabilidad, sin embargo se propone como un método de gran utilidad para ayudar a delimitar la región de potenciales donde el fenómeno de fragilización puede ocurrir, y sobre todo se aportan los conocimientos electroquímicos básicos necesarios de cada sistema, para proponer el proceso a través del cual puede tener lugar el fenómeno de fragilización en el acero pretensado.



(a)

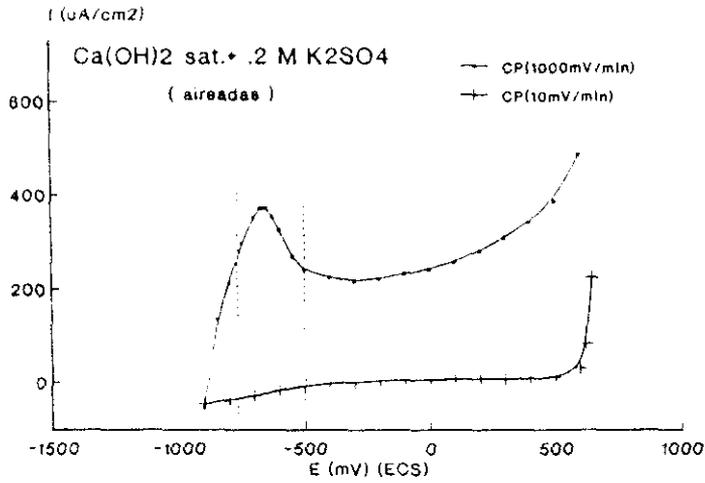


(b)

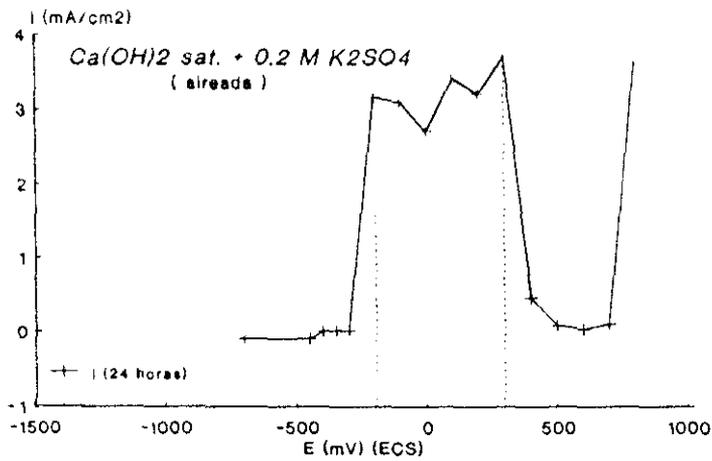


(c)

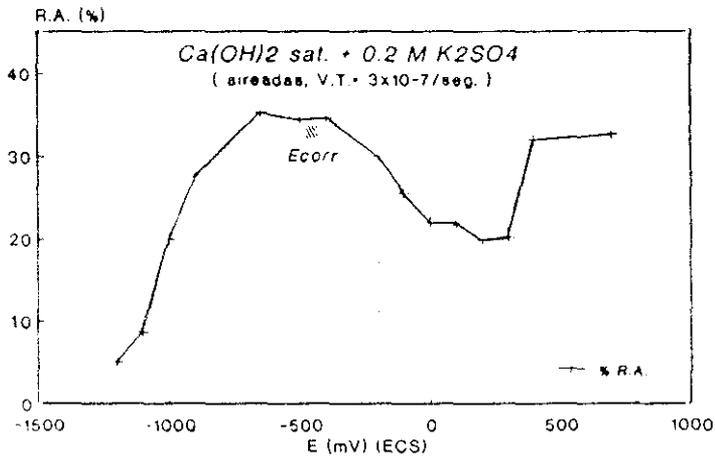
Figura 136.- Comparación resultados electroquímicos y ensayos de tracción lenta (% R.A.), para el medio neutro (0.05 M NaHCO₃).



(a)



(b)



(c)

Figura 137.- Comparación resultados electroquímicos y ensayos de tracción lenta (%R.A.), para el medio alcalino (0.2 M K₂SO₄).

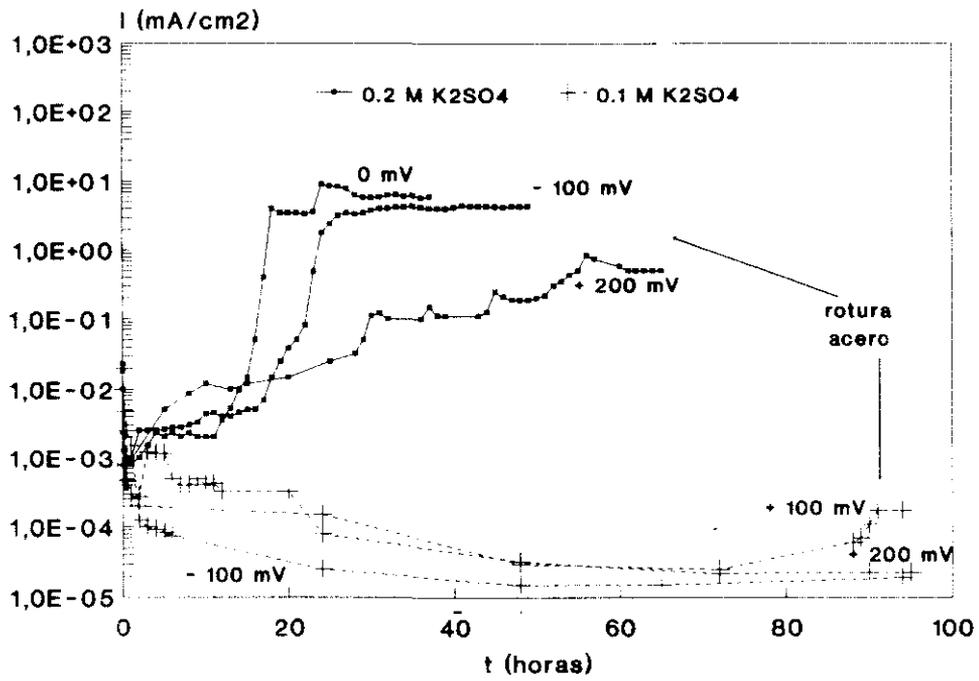


Figura 138.- Comparación de las densidades de corriente registradas durante el ensayo de tracción lenta en el medio alcalino con 0.1 y 0.2 M de K_2SO_4 .

V.8 PROCESO DE FRAGILIZACION PROPUESTO PARA EL ACERO DE PRETENSADO EN LOS MEDIOS ESTUDIADOS

La mayoría de los fallos ocurridos en estructuras pre o postensadas y atribuidos a Corrosión Bajo Tensión, se han asociado con defectos de proyectos o ejecución en obra y unas condiciones ambientales agresivas.

La observación posterior de la superficie de fractura del acero roto ha revelado la presencia de productos de corrosión, inicios de fisuración y picaduras, así como la presencia de agentes agresivos causantes de un proceso de corrosión importante. Lo cual ha impedido precisar si había ocurrido o no un fenómeno de fragilización sin correr un alto riesgo de error, así como conocer las causas y mecanismos que intervinieron en el proceso hasta la rotura del acero, generalmente debido a que la caracterización de la fractura se ha visto dificultada al estar atacada y contaminada con productos de corrosión.

Estos hechos han llevado a reproducir dichos fenómenos a escala de laboratorio bajo condiciones controladas que simulen lo más posible las condiciones ambientales que dan origen a este tipo de fallo. Sin embargo, la variedad de condiciones ambientales que son posibles en un hormigón hacen que los estudios en este campo sean difíciles, lo que unido al complejo mecanismo al que se asocia el proceso, conduce a que, hasta la fecha no se ha llegado a una comprensión del fenómeno de forma tal que se puedan justificar todos los aspectos relacionados con la rotura como consecuencia de un proceso de fragilización del acero de pretensado.

La literatura sobre el tema es numerosa y en determinados aspectos es confusa y contradictoria, así por ejemplo algunos autores (274) consideran que la disolución anódica localizada desempeña un papel secundario, ya que proporciona las condiciones electroquímicas favorables para la evolución del hidrógeno. Sin embargo, otros autores (275) argumentan que la acidificación del medio producida por la hidrólisis del metal no solamente facilita la evolución del hidrógeno, sino también al mismo tiempo incrementa la velocidad de disolución en el vértice de la fisura, y como resultado la fisuración se desarrolla fundamentalmente por un mecanismo de disolución anódica.

En la presente memoria se ha podido esclarecer la incidencia de los procesos mencionados anteriormente (disolución anódica y fragilización por hidrógeno) en las diferentes etapas que tiene lugar en la fragilización para el acero de pretensado en los medios y condiciones aquí ensayados.

En los medios estudiados se ha detectado la existencia de un fenómeno de fragilización del acero de pretensado, el cual depende fundamentalmente del potencial de ensayo (potencial dependiente) y difiere sensiblemente según el medio agresivo estudiado.

Así mismo, se han podido definir dos regiones de potenciales para cada uno de los sistemas estudiados donde tiene lugar la fragilización del acero de pretensado.

Una de ellas se encuentra en la zona de potenciales muy catódicos (< -900 mV (ECS)), independiente del tipo de medio agresivo ensayado. Aunque en la presente Tesis Doctoral no se realizaron ensayos a estos potenciales en el medio neutro (HCO_3^-), otros investigadores (269) han encontrado que el acero de pretensado ensayado en estas condiciones es susceptible de fragilizarse. En el caso de los medios alcalinos conteniendo SO_4^{2-} coincide con la definida por otros autores (165) (166).

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en esta región de potenciales parece estar relacionada con la penetración del hidrógeno dentro del acero con la consecuente pérdida de ductilidad del mismo, al no depender del pH y encontrarse en la zona de inmunidad según el diagrama de Pourbaix.

Por otro lado, es precisamente a estos potenciales donde la principal reacción catódica que tiene lugar es la evolución del hidrógeno, además dicha reacción se intensifica cuanto más catódico sea el potencial de polarización y a su vez aumenta el efecto de fragilización. Este hecho ha sido constatado en el presente trabajo para el acero de pretensado ensayado en el caso particular de los medios alcalinos con SO_4^{2-} (figura 137c) y transcurre de forma similar a lo descrito por otros autores (280), donde plantean además la gran susceptibilidad de este tipo de acero a la fragilización por hidrógeno.

La morfología de la superficie de fractura que presentan los aceros ensayados bajo estas condiciones, tienen la apariencia característica de una rotura con fragilización por hidrógeno del material, tanto en su aspecto general (fotografía 54) como en la microestructura de la superficie de fractura (fotografía 61). Con el microscopio electrónico se observa que la rotura ha tenido lugar sin estricción y que aparecen zonas planas escalonadas que por su apariencia se asemeja a la forma de una hoja palminervada, similar a lo descrito por otros autores (165) para el mismo tipo de acero y condiciones de ensayo (potenciales catódicos ≤ -900 mV ECS).

La otra región donde se detectaron indicios de fragilización se sitúa en la zona anódica para cada uno de los sistemas estudiados, aunque en zonas sensiblemente diferentes, así para el caso del medio neutro con HCO_3^- está comprendida entre -500 hasta -200 mV y para el alcalino con SO_4^{2-} desde -200 hasta $+300$ mV (ECS), tal como se aprecia en las figuras 136c y 137c (medios neutro y alcalino respectivamente).

En el caso del **medio neutro con HCO_3^-** dicha región aparece a potenciales que concuerda con la formación de productos de corrosión de Fe^{2+} , como son la magnetita y el FeCO_3 , el primero ha sido detectado en casos de fragilización real por algunos autores por lo que lo relacionan con la fragilización del acero (173) y el segundo según otros autores lleva a la formación de picaduras microscópicas (25).

En dicha región de potenciales se registra una cierta actividad de corrosión (según los resultados electroquímicos), sin embargo, el ataque localizado que tiene lugar sobre la superficie del acero es prácticamente inapreciable a simple vista. De hecho es mediante la observación al microscopio electrónico que se detectan picaduras microscópicas en la superficie lateral del acero, similar a lo encontrado por otros autores (25) al trabajar en el mismo medio.

El aspecto que presenta la superficie de fractura en esta región de potenciales es análogo a lo encontrado a potenciales muy catódicos. Teniendo en cuenta de que es precisamente en esta región, tal como se ha descrito en el apartado V.3., donde debido a las características del sistema es posible la presencia de una concentración dada de hidrógeno atómico, parece probable que en la rotura del acero de pretensado intervenga un proceso de fragilización por hidrógeno.

En el caso del **medio alcalino con SO_4^{2-}** dicha región tiene lugar a potenciales más anódicos, siempre por encima del potencial de ruptura (-400 mV (ECS), potencial a partir del cual la repasivación se dificulta en este medio), detectándose un estado muy activo de corrosión y donde se aprecia un fuerte ataque localizado sobre la superficie del acero (según los resultados electroquímicos).

El aspecto que exhiben las superficies de fractura son similares a las encontradas en el medio neutro con HCO_3^- y a las obtenidas a potenciales muy catódicos, las cuales se relacionan también con un fenómeno de fragilización debido al hidrógeno atómico que se genera en el proceso de corrosión, tal como se comentó en el apartado V.4.

Según estos resultados, parece ser que la causa de la fragilización que finalmente puede conducir a la rotura del acero para pretensado, es la misma en ambos medios: la fragilización inducida por el hidrógeno atómico que se encuentra en la cercanía de la superficie metálica, mediante un proceso de adsorción, absorción y posterior difusión dentro de la red cristalina del acero, distorsionándola y alterando las propiedades mecánicas del mismo.

A pesar de lo prometedor de los resultados obtenidos con los ensayos realizados en el presente trabajo, no se puede decir que queda definitivamente esclarecido cómo tiene lugar el proceso de fragilización del material. Ya que el mecanismo seguido podría ser explicado por cualquiera de los propuestos por algunos autores y que se han descritos en la introducción. Lo que sí parece probable es que el proceso que conduce a la fisuración y finalmente a la fractura del acero pretensado, debe separarse en dos etapas: iniciación y propagación de la fisura. En la etapa de iniciación tiene una mayor influencia el tipo de medio agresivo ensayado, mientras que la causa de la propagación de la fisura debe ser la misma e independiente del medio estudiado.

En el proceso de iniciación del fenómeno de CBT para cada uno de los sistemas estudiados se destaca:

- En el medio neutro con HCO_3^- , se observa como en la etapa inicial se dan las condiciones electroquímicas apropiadas donde tiene lugar, como ya se comentó en el apartado V.3., la generación de hidrógeno atómico ya sea por la posible reacción catódica (ecuación 5) o por la reacción de formación del complejo (ecuación 3), además también se propicia la formación de picaduras microscópicas. Lo que unido al hecho que estamos en presencia de un medio neutro donde ya existe una cierta concentración de H, trae como consecuencia una concentración considerable de hidrógeno atómico en las inmediaciones de la superficie metálica.

La confirmación que dicha concentración de H es suficiente para iniciar en lugares desprotegidos de la superficie del acero y posteriormente fisurar el material, lo da el hecho que se detectaron indicios de fragilización para el acero de pretensado ensayado en dichas condiciones, corroborado por la observación de la superficie de fractura mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), y de que dicha fractura es muy similar a la obtenida a potenciales catódicos donde la rotura es debida al hidrógeno.

- En el medio alcalino con SO_4^{2-} , se observa como al darse las condiciones electroquímicas idóneas se desarrolla un fuerte ataque localizado por picaduras y/o resquicio, relacionado con una gran actividad de corrosión. Esto probablemente sea debido, como ya se comentó en el apartado V.4., a que la película que se forma sobre la superficie del acero en este medio y condiciones es poco protectora.

Estos valores altos de intensidad de corriente permitirían alcanzar y mantener las condiciones necesarias suficientes ($x \cdot i > 10^{-6} \text{ A/cm}$), para que en el fondo de la fisura se alcance un nivel de acidificación tal que impida la

repasivación de la misma y se genere hidrógeno atómico como consecuencia de la hidrólisis del metal, en concordancia con lo planteado por la teoría de acidificación localizada.

Los resultados obtenidos en este trabajo para el acero de pretensado ensayado en estas condiciones donde se detectaron indicios de fragilización, avalan la hipótesis de que un fenómeno de acidificación localizada tiene lugar en este sistema con la posible existencia de una reacción catódica de reducción de hidrógeno en el interior de la picadura. Lo más probable es que no todo el hidrógeno atómico intervenga en la reacción de reducción, sino que parte de él difunda hacia el interior del material fragilizándolo.

Estos hechos estarían de acuerdo con lo explicado por otros autores, los cuales plantean que un ataque localizado puede favorecer la aparición de un fenómeno de corrosión bajo tensión, tanto para la corrosión por picaduras (265) como por resquicio (266).

A diferencia del medio neutro con HCO_3^- donde por sus características propias existe ya una determinada concentración de H, en las condiciones de ensayo donde se detectaron indicios de fragilización. En el medio alcalino con SO_4^{2-} tienen que darse las condiciones electroquímicas idóneas para que se propicie un fuerte ataque localizado sobre la superficie del acero de pretensado, y de esta forma el hidrógeno atómico se genera como consecuencia de la acidificación localizada en el vértice de la fisura. Este hecho dificulta la aparición de un fenómeno de fragilización en condiciones alcalinas, ya que no todos los ataques localizados tienen porqué conducir a una fragilización del material.

Respecto de la **etapa de propagación de la fisura** se tiene que una vez iniciado el proceso de CBT y al mantenerse las condiciones electroquímicas apropiadas, se alcanza un cierto nivel de concentración de hidrógeno atómico en las inmediaciones del vértice de la fisura, aunque de forma diferente para cada uno de los sistemas estudiados (neutro y alcalino), lo que favorece la posterior difusión del mismo hacia el interior de la red cristalina del acero.

Este hecho, unido a la similitud que exhiben las superficies de fractura ensayadas en estas condiciones y las obtenidas a potenciales muy catódicos, hacen pensar que el mecanismo fundamental en la etapa de propagación que llevó a la rotura del acero de pretensado en los medios estudiados, ha sido un proceso de **fragilización por hidrógeno**.

Esto confirma lo obtenido por otros autores que atribuyen la fragilización del acero de pretensado como consecuencia del hidrógeno atómico que difunde dentro del material, tanto en un medio alcalino (165) donde además de la similitud en la morfología de las superficies de fracturas, determinan velocidades de propagación iguales a las obtenidas en la región catódica de potenciales y en los medios neutros (177) donde además obtienen una mayor absorción del hidrógeno atómico en la zona de actividad/pasividad con la consecuente pérdida de ductilidad del material.

Lo más probable es que el H generado en las inmediaciones del vértice de la fisura sea adsorbido sobre las paredes de la misma, posteriormente se absorba y finalmente difunda a través de la red cristalina del acero hacia el interior del mismo conllevando a la fragilización del material. Este proceso se encuentra favorecido en el caso del acero de pretensado tal como ha sido demostrado por otros autores, ya que por un lado se encuentra sometido a una tensión mecánica y la red cristalina se dilata aumentando la concentración de hidrógeno en los lugares de máxima tensión triaxial (281), y por otro lado se ha determinado que dicho material presenta una mayor susceptibilidad frente a la fragilización (273) (280).

Es conocido que la temperatura tiene incidencia en el fenómeno de la corrosión bajo tensión de los materiales. En la figura 139 se muestra, según los resultados obtenidos por otros autores (175) (141), como un incremento de la temperatura aumenta la velocidad de propagación de la fisura (VPF), y que los altos valores de velocidad de propagación que se obtiene a bajas temperaturas ($< 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) son debidos a la fragilización por hidrógeno.

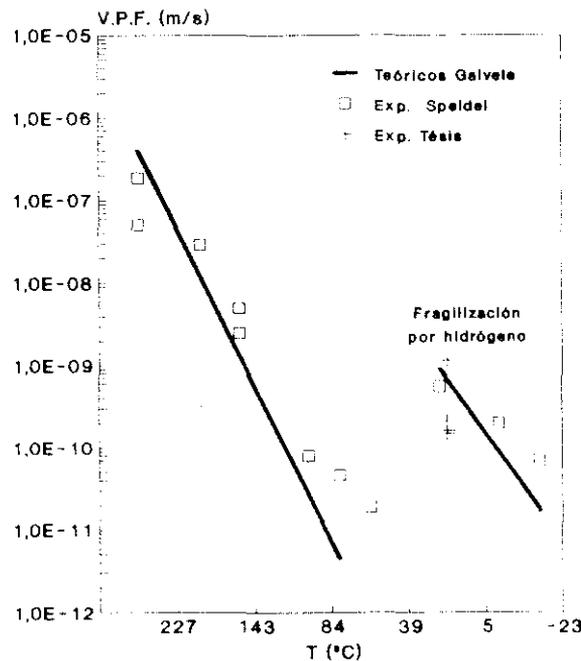


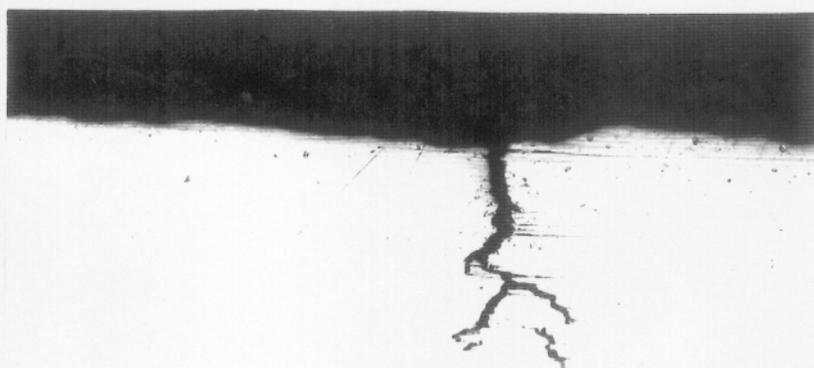
Figura 139.- Efecto de la temperatura en la velocidad de propagación de las fisuras (V.P.F.).

La velocidad de propagación de fisura se ha determinado para los casos presentados en las fotografías 44, 45, 46 y 47, que corresponden con los aceros ensayados en las disoluciones de 0.05 M de bicarbonato a -500, -400, -300 y -200 mV (ECS) respectivamente y a temperatura ambiente en el rango de 15 a 25°C.

Los valores obtenidos de velocidad de propagación de fisura se dan en la tabla XIX y se han representado en la figura 139, donde se observa una buena concordancia con los valores experimentales encontrados por Speidel y colaboradores (141), y los teóricos predichos por Galvele (175) aplicando la teoría de movilidad superficial y asumiendo la formación de magnetita sobre la superficie del acero. En la fotografía 83 se presenta, para el caso del acero ensayado a - 300 mV, el aspecto de una fisura secundaria cercana a la superficie de rotura del acero.

Tabla XIX

Medio agresivo	E (mV) (ECS)	Tamaño fisura (mm)	tiempo rotura (seg)	Vel.Pro.Fis. (V.P.F.) (m/seg)
0.05 M HCO_3^-	-200	0.034	226800	1.51×10^{-10}
0.05 M HCO_3^-	-300	0.15	129600	1.15×10^{-9}
0.05 M HCO_3^-	-400	0.048	226800	2.09×10^{-10}
0.05 M HCO_3^-	-500	0.048	291600	1.63×10^{-10}



Fotografía n° 84.- Fisura secundaria para el acero ensayado a - 300 mV en una disolución de 0.05 M NaHCO_3 .

En la figura 140 se representa a modo de resumen un esquema del modelo propuesto para el proceso de fragilización del acero de pretensado en los medios estudiados.

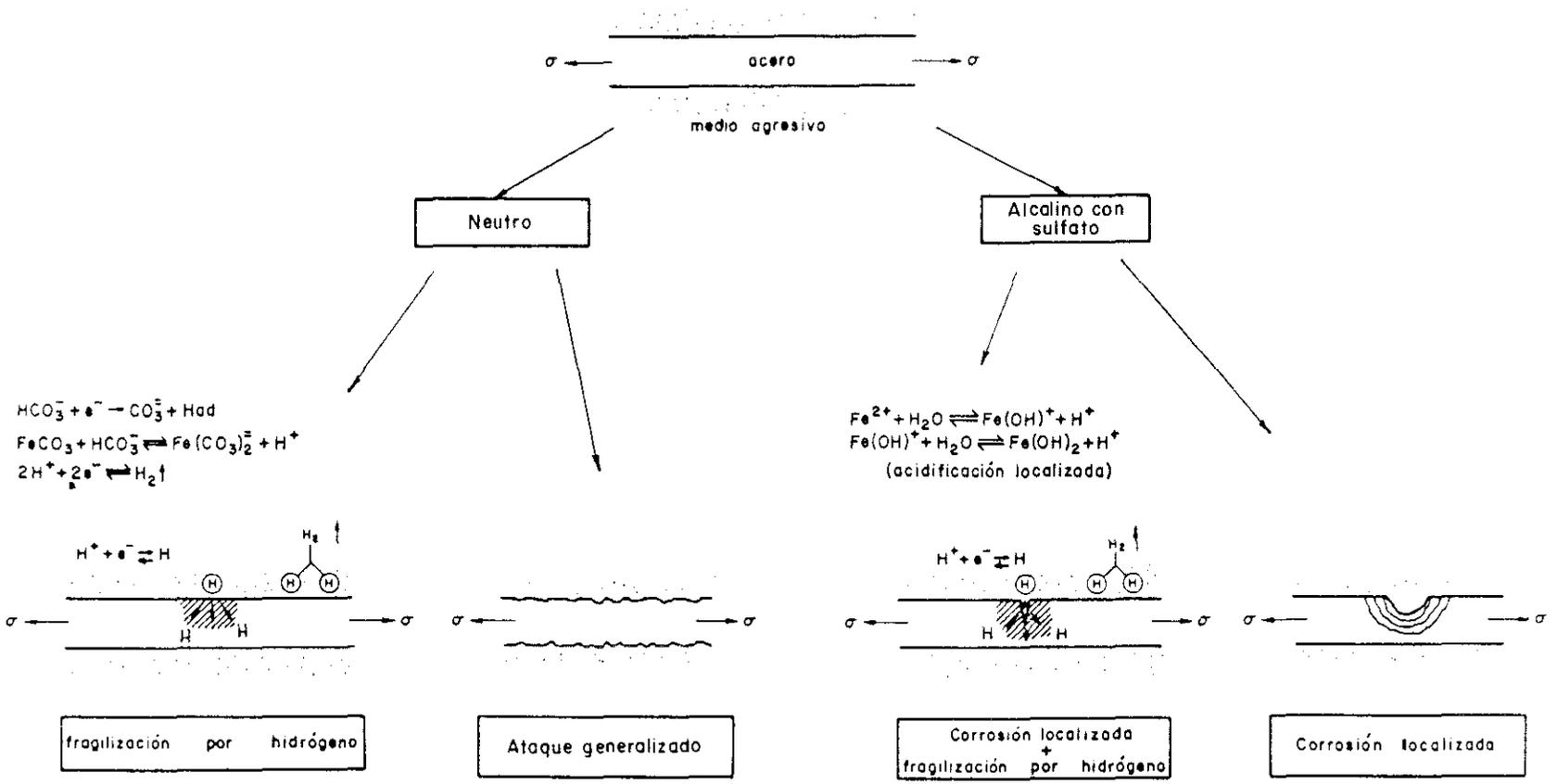


Figura 140.- Esquema del proceso de fragilización propuesto para el acero de pretensado.

V.9. INFLUENCIA DE VARIABLES QUE AFECTAN AL PROCESO DE CORROSION EN LA FRAGILIZACION DEL ACERO PRETENSADO.

En la presente memoria, además de estudiar la influencia del medio y del potencial, se ha comprobado la incidencia de determinadas variables que afectan el proceso de corrosión bajo tensión para el acero de pretensado, como puede ser el contenido en oxígeno y convección del medio y la adición de NO_2^- como inhibidor de la corrosión.

1) Importancia del contenido en oxígeno y convección del medio en el proceso de fragilización.

En los medios alcalinos con SO_4^{2-} se ha determinado que el contenido en oxígeno desempeña un papel importante en el inicio del proceso de corrosión. Cuando se realiza una desaireación acompañada de convección intensa distribuida homogéneamente sobre la superficie del acero, se inhibe totalmente el ataque por corrosión, tal como se comprobó en los ensayos de tracción lenta donde se lograron dichas condiciones y además la rotura del material ocurrió por un mecanismo de fractura dúctil.

Parece ser según plantean por otros autores (272), que es necesario un contenido mínimo de oxígeno cuando no se trabaja bajo condiciones potencioestáticas para que se inicie el proceso de corrosión, consumiéndose el que inicialmente puede estar presente en el proceso de formación de la capa pasiva.

Ahora bien, cuando la desaireación y convección no está homogéneamente distribuida, se propicia un ataque muy localizado (pila de aireación diferencial) que lleva más fácilmente a la fractura frágil del acero. Es con estas condiciones de ensayo donde mejor se observa que el inicio del fenómeno de CBT se favorece como consecuencia de un ataque localizado (corrosión en resquicio), debido fundamentalmente a un mecanismo de disolución anódica, ya que se desencadena un fuerte ataque de corrosión en una zona de la región de labios de corte (interfase resina-acero) según se observa de la fotografía 78, y donde convergen las grietas radiales de la superficie de fractura que indican el inicio de la fisura.

Además, es también en estas condiciones de ensayo donde se pone de manifiesto más claramente la fragilización del material como consecuencia del hidrógeno atómico, ya que se observaron la existencia de zonas frágiles hacia el interior del acero, tal como se puede observar en las

fotografías 80 y 81. Se deben estar favoreciendo en estas circunstancias las condiciones que conducen a una acidificación localizada.

Finalmente, cuando se trabajo en condiciones de suficiente acceso de oxígeno y sin convección del medio, la aparición de fractura frágil se encuentra menos favorecida que en el caso anterior. Esto probablemente se deba a la mayor extensión del ataque localizado que tiene lugar en esta condiciones de ensayo y menor probabilidad de acidificación.

En todas las situaciones descritas anteriormente, se ha encontrado que la aparición o no de un fenómeno de fragilización del acero de pretensado es potencial dependiente, al ser realizados los ensayos potencioestáticamente en un amplio rango de potenciales.

En el medio neutro (HCO_3^-) no se ha trabajado en condiciones desaireadas, sólo se han ensayado en condiciones de suficiente acceso de oxígeno donde se detectaron indicios de fragilización para el acero de pretensado. En los estudios realizados por otros investigadores (21)(269) han encontrado que el acero de pretensado no es susceptible de sufrir fragilización en condiciones desaireadas y con agitación, y que sin embargo, dicho fenómeno se propicia al ensayar en condiciones aireadas, debido a que la agitación del medio inhibe el inicio de la corrosión y la localización del ataque, y a que dadas las concentraciones de H ya presente en los medios carbonatados y de HCO_3^- permitirían desde el inicio que tuviera lugar la reacción catódica de reducción del hidrógeno.

Por lo tanto, si en el medio alcalino con SO_4^{2-} era necesario un contenido mínimo de oxígeno para el inicio del ataque localizado y alcanzar las condiciones electroquímicas en el interior de la fisura, de forma tal que tenga lugar un fenómeno de acidificación en el vértice de la misma y generar hidrógeno atómico. En los medios neutros con HCO_3^- este hecho no es indispensable, ya que como se comentó en el apartado V.3. existe de por sí una concentración dada de H, lo que probablemente podría llevar a un fenómeno de fragilización del acero de pretensado al difundir el hidrógeno atómico hacia el interior del material. Una comprobación de esto último sería posible si se ensayara el acero de pretensado en los medios neutros con HCO_3^- , en condiciones de una desaireación y convección del medio distribuida homogéneamente, en la región de potenciales donde se detectó indicios de fragilización en condiciones de suficiente acceso de oxígeno.

2) Acción del NO_2^- en el proceso de aparición de un fenómeno de fragilización en el acero de pretensado.

En el presente trabajo, además de verificar la eficiencia del nitrito como inhibidor en el proceso de corrosión, tanto en los medios neutros con HCO_3^- como en los alcalinos con SO_4^{2-} , se ha estudiado el efecto de éste frente a la fragilización del acero de pretensado en dichos medios.

De los resultados obtenidos en los ensayos a tracción lenta y en la posterior observación de las superficies de fractura mediante el microscopio electrónico, se obtiene que una adición de 0.05M de NO_2^- es eficaz desde el punto de vista de inhibir el fenómeno de CBT en el acero de pretensado, tanto si el agresivo es el HCO_3^- (medio neutro) como si es el SO_4^{2-} (medio alcalino).

Posiblemente la eficacia del nitrito en estos medios se encuentra relacionado fundamentalmente a la etapa de iniciación del proceso de fragilización, inhibiendo la aparición y desarrollo del ataque localizado sobre la superficie del acero de pretensado ensayado, tal como se apreció en los ensayos de tracción lenta. Este fenómeno se debe fundamentalmente según lo planteado por algunos autores (184)(189), a que el ión NO_2^- solamente se consume mediante una oxidación química de los iones ferrosos dando lugar a la formación de una película protectora de Fe_2O_3 en los lugares donde previamente había ocurrido la ruptura de la capa pasiva.

Parece ser, que los componentes de la nueva reacción catódica (reducción del NO_2^-) que tiene lugar en presencia de nitrito no tienen una incidencia perjudicial, al menos en las condiciones aquí ensayadas, ya que los aceros de pretensado ensayados a tracción lenta en ambos medios (neutro con HCO_3^- y alcalino con SO_4^{2-}) no manifestaron indicios de fragilización y exhibieron una fractura de tipo dúctil.

Los resultados obtenidos corroboran los obtenidos por otros investigadores (196) que encuentran que el nitrito es un inhibidor eficaz para prevenir el agrietamiento y sugieren de forma general que los compuestos que favorecen la formación de Fe_2O_3 son probablemente los más efectivos frente a un fenómeno de CBT.

V.10. CONSECUENCIAS DE LA INVESTIGACION EN LA CBT DE ESTRUCTURAS DE HORMIGON PRE O POSTENSADAS.

Hasta la fecha se dispone de bastante información sobre fallos ocurridos en estructuras de hormigón pre o postensadas atribuidos a corrosión bajo tensión. Ejemplo de ello lo tenemos en los casos ocurridos en las tuberías de hormigón pretensado de conducción de agua (144), forjados pretensado en aparcamiento, estructuras pretensadas de puentes (263), depósitos de agua, etc.

La mayoría de estos accidentes se encuentran asociado con hormigones de mala calidad, espesores de recubrimiento insuficientes, errores en detalles de proyecto, ejecución en obra defectuosa, falta de protección de los tendones, utilización de materiales inadecuados, escaso mantenimiento, así como la presencia de un agente agresivo (CO_2 , humedad, Cl^- , SO_4^{2-} , etc.) en las cercanías del elemento estructural que desencadena el proceso.

El análisis posterior de los fallos lleva a pensar, en opinión de los investigadores que lo realizaron, a que las roturas ocurren como consecuencia de que el acero de pretensado entra en contacto con el medio agresivo desencadenando un ataque por corrosión generalizada y por picaduras, favoreciendo esto último la localización del proceso de fisuración, y donde el hidrógeno liberado del propio proceso de corrosión participa en la rotura del material mediante fragilización.

En la mayoría de los casos, la observación de las superficies de fractura obtenidas se ha visto dificultada debido al ataque posterior de la misma y a los productos de corrosión que enmascaran los detalles característicos del tipo de fractura que ha tenido lugar.

Aunque no existe una opinión generalizada respecto de las causas y mecanismos que participan en la rotura del acero de pretensado, como consecuencia de un fenómeno de fragilización, algunos autores (282) (263) han asociado la etapa inicial del proceso fundamentalmente como consecuencia de un fenómeno de disolución anódica y al hidrógeno generado en las reacciones de corrosión como el principal responsable de la propagación de la fisura, opinión compartida también por otros autores (148) (165) (269) (185) (259).

De los resultados obtenidos en esta memoria se ha podido comprobar que efectivamente un proceso activo de corrosión del metal interviene en la etapa previa a la fragilización del material, también se ha caracterizado el tipo de ataque que tiene lugar sobre la superficie del acero de pretensado y su incidencia en el fenómeno de CBT, tanto para el medio neutro con HCO_3^- como para el alcalino con SO_4^{2-} , y además cuales son las condiciones electroquímicas idóneas donde se ha detectado una mayor susceptibilidad al fenómeno de fragilización.

Fundamentalmente se ha esclarecido las posibles causas de formación de hidrógeno atómico que tiene lugar en la etapa de iniciación sobre la superficie del acero de pretensado, y son diferentes en dependencia del medio estudiado, como ya se había comentado en el apartado V.8., lo cual proporciona una concentración dada de H que facilita su posterior difusión hacia el interior del material en la etapa de propagación de la fisura que lleva a la rotura del acero de pretensado mediante un proceso de fragilización por hidrógeno.

Los sistemas estudiados en el presente trabajo han tratado de simular las circunstancias reales en las que se encuentra una estructura de hormigón pre o postensada: a) cuando el recubrimiento se encuentra carbonatado debido al CO_2 atmosférico (medio neutro con HCO_3^-), y b) Cuando la estructura se encuentra contaminada con iones sulfato (medio alcalino con SO_4^{2-}), los cuales pueden provenir de la materia prima utilizada, o del medio ambiente en que se encuentre dicha estructura (un gran % de los terrenos de nuestro país son yesíferos), o como consecuencia de la descomposición de algunas fases hidratadas cuando el hormigón se degrada químicamente por la acción del medio ambiente agresivo.

Ahora bien, cualquiera de estas situaciones son factibles de encontrarse en una estructura de hormigón pre o postensada, si el recubrimiento del hormigón es de mala calidad, o si el espesor es insuficiente, o por si un error de proyecto dicho recubrimiento se fisura, lo cual facilita la penetración de los agentes agresivos del exterior y la armadura queda en contacto con dicho medio.

En estas condiciones de ocurrir algún fallo, es muy probable que éste sea debido a un proceso de fragilización del acero de pretensado y posiblemente transcurra según el esquema propuesto en el apartado V.8. (figura 140), con las características intrínsecas de cada uno de los sistemas estudiados. Fundamentalmente en la etapa de iniciación, ya que la etapa de propagación de la fisura transcurre de forma análoga para ambos sistemas, tal como se ha descrito en el apartado anterior.

De hecho situaciones similares a las descritas aquí, donde se determinó que el medio agresivo desencadenó un proceso de corrosión en las armaduras, siendo en un caso la carbonatación del recubrimiento y en el otro caso la presencia de un ataque localizado causado por iones agresivos (entre ellos el SO_4^{2-}), se han dado en la realidad (151) (273), y se plantea que el hidrógeno atómico liberado en los correspondientes procesos de corrosión, ha sido el responsable de la propagación de la fisura hasta la rotura del acero de pretensado mediante un fenómeno de fragilización.

VI. CONCLUSIONES

Con los resultados de la parte experimental desarrollada en el presente trabajo, se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- 1) **Respecto a las diferentes técnicas electroquímicas empleadas.**
 - **La Resistencia de Polarización (R_p):** se ha manifestado una vez más, como una técnica muy útil y fiable para el cálculo de las velocidades de corrosión instantáneas, de forma rápida y fácil. De esta forma fue posible cuantificar el proceso de corrosión y conocer con mayor exactitud la agresividad de los medios estudiados frente a la corrosión en el acero de pretensado. Además se ha comportado como una técnica capaz de ser lo suficientemente exacta para detectar cuando la corrosión es aceptable y cuando no.
 - **El trazado de las curvas de polarización** tanto potenciodinámicas como potenciostáticas, ha permitido conocer:
 - a) La actividad del medio, la morfología del ataque desarrollado y la identificación de los diferentes productos de corrosión que pueden formarse sobre la superficie del acero, en función del potencial de ensayo para cada uno de los medios estudiados.
 - b) La zona de potenciales donde cabría esperar, de existir, una susceptibilidad del acero de pretensado a la corrosión bajo tensión en los medios agresivos estudiados. Así se ha determinado la región de potenciales donde coexiste actividad/pasividad.
 - c) En el caso de los medios alcalinos con sulfatos, se determinó el potencial de ruptura (E_r), o potencial crítico a partir del cual se impide la repasivación del acero.

2) En lo relativo a la agresividad de los medios estudiados, se tiene:

- En los medios alcalinos conteniendo sulfatos:

- a) Se ha podido comprobar que el ión SO_4^{2-} , es agresivo en un medio alcalino ($\text{pH} = 12.5$), cuando su contenido es superior a un valor mínimo crítico (0.01 M). También se ha encontrado un potencial de ruptura (E_r), o potencial crítico a -400 mV (ECS), a partir del cual se impide la repasivación, al menos localmente, del acero independientemente de la concentración de SO_4^{2-} .
- b) Se verifica que el ataque desencadenado es localizado, diferenciándose en función del potencial las siguiente regiones:
 - 1) Regiones de potencial entre -300 y $+200 \text{ mV}$ (ECS), con ataque localizado y en resquicio, que se extiende e intensifica con el desplazamiento anódico del potencial.
 - 2) Potenciales entre $+200$ y $+300 \text{ mV}$ (ECS), donde el ataque localizado decrece en extensión y aumenta la corrosión por picaduras sin dejar de existir el resquicio.
 - 3) Potenciales más nobles que $+300 \text{ mV}$ (ECS) donde decrece la corrosión por picaduras, sin dejar de existir el resquicio.

- En los medios carbonatados:

- a) Se verifica que inicialmente existe una actividad de corrosión con una tendencia a la pasivación del acero para las concentraciones límites (0.01 M CO_3^{2-} y 0.1 M HCO_3^-). Similar comportamiento se observa con un 0.05 M HCO_3^- pero con una tendencia a la pasivación más lenta.
- b) Se define la formación de distintos productos de corrosión según el potencial de ensayo, FeCO_3 y Fe_3O_4 a $E < -500 \text{ mV}$ (ECS) y Fe_2O_3 a potenciales más anódicos.

- Cuando se adiciona nitrito

- a) Se comprueba una vez más su eficacia, ya sea inhibiendo totalmente o reduciendo la cinética del proceso de corrosión.
- b) Se ha manifestado como un anión capaz de contrarrestar la acción agresiva de los medios estudiados y se ha encontrado que relaciones [agresivo] / $[\text{NO}_2^-]$, igual a 1 (medio neutro con HCO_3^-) e igual a 2 (medio alcalino con SO_4^{2-}), es la mínima necesaria para que la inhibición del ataque sea completo.

3) En lo concerniente al estudio realizado para determinar la susceptibilidad a la CBT del acero pretensado en los medios agresivos ensayados, se tiene:

a) Técnicas electroquímicas para predecir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión

- No es posible el empleo de técnicas electroquímicas para predecir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero pretensado con un 100% de fiabilidad, sin embargo se propone como un método de gran utilidad para definir la región de potenciales donde el fenómeno de fragilización puede ocurrir.

- En el presente trabajo, el método de registro de la respuesta en intensidad de corriente a potencial constante (modificado), se ha manifestado como el más apropiado para predecir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero de pretensado, tanto en el medio alcalino con SO_4^{2-} como en el medio neutro con HCO_3^- en las condiciones aquí ensayadas.

b) En cuanto al empleo de la Técnica de velocidad de tracción lenta:

- Ha sido satisfactorio para detectar indicios de fragilización del material ensayado. Ya que la información aportada por los parámetros mecánicos seleccionados para caracterizar la fractura, permite con bastante fiabilidad definir regiones

de potenciales donde probablemente el medio agresivo haya tenido alguna influencia en la rotura del material.

- Se ha encontrado que son necesarias velocidades de tracción muy lentas, del orden de 10^{-7} seg^{-1} , para resaltar el fenómeno de fragilización del acero de pretensado en los medios agresivos estudiados, por lo que el tiempo de ensayo es fundamental.
- c) Se ha determinado que el **acero de pretensado es susceptible de sufrir fragilización**, y que esta depende fundamentalmente del potencial de ensayo. Se definen dos regiones:
- Una se encuentra en la zona de potenciales muy catódicos [<-900 mV (ECS)], independiente del medio ensayado y se relaciona con el fenómeno de fragilización por hidrógeno.
 - Otra se sitúa en la zona anódica dependiendo del sistema estudiado, así para el caso del medio neutro con HCO_3^- está comprendida entre -500 hasta -200 mV y para el alcalino con SO_4^{2-} desde -200 hasta $+300$ mV (ECS).
- d) De los resultados obtenidos parece probable que el **proceso que conduce a la fisuración** y finalmente a la fractura del acero pretensado, puede separarse en dos etapas: iniciación y propagación.
- En la etapa de iniciación tiene una mayor incidencia el tipo de medio agresivo ensayado, mientras que la causa de la propagación de la fisura es la misma e independiente del medio agresivo.
 - La iniciación del proceso de fragilización ocurre cuando se dan las condiciones electroquímicas apropiadas, para las que se dificulta la pasivación del metal y se desarrolla un ataque localizado sobre la superficie del acero ensayado, además se debe generar hidrógeno atómico en el proceso de corrosión.

- Respecto de la etapa de propagación de la fisura, parece ser causada fundamentalmente por un proceso de fragilización por hidrógeno.
- e) Se hace una propuesta del modelo para el fenómeno de fragilización del acero de pretensado, tomando en consideración los diferentes procesos que pueden ocurrir y las condiciones electroquímicas que los originan, en cada uno de los sistemas estudiados.
- f) Respecto a la influencia del **contenido de oxígeno y agitación del medio**, se ha estudiado en el medio alcalino con SO_4^{2-} , y se ha visto que:
- Ambos ejercen un papel relevante en el inicio del proceso de corrosión.
 - La corrosión se inhibe totalmente en presencia de una desaireación y convección distribuida homogéneamente sobre la superficie de la armadura que finalmente conduce a una fractura dúctil.
 - Una desaireación y convección no homogéneamente distribuida, propicia un ataque muy localizado y lleva más fácilmente a la fragilización del acero.
 - En condiciones de suficiente acceso de oxígeno y sin convección, la aparición de fractura frágil se encuentra menos favorecida que en el caso anterior.
- g) Así mismo se ha encontrado que la **adición de nitrito** (0.05M NO_2^-) en las condiciones aquí ensayadas, es capaz de eliminar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, tanto si el agresivo es el HCO_3^- como si es el SO_4^{2-} .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- KAESCHE, H. - "Untersuchungen über die korrosion unlegierter Stähle in kalziumhydroxydlösung und in feuchtem beton", Archiv. für das Eisenhüttenwesen, Vol. 36, pg 911 (1965).
- 2.- GOUDA, V. K. - "Anodic polarization measurements of corrosion and corrosion inhibition of steel in concrete", Brit. Corr. J., Vol. 1, pg 138 (1966).
- 3.- LONGUET, P.; BURGLAN, L. y ZELWER, A. - "La fase líquida del cemento hidratado", Rev. Mat. de Const., nº 676, (1973).
- 4.- FRATINI, N. - "Solubilità dell'idrato di calcio in prezenze di idrato di potassio e idrato di sodio", Anali di Chimica Applicata, Vol. 39, pg 41 (1949).
- 5.- RECHENBERG, W. and SPRUNG, S. - "Composition of the solution in the hydration of cement", Cem. and Concre. Research, Vol. 13, nº 1, pg 119 (1983).
- 6.- MORAGUES, A.; MACIAS, A. and ANDRADE, C. - "Equilibrium of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: comparative study of synthetic and extracted solutions", Cem. and Concre. Research, Vol.17, pg 173 (1987).
- 7.- VENUAT, M. - "Relation entre la carbonatation du beton et les phenomenes de corrosion des armatures du beton", Recontres CEFRACOR, Paris (1977).
- 8.- VENUAT, M. y ALEXANDRE, J. - "De la carbonatation du béton", Rev. des Mater. de Const., nº 639, pg 469, Nov. (1968).
- 9.- BONNET, D. y RUBAUD, M. - "Contribution à l'étude du comportement des métaux dans le betóns carbonatés: 1- Influence des variations de pH du milieu", Cahiers du Centre Scient. et Tech. du Bât., nº 1371, pg 168, (1976).
- 10.- VENUAT, M. y ALEXANDRE, J. - "De la carbonatation du béton", Publicación nº 195 du Centre d'étude et de Recherches de L'Industries des liants hydrauliques, pg 30 (1969).
- 11.- VERBECK, G. - "Carbonation of Hydrated Portland Cement", Special Techn. Publication nº 205, ASTM, pg 36 (1958).

- 12.- ASCHAN, N. - "Investigación termogravimétrica del fenómeno de la carbonatación en el hormigón", Nordisk-Beton, nº 3, pg 275 (1963).
- 13.- TUUTTI, K. - "Corrosion of steel in concrete", Tesis Doctoral, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), Nº 4.82, Estocolmo (1982).
- 14.- GONZALEZ, J. A. y ANDRADE, C. - "Relaciones cuantitativas entre la carbonatación del hormigón y la corrosión de las armaduras", Rev. Iberoamericana Corr. Prot., Vol. 15, nº 1, pg 15, (1980).
- 15.- STOLTE, E. y BOHNENKAMP, K - Korrosion und Korrosionschutz metallischer Werkstoff im hoch- und Ingenieurbau, Ed. Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf, pg 113 (1976).
- 16.- HALSTEAD, P. E. - "Corrosion of reinforcement in concrete". Corrosion of reinforcement and prestressing tendons, A "state of the art" report, 12 CRC Committee RILEM, Matériaux et constructions, Vol. 9, nº 51, pg 187 (1976).
- 17.- SCHIESSL, P. - "Corrosion of reinforcement-durability of concrete structures", CEB-RILEM, Mayo 1983, Copenague.
- 18.- MORI, T.; SHIRAYAMA, K. and YODA, A. - "The neutralization of concrete, the corrosion of reinforcing steel and the effects of surface finish", 5th International Symposium on the chemistry of cement (Tokyo), pg 249 (1968).
- 19.- GONZALEZ, J. A.; ALGABA, S. and ANDRADE, C.- "Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete", Brit. Corr. J., Vol. 15, pg 135 (1981).
- 20.- GONZALEZ, J. A.; ALONSO, C. and ANDRADE, C. - "Corrosion rate of reinforcements during accelerated carbonation of mortar made with different types of cements", Corrosion of reinforcement in concrete construction Ed. Alan P. Crane, Cap. 11, pg 159 (1983).
- 21.- ALONSO, C. - "Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado". Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1986).
- 22.- POURBAIX, M. - "Lectures on electrochemical corrosion", Plenum Press, New York and London, pg 29 (1973).

- 23.- BRASHER, D. M. - "Stability of the oxide film on metals in relation to inhibition of corrosion. II Dual role of the anion in the inhibition of the corrosion of mild steel", Brit. Corr. J., Vol. 4, pg 122 (1969).
- 24.- PRYOR, M. J. and COHEN, M. - "The inhibition of the corrosion of iron by some anodic inhibitors", J. Electroch. Socie., Vol. 100, n° 5, pg 203 (1953).
- 25.- DAVIES, D. H. and BURSTEIN, D. H. - "The effects of bicarbonate on the corrosion and passivation of iron", Corrosion NACE, Vol. 36, n° 8, pg 416 (1980).
- 26.- JALLERAT, N.; PARI, F. L.; BOURELIER, F. and QUANG, K. Vu. - "Specific inhibition effect of carbonate and bicarbonate ions on pitting corrosion of stainless steels and nickel base alloys". 9th International Congress of Metallic Corrosion, Toronto, Jun. (1984).
- 27.- POURBAIX, M. - 13th Meeting of the International Committee for Electrochemics, Thermodynamics and Kinetics CITCE (Roma, Sept. 1962).
- 28.- FELIU, S. y ANDRADE, C. - "Manual inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras", C.S.I.C., pg 20 (1989).
- 29.- OTERO, E. - Apuntes curso corrosión y protección, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid (1987-88).
- 30.- GALVELE, J. R. - "Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation", In Passivity of metals (ed. by R. P. Frankenthal y J. Kruger), pg 285, The Electrochemical Society, Princenton (1978).
- 31.- KOLOTYRKIN, Ya. M. - "Pitting corrosion of metals", Corrosion NACE, Vol. 19, n° 8, pg 261 (1963).
- 32.- KOLOTYRKIN, Ya. M.; FREIMAN, L. I.; RASKIN, G. S. y GOINATSKAYA, Zh. O. - Dokl. Akad. Nauk., URSS, Vol. 220, pg 156 (1975).
- 33.- SZUMMER, A.; ZSKLARSKA-ZMIALOWSKA, Z. and Janik-Czachor, M. - "Electron micropobe study of the corrosion pit nucleation on Fe-16Cr single crystals", Corr. Scie., Vol. 8, n° 11, pg 827 (1968).
- 34.- TOMASHOV, N. D.; CHERNOVA, O. P. and MARKOVA, N. - "Theory of corrosion and protection of metals: The science of corrosion", New York, Ed. MacMillan, (1966).

- 35.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. and JANIK-CZACHOR, M. - "The analysis of electrochemical method for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion", *Corr. Scie.*, Vol. 11, pg 901 (1971).
- 36.- ALONSO, C.; ANDRADE, C.; MORAGUES, A. and GOÑI, S.- "Influence of the use of blended cements on the corrosion behaviour of reinforcements", *Materials Engineering*, Vol 1, nº 3, pg 837 (1990).
- 37.- ALONSO, C. "Inhibición de la corrosión de armaduras, provocada por amasado de hormigón con agua de mar", *Tesina, Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias Químicas*, 1982.
- 38.- ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GOÑI, S. y GONZALEZ, J.A. "Corrosión de armaduras en hormigones en contacto con agua de mar; el efecto de la galvanización y el uso de nitritos como inhibidor", *7º Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Universidad Politécnica, Valencia, Noviembre 1988*.
- 39.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Pitting of iron and steel in chloride-free solutions".
- 40.- HOAR, T. P.; MEARS, D. C. and ROTHWELL, G. P. - "The relationships between anodic passivity, brightening and pitting", *Corr. Scie.*, Vol. 5, pg 279 (1965).
- 41.- GALVELE, J. R. - "Ataque localizado de metales", *Monografías Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.*, Buenos Aires, Vol. 2 (1982).
- 42.- OKAMOTO, G.; SUGITA, T.; NISHIYAMA, S. and TACHIBANA, K. - *Boshoku Gijutsu*, Vol. 23, pg 439 (1974).
- 43.- OKAMOTO, G.; TACHIBANA, K.; NISHIYAMA, S. and SUGITA, T. - "Passivity and its breakdown on Iron and Iron Base Alloys", (ed. R.W. Staehle and H. Okada), *NACE, Houston*, pg 106 (1976).
- 44.- SATO, N. - "In passivity of metals (eds R.P. Frankenthal and J Kruger), *The electrochemical Society, New Jersey*, pg 29 (1978).
- 45.- FROMHOLD, A. T. - "Passivity and its breakdown on Iron and Iron Base Alloys", (ed. R.W. Staehle and H. Okada), *NACE Houston*, pg 161 (1976).
- 46.- ABD RABBO, M. F.; WOOD, G. C.; RICHARDSON, J. A. and JACKSON, C. K. - "A study of the interaction of oxide-coated aluminium with chloride solution using secondary ion mass spectrometry", *Corr. Scie.*, Vol. 14, nº 11-12, pg 645 (1974).

- 47.- WEXLER, S. B. and GALVELE, J. R. - "Anodic behaviour of aluminum straining and a mechanism for pitting", J. Electroch. Soc., Vol. 121, n^o 10, pg 1271 (1974).
- 48.- MAIER, I. A. and GALVELE, J. R. - "Localized corrosion on slip steps of aluminum straining", J. Electroch. Soc., Vol. 125, pg 1594 (1978).
- 49.- PRYOR, M. J. - "Localized corrosion", (ed. R.W. Staehle et al.), NACE, Houston, pg 2 (1974).
- 50.- VETTER, K. J. and STREHLOW, H. H. - "Localized corrosion", (ed. R.W. Staehle et al.), NACE, Houston, pg 240 (1974).
- 51.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Review of literature on pitting corrosion published since 1960", Corrosion NACE, Vol. 27, n^o 6, pg 223 (1971).
- 52.- POPOV, Yu. A.; ALEKSEEV, Yu. V. y KOLOTYRKIN, Ya. M. - Elektrokimiya (Soviet. Electrochem.), Vol. 14, pg 1447 (1978)
- 53.- UHLIG, H. H. - "Passivity and it's breakdown on Iron and Iron base Alloys, (ed. R. W. Staehle and H. Okada), NACE, Houston, pg 110 (1976).
- 54.- GALVELE, J. R.; LUMSDEN, J. B. and STAHELE, R. W. - "Effect of Molybdenum on the pitting potential of high purity 18 % Cr ferritic stainless steels", J. Electroch. Soc., Vol. 125, n^o 8, pg 1204 (1978).
- 55.- TOUSEK, J. - "Die kinetik der lochfrasskorrosion von metallen", Corr. Scie., Vol. 12, n^o 1, pg 1 (1972).
- 56.- GALVELE, J. R. - "Transport processes and the mechanism of pitting of metals", J. Electroch. Soc., Vol. 123, pg 464 (1976).
- 57.- HISAMATSU, Y.; YOSHI, T. and MATSUMURA, Y. - "Localized corrosion", (ed. R.W. Staehle et al.) NACE, Houston, pg 247 (1974).
- 58.- VETTER, K. J. and STREHLOW, H. H. - Ber. Bunsenges. Physik Chem., Vol. 74, pg 1024 (1970).
- 59.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z, and LUKOMSKI, N. - "Ellipsometric study of surface films grown on austenitic stainless steel in chloride solutions", Corrosion NACE, Vol. 34, n^o 5, pg 177, (1978).
- 60.- HOAR, T. P. - "Electrode Process" (Discussions of the Faraday Society, n^o 1, 1947) Reprinted by Butterworths, Londres (1961).

- 61.- VAN MUYLDER, J.; POURBAIX, M. and VAN LAER, P. - "Caractéristiques électrochimiques de piqûres de corrosion du cuivre en présence d'eaux et de solutions aqueuses chlorurées", CEBELCOR. RT., n° 127, (1965).
- 62.- GALVELE, J. R. - "Passivity and its breakdown on Iron and Iron base Alloys", (ed. R. W. Staehle and H. Okada), NACE, Houston, pg 118 (1976).
- 63.- IJSSELING, F. P. - "Electrochemical methods in crevice corrosion testing", Brit. Corr. J., Vol. 14, n° 2, pg 51 (1980).
- 64.- WILDE, B. E. - "The role of passivity in the mechanism of stress corrosion cracking and metal dissolution of 18Cr-8Ni stainless steel in boiling magnesium and lithium chlorides", J. Electroch. Soc., Vol. 118, n° 11, pg 1717 (1971).
- 65.- KARLHERG, G. and WRANGLÉN, G. - "On the mechanism of crevice corrosion of stainless Cr steels", Corr. Sci., Vol. 11, pg 499 (1971).
- 66.- GOUDA, V. K. and HALAKA, W. Y. - "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel", Brit. Corr. J., Vol. 5, Sept. (1970).
- 67.- MOHAMMED, A. R. - "The role of Cl incorporation on the mechanism of pit initiation and cracks formation" 9th International Congress of Metallic Corrosion - Toronto - Junio (1984).
- 68.- DECTER, M. H.; SHORT, N. R.; PAGE, C. L. and HIGGINS, O. - "Chloride ion penetration into blended cement pastes and concrete". Proc. 3rd International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Norway (1989).
- 69.- FLORIANOVICH, G. M.; SOKOLOVA, L. A. and KOLOTYRKIN, Ya. M. - "On the mechanism of the anodic dissolution of iron in acid solutions", Electroch. Acta, Vol. 12, pg 879 (1967).
- 70.- TRAUBENBERG, S. E. and FOLEY, R. T. - "The influence of chloride and sulfate ions on the corrosion of iron in sulfuric acid", J. Electroch. Soc., Vol. 118, n° 7, pg 1066 (1971).
- 71.- HACKERMANN, N. y STEPHENS, S. T. - J. Phys. Chem. - "The adsorption of sulfate ions from aqueous solutions by iron surfaces", Vol. 58, pg 904 (1954).
- 72.- BOCKRIS, J. O'M.; DKAZIC, D. and DESPIC, A. R. - "The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities", Electroch. Acta, Vol. 6, n° 4, pg 325 (1961).

- 73.- FREIMAN, L. I. and KOLOTYRKIN, Ya. M. - Zash. Metallov, Vol. 1, pg 161 (1965).
- 74.- BRASHER, D. M. - "Stability of the oxide film on metals in relation to inhibition of corrosion", Brit. corr. J., Vol. 2, pg 95 (1967).
- 75.- HEYN, O. and BAVER, O. - Stahl. Eisen., Vol. 28, pg 1564 (1908).
- 76.- PATEL, C. - "The influence of sulphate chloride and nitrate anions on the cyclic strain-enhanced dissolution behaviour of mild steel", Corr. Scie., Vol. 21, pg 145 (1981).
- 77.- NEWMAN, R. C. - "Pitting of stainless alloys in sulfate solutions containing thiosulfate ions", Corrosion NACE, Vol. 41, n° 8, pg 450 (1985).
- 78.- PICKERING, H. W. and FRANKENTHAL, R. P. - J. "On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel: I- Electrochemistry study", J. Electroch. Soc., Vol. 119, N° 10, pg 1297 (1972).
- 79.- IJZERMANS, A. B. and VAN DER KROGT, A. J. - "Pitting corrosion of an austenitic Cr-Ni stainless steel in H₂SO₄ containing H₂S", Corr. Scie., Vol. 8, n° 9, pg 679 (1968).
- 80.- GIBBS, D. B. and COHEN, M. - "On the potentiostatic oxidation of iron in neutral sulfate solution", J. Electroch. Soc., Vol. 119, n° 4, pg 416 (1972).
- 81.- MITROVIC-SCEPANOVIC, V. and BRIGHAM, R. J. - "The localized corrosion of stainless steel in high purity sulphate solutions", Corr. Scie., Vol. 27, n° 6, pg 545 (1987).
- 82.- KODAMA, T. - 5th International Congress of Metallic Corrosion, NACE, Houston, pg 223 (1974).
- 83.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Localized corrosion", (eds. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger and A. Agrawal), NACE, Houston, pg 312 (1974).
- 84.- KEITELMAN, A. D. and GALVELE, J. R. - "Pitting and pitting inhibition of iron in sodium sulphate solutions", Corr. Scie., Vol. 22 n° 8, pg 739 (1982).
- 85.- CHEN, N. - Zh. Prikl. Khim., Vol. 32, 1255, pg 1519 (1969).

- 86.- KERNER, K.; REINHARD, G. and SCHWABE, K. - "Vergleichende korrosions- und adsorption zuntersuchungen au bau- und KTS- stählen mit markierten sulfationen", Werkst. und Korros., Vol. 22, n° 4, pg 290 (1971).
- 87.- ACOSTA, C. A.; SALVAREZZA, R. C.; VIDELA, H. A. and ARVIA, A. J. - "The pitting of mild steel in phosphate-borate solutions in the presence of sodium sulphate", Corr. Scie., Vol. 25, n° 5, pg 291 (1985).
- 88.- SALVAREZZA R. C.; VAZQUEZ MOLL, D. V. and ARVIA, A. J. - "Mechanistic approach to electrochemical processes in the passive and pitting corrosion regions of carbon steel in dilute NaOH solutions containing Na_2SO_4 ", Electroch. Acta, Vol. 32, n° 10, pg 1421 (1987).
- 89.- VAZQUEZ MOLL, D. V.; ACOSTA, C.A.; SALVAREZZA R. C.; VIDELA, H. A. and ARVIA, A. J. - "The kinetics and mechanism of the localized corrosion of mild steel in neutral phosphate-borate buffer containig sodium fluoride", Corr. Scie., Vol. 25, n° 4, pg 239 (1985).
- 90.- SERVER, J. M. and SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - Extended abstract of the 166th Meeting of the Electrochemical Society, New Orleans, Lousiana, pg 328 (1984).
- 91.- AL-TAYYIB, A. J.; SOMUAH, S. K.; BOACH, J. K.; LEBLANC, P. and AL-MANA, A. I. - "Laboratory study on the effect of sulfate ions on rebar corrosion", Cem. and Concre. Research, Vol. 18, pg 774 (1988).
- 92.- BOACH, J. K.; SOMUAH, S. K. and LEBLANC, P. - "Electrochemical behavior of steel in saturated calcium hydroxide solution containing Cl^- , SO_4^{2-} and CO_3^{2-} ions", Corrosion NACE, Vol. 46, n° 2, pg 153 (1990).
- 93.- ACHA, M.; ALONSO, C. y ANDRADE, C. - "Estudio de la corrosión de armaduras de acero para pretensado en disoluciones alcalinas con sulfatos", Proyecto Investigacion, Universidad Complutense, Madrid, 1989.
- 94.- ACHA, M.; ALONSO, C. Y ANDRADE, C. - "Corrosión de armaduras de acero pretensado en medios alcalinos conteniendo sulfatos", 3^{er} Congreso Iberoamericano de Corrosion y Proteccion, Rio de Janeiro, Abril (1989).
- 95.- HUMPHRIES, M. J. and PARKINS, R. N. - "Stress corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containing various additioned substances", Corr. Scie., Vol. 7, pg 747 (1967).
- 96.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Various form of localized corrosion in iron and steel: common features and differences", Brit. corr. J., Vol. 10, n° 1, pg 12 (1975).

- 97.- BOMBARA, G. - "The role of oxide films in stress corrosion cracking initiation", *Corr. Scie.*, Vol. 19, pg 991 (1979).
- 98.- SCULLY, J. C. - "The characteristics of transgranular stress corrosion cracking", *Brit. Corr. J.*, Vol. 1, pg 351 (1966).
- 99.- ROSENHAIN, W. and ARCHBUTT, S. L. - *Proc. Roy. Soc. (London) A* 96, pg 55 (1919).
- 100.- PARKINS, R. N. - "Stress corrosion-New approaches", *Brit. Corr. J.*, Vol. 7, pg 154, (1972).
- 101.- MELETIS, E. I. and HOCHMAN, R. F. - "A review of the crystallography of stress corrosion cracking", *Corr. Scie.*, Vol. 26, nº 1, pg 63 (1986).
- 102.- PUGH, E. N. - "Progress toward understanding the stress corrosion problem", *Corrosion NACE*, Vol. 41, nº 9, pg 517 (1985).
- 103.- GALVELE, J. R. - "Nuevas tendencias: corrosión y protección metálicas. Mecanismos de corrosión bajo tensión por movilidad superficial", Vol. 1, pg 139 (S. Felú y C. Andrade) (1991).
- 104.- GALVELE, J. R., Conferencias: "Corrosión por picaduras y CBT", Itto. Eduardo Torroja, Madrid, Junio (1989).
- 105.- CHAMPION, F. A. - Symposium on Internal stress in Metal and Alloys, *Inst. of Metals*, London, pg 468 (1948).
- 106.- LOGAN, H. L. - "Film-rupture mechanism of stress corrosion", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, Vol. 48, pg 99 (1952).
- 107.- PARKINS, R. N. - "Metal environmental reactions", Vol. 1, chapter 8, (Ed. Newnes Butterworths) 1976.
- 108.- SCULLY, J. C. - "The mechanism of dissolution-controlled cracking", International Conference, org. by the Metals Society, University of Surrey, U.K., pg 1, Abril (1977).
- 109.- DIX, E. H. - *Trans. Amer. Inst. of Met. Div., American Inst. Mining and Metallurgical Engineering*, Vol. 137, pg 11 (1940).
- 110.- SU-IL PYUN - "Mechanism of stress corrosion cracking of mild steel in nitrate solution", *Brit. Corr. J.*, Vol.19, nº 4, pg 187 (1984).

- 111.- HOAR, T. P. and HINES J. G. - "The stress corrosion cracking of austenitic stainless steel. Part I-Mechanism of the process in hot magnesium-chloride solutions", J. Iron St. Inst., 182, pg 124 (1956).
- 112.- VERMILYEA, D. A. - "In stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron-base alloys", (eds. R.W. Staehle, J.E. Jochmann, R.R. McRight and J.R. Slater), NACE, Houston, pg 208 (1977).
- 113.- PUGH, E. N. - "Stress Corrosion Cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys", NACE Conference, Unieux- Firminy, France, pg 37 (1973).
- 114.- SCULLY, J. C. - "Kinetic features of stress-corrosion cracking", Corr. Scie., Vol. 7, pg 197 (1967).
- 115.- STAEHLE, R. W. - "The theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", (ed. J. C. Scully) NATO Scientific Affairs Division, Brusela, pg 223 (1971).
- 116.- PUGH, E. N. - "The theory of stress corrosion cracking in Alloys", (ed. J. C. Scully), NATO Scientific Affairs Division, Bruselas, pg 418 (1971).
- 117.- EDELEANU, C. - "Physical Metalurgy of Stress-Corrosion fracture", "Interscience, New York, pg 79 (1959).
- 118.- FORTY, A. J. - "Physical Metalurgy of Stress Corrosion fracture", (Ed. Rhodin) Interscience, New York, pg 99 (1959).
- 119.- BURSLE, A. J. and PUGH, E. N. - "On the mechanism of transgranular stress-corrosion cracking", International Conference, Org. by the Metals Society, University of Surrey, pg 471, Abril (1977).
- 120.- PICKERING, H. W. and SWANN, P. R. -"Electron metallography of chemical attack upon some alloys susceptible to stress corrosion cracking", Corrosion NACE, Vol. 19, n° 11, pg 373 (1963).
- 121.- SIERADZKI, K. and NEWMAN, R. C. - "Stress corrosion cracking", J. of Phys. and Chem. of solids, Vol. 48, n° 11, pg 1101 (1987).
- 122.- UHLIG, H. H. - "Physical Metallurgy of Stress Corrosion fracture", (Ed. Rhodin) Interscience, New York, pg 1 (1959).
- 123.- HIXSON, D. and UHLIG, H. H. - "Stress corrosion cracking of mild steel in ammonium carbonate solution", Corrosion NACE, Vol. 32, n° 2, pg 55 (1976).

- 124.- LYNCH, S. P. - "Atomistics of fracture", (Ed. by R. M. Latanision and J. R. Pickens), Plenum Press, New York, pg 955 (1983).
- 125.- NEWMAN, R. C. and SIERADZKI, K. - "Chemestry and physics of fracture", (ed. R.M. Latanision and R.H. Jones), pg 597 (1987).
- 126.- RICE, J. R. and THOMSON, R. - "Ductile versus brittle behaviour of crystals", Phil. Magaz., Vol. 29, pg 73 enero (1974).
- 127.- LATANISION, R. M. - "Atomistics of Fracture", (ed. by R. M. Latanision and J. R. Pickens), Plenum Press, New York, pg 3 (1983).
- 128.- LYNCH, S. P. - "Hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in nickel single crystals", Scripta Metallurgica, Vol. 13, pg 1051 (1979).
- 129.- GALVELE, J. R. - "Surface mobility mechanism of stress corrosion cracking", International Conference: Advances in Corrosion and Protection, Manchester, U.K., Julio (1992).
- 130.- GALVELE, J. R. - "A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility", Corr. Scie., Vol. 27, n° 1, pg 1 (1987).
- 131.- DUFFO, G. S. and GALVELE, J. R. - "The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd alloy in Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and NaOH solutions", Corr. Scie., (1992)
- 132.- BIANCHI, G. L. and GALVELE, J. R. - "Enbrittlement of copper by the surface mobility mechanism", Corr. Scie., Vol. 27, n° 6, pg 631 (1987).
- 133.- ATEYA, B. G. and PICKERING, H. W. - "On the nature of electrochemical reaction at a crack tip during hydrogen charging of a metal", J. Electroch. Soc., Vol. 122, n° 8, pg 1018 (1975).
- 134.- BERNSTEIN, I. M. and THOMPSON, A. W. - "An evaluation of hydrogen embrittlement mechanisms", International Conference org. by the metals society, Univ. Surrey, pg 412, April (1977).
- 135.- LOOTHAN, R. - "Corrosion Mechanism", (Vol. 28), Chemical industries, Ed. by F. Mansfeld, pg 329 (1987).
- 136.- ZAPFFE, C. A. and SIMS, C. E. - Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Vol. 145, pg 225 (1941).

- 137.- VENKATASUBRAMANIAN, T. V. and BAKER, T. J. - "Role of MnS inclusions in hydrogen assisted cracking of steel exposed to H₂S saturated salt solution", Met. Scie., Vol. 18, pg 241 (1984).
- 138.- TROIANO, A. R. - Trans. A. S. M., Vol. 52, pg 54 (1960).
- 139.- PETCH, N. J. - "The lowering of fracture stress due to surface adsorption", Phil. Magaz., serie 8, pg 331 (1956).
- 140.- LYNCH, S. P. and RYAN, N. E. - "L'Hydrogene dans les Metaux", Proc. of conference held at Paris, (Ed. P. Bastein) Editions Science et Industrie , paper 3012, Paris (1971).
- 141.- MAGDOWSKI, R.M. AND SPEIDEL, M.O. -"Clean steels for steam turbine rotors -their stress-corrosion cracking resistance", Metal Trans., Vol 19A, n° 6, pg 1583 (1988).
- 142.- NÜRNBERGER, U. - "Special corrosion problems in post-tensioned structures", Proceedings of third International Workshop on bridge Rehabilitation, Darmstad, pg 753 (1992).
- 143.- ISECKE, B. - "Failure analysis of the collapse of the Berlin Congress Hall", Corrosion of reinforcement in concrete construction (Ed. A. P. Crane), Chapter 5, pg 79 (1983).
- 144.- CLIMENT, J. -"Fallos producidos por corrosión fisurante bajo tensión en tuberías pretensadas", Rev. Corrosión y Protección, Vol.8, n° 3, pg 3 (1977).
- 145.- ELICES, M. y CLIMENT, J. - "Stress corrosion failures of prestressed concrete pipes", 2nd International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, FIP 2, pg 1 (1974).
- 146.- SCHUPACK, M. and SUAREZ, M. G. - "Corrosion embrittlement failures of prestressing systems in the United States", FIP 3rd International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid (1981).
- 147.- REHM, G.; NÜRNBERGER U. and FREY, R. - "Transferability of results of SCC-behaviour under practical conditions", FIP, 3rd International Symposium on Stress Corrosion of prestressing steel, Madrid (1981).
- 148.- GALLIGO, J. M. - Curso de Aceros para la Obra Pública y la Construcción, Organizado CEDEX, Madrid Feb. (1988).

- 149.- CLIMENT, J. - "Observaciones a los ensayos acelerados empleados para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (C.F.B.T.)", Hormigón y Acero, nº 124, pg 27 (1977) y nº 126, pg 23 (1978).
- 150.- SANCHEZ, S. y ELICES, M. - "Influencias de las tensiones residuales superficiales sobre la fragilización por hidrógeno en aceros eutectoides trefilados", Rev. Iber. de Corr. y Prot., Vol. XVII, nº 1, pg 35 (1986).
- 151.- ELICES, M. - "Durability of prestressing steel: A report of the third symposium on the stress corrosion cracking", Proceedings FIP, Estocolmo, pg 74, Jun (1982)
- 152.- PEPENAR, J. and TEODORESCU, D. - Metalurgia, Vol. 30, pg 155 (1978).
- 153.- GILCHRIST, J. D. - "Stress Corrosion of Prestressing Steel", Research and Information Assoc., 6 Storey's Gate London SW1 P₃ AU (1975).
- 154.- BÖHNI, H. - "Die wasserstoffversprödung bei spannstählen", Werkst. und Korros., Vol. 26, nº 3, pg 199 (1975).
- 155.- RIECHE VON, G. - "Ensayos de modelos para la corrosión bajo carga estática de aceros duros de alta resistencia en hormigón no carbonatado", Werkst. und Korr., Vol. 26, pg 19 (1975).
- 156.- MC. GUINN, K. F. and ELICES, M. - "Sorting tests for stress corrosion resistance of cold drawn prestressing tendon", Brit. Corr. J., Vol. 16, nº 3, pg 132 (1981).
- 157.- MC. GUINN, K. F. and GRIFFITHS, J. R. - "Rational test for stress corrosion cracking resistance of cold drawn prestressing tendon", Brit. Corr. J., Vol. 12 nº 3, pg 152 (1977).
- 158.- ANDRADE, C and GONZALEZ, J. A. - "Potentiodynamic polarization curves and potentiostatic tests at constant stress of steel wires embedded in hardened mortar", FIP 3rd International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid (1981).
- 159.- MC. GUINN, K. F. and ELICES, M. - "Stress corrosion resistance of transverse precracked prestressing tendon in tension", Brit. Corr. J., Vol. 16, nº 4, pg 187 (1981).

- 160.- ELICES, M. y CLIMENT, J. - "Un ensayo con agua destilada para determinar la susceptibilidad de los aceros, a la corrosión fisurante bajo tensión", Rev. Mat. de Const., Ultimos avances, nº 150-151, pg 203 (1973).
- 161.- CLIMENT, J. - "Contribución al estudio de la corrosión fisurante bajo tensión de aceros al carbono de alta resistencia", Tesis Doctoral, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid (1979).
- 162.- FIP - "Stress Corrosion Cracking Resistance Test for Prestressing Tendons". Technical report nº 5 (1978).
- 163.- ALONSO, C.; ANDRADE, C.; PROCTER, R. P. M. y SAENZ DE SANTAMARIA, M. - "Susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero pretensado en disoluciones de NaHCO_3 ", Hormigón y Acero, nº 166, pg 121 (1988).
- 164.- EICKEMEYER, J. - "Stress corrosion cracking of a high strength steel in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions caused by Cl^- and SO_4^{2-} additions", Corr. Scie., Vol. 18, pg 397 (1978).
- 165.- LANCHA, A. M. y ELICES, M. - "Fisuración debida a la fragilización por hidrógeno en aceros eutectoides a $\text{pH} = 12,5$ ", Rev. Iber. Corr. y Prot., Vol. XVII, nº 1, pg 23 (1986).
- 166.- PARKINS, R. N.; ELICES, M.; SANCHEZ-GALVEZ, V. and CABALLERO, L. - "Environment sensitive cracking of pre-stressing steels", Corr. Scie., Vol. 22, nº 5, pg 379 (1982).
- 167.- GOUDA, V. K. and ABDUL AZIM, A. A. - "The effect of stress on the corrosion behaviour of mild steel in alkaline solutions", Corr. Scie., Vol. 20, nº 9, pg 215 (1980).
- 168.- RHEM, G. - "Relationship between results of stress corrosion tests and practical circumstances with regard to the sensitivity of prestressing steels", FIP 4th International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Estocolmo, Jun. (1982).
- 169.- CHERRY, B. W. and PRICE, S. M. - "Pitting, crevice and stress corrosion cracking studies of cold drawn eutectoid steels", Corr. Scie., Vol. 20, pg 1163 (1980).
- 170.- TANAKA, Y.; YAMAOKA, Y. and KURAUCHI, M. - "Effects of tensile strength on the stress corrosion behaviour of steel wires in NH_4SCN y NH_4NO_3 aqueous solutions", FIP, 3rd International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid (1981).

- 171.- ALONSO, C. and ANDRADE, C. - "The electrochemical behaviour of steel reinforcements in Na_2CO_3 and NaHCO_3 solutions in relation to stress corrosion cracking ", *Corr. Scie.*, Vol. 29, nº 9, pg 1129 (1989).
- 172.- GILCHRIST, J. D. and NARAYAN, R. - "Environmental cracking of eutectoid steel", *Corr. Scie.*, Vol. 11, pg 281 (1971).
- 173.- WENDLER-KALSCH, E. - "The effects of film formation and mechanical factors on the initiation of stress corrosion cracking of unalloyed steels in carbonate solutions", *Werkst. und Korros.*, Vol. 31, pg 534 (1980).
- 174.- SUTCLIFFE, J. M.; FESSLER, R. R.; BOYD, W. K. and PARKINS, R. N. - "Stress corrosion cracking of carbon steel in carbonate solution", *Corrosion NACE*, Vol. 28, nº 8, pg 313 (1972).
- 175.- GALVELE, J.R. - "Electrochemical aspects of stress corrosion cracking", *Comisión Nacional Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina*, (1993).
- 176.- PARKINS, R. N.; O'DELL, C. S. and FESSLER, R. R. - "Factors affecting the potential of galvanostatically polarised pipeline steel in relation to SCC in CO_3^{2-} - HCO_3^- solutions", *Corr. Scie.*, Vol. 24, nº 4, pg 343 (1984).
- 177.- LUNARSKA, E. - "Possibility of Hydrogen degradation of underground constructions subjected to the cathodic protection", *U. K. Corrosion 88*, Brighton, October (1988).
- 178.- GILCHRIST, J. D. and BAILEY, D. - "Laboratory simulation of failures in cold drawn prestressing steels", *FIP, 3rd International Symposium on Stress Corrosion of prestressing steel*, Madrid, Sept. (1981).
- 179.- KAESCHE, H. and STOLL, F. - "Passivity and stress corrosion cracking of prestressing steel in concrete at pH-values between 7 to 12.6", *Proc. 8th Interna. Congress of Metallic Corrosion*, Vol. 1 1981.
- 180.- SCULLY, J. C. - "Fundamentos de la Corrosión", (Edit. Alhambra) , pg 132 (1968).
- 181.- TREADAWAY, K. W. J. and RUSSELL, A. D. - "Inhibition of the corrosion of steel in concrete", *Highway and Public works*, pg 36 (1968).
- 182.- BRIESMANN, D. - "Korrosions-inhibitoren für den stahl in beton", *Zement-kalk-gips*, nº 2, pg 88 (1973).

- 183.- AMICARELLI, V. and CARAMAZZA, R. - "Empleo de los inhibidores de corrosión en la protección de armaduras del hormigón", L'Industria Italiana del Cemento, pg 67 (1968).
- 184.- ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - "The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack of reinforcing steel in alkaline aqueous environments", Mat. Perform., pg 45, Nov. (1979).
- 185.- ELICES, M. - "Problemas de corrosión bajo tensión en el hormigón pretensado", Rev. Iberoamericana Corrosión y Protección, pg 21, (1983).
- 186.- REHM, G. and RAUEN, A. - "Electrochemical studies on corrosion inhibition of steel in concrete", Colloque RILEM "Durabilité", Prague (1969).
- 187.- ANDRADE, C.; ALONSO, C. y GONZALEZ, J. A. - "Ensayos de laboratorio sobre el efecto inhibidor de los NO_2^- sobre la corrosión de las armaduras", Rev. Mat. de Construcción, Vol. 34, nº 191, pg 41, Jul-Ag-Sept. (1984).
- 188.- ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - Special Chemical publ., nº 629, pg 89 (1979).
- 189.- LUNDQUIST, J. T.; ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - "Calcium nitrite as an inhibitor of rebar corrosion in chloride containing concrete", Mat. Perform., pg 36, March (1979).
- 190.- INOZENTSEV, G. P. and RATINOV, V. B. - "Acelerantes del fraguado de hormigones", Beton i Zelezobeton, Vol. 17, nº 4, pg 23 (1971).
- 191.- RATINOV, V. B. - Beton i Zelezobeton, Vol. 18, nº 7, pg 22 (1972).
- 192.- ROSENBERG, A. M. and EASON, W. E. - Research Division (1980).
- 193.- ALONSO, C. y ANDRADE, C. - "Efecto inhibidor del NO_2Na en la corrosión de armaduras provocada por amasado de mortero con agua de mar", Rev. Iber. de Corr. y Prot., Vol XIV, Número extraordinario, pg 141 (1983).
- 194.- ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GONZALEZ, J. A. and RODRIGUEZ, J. - "Approximate calculation of service life of corroding structures using polarization resistance measurements", Corrosion 90-NACE, nº 319, Las Vegas, Nevada (1990).

- 195.- COLLEPARDI, M.; FRATESI, R.; MORICONI, G.; COPPOLA, L. and CORRADETTI, C. "Admixtures for concrete improvement of properties", Ed. Chapman and Hall, Edt. E. Vázquez, pg. 279 (1990).
- 196.- PARKINS, R. N., "Inhibitors and environment sensitive fracture", (Cavallaro Medal Lecture 1985, Ferrara, Italia, 1985), Brit. Corr. J., Vol 21, nº 1, pg 1, (1986).
- 197.- JABERI, J. -"Effects of anodic inhibitors on stress corrosion cracking of a high strength steel in aqueous environments", Brit. Corr. J., Vol 20, nº 3, pg 133 (1985).
- 198.- PARKINS, R. N. - "Approaches to preventing stress corrosion cracking", Proceedings 1st Pan-American corrosion and protection congress, NACE, Vol 1, pg 69, Mar del Plata (Argentina) (1992).
- 199.- KAESCHE, H. - "Testing corrosion danger of steel reinforcement due to admixtures in concrete", Zement-Kalk-Gips, vol. 12, nº 7, pg 289 (1959).
- 200.- BAÜMELL, A. - "The effect of additives on the corrosion behaviour of steel in concrete", Zement-Kalk-Gips, Vol. 12, nº 7, pg 294 (1959).
- 201.- BAÜMELL, A. y ENGELL, H. - "Korrosion von stahlin beton", Archiv. Für Eisenhüttenwesen, Vol. 30, nº 7, pg 417 (1959).
- 202.- ASHAN, N. and PALM, S. - "Electrochemical testing of the effects of admixtures on corrosion reinforcements", The State Institute for Technical Research, pg 29 (1968).
- 203.- CHEVALIER, J. L. and PEGUIN, P - "Etude de la corrosion de métaux et alliages dans un milieu de type béton pollué par des ions chlore", Cahiers du Centre Scient. et Tech. du Bat., nº 113, Oct. (1970).
- 204.- OLDEN, J. and POLSTER, H. - "Einfluß der Veränderung der Vorspannung in Bewehrungsstählen auf ihre Spröbruchneigung", Bauplanung-Bautechnik, Vol. 28, nº 3, pg 138 (1974).
- 205.- HLADKY, K. and DAWSON, J. L. -"The measurement of localized corrosion using electrochemical noise", Corr. Scie., Vol. 21, nº 4, pg 317 (1981).
- 206.- HLADKY, K. and DAWSON, J. L. - "The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise", Corr. Scie., Vol. 22, nº 3, pg 231 (1982).

- 207.- GILL, J. S.; CALLOW, L. M. and SCANTLEBURY, J.D.-
"Corrosion measurements derived from small
perturbation non-linearity -Part 1: Harmonic
analysis", Corrosion NACE, Vol. 39, nº 2, pg 61
(1983).
- 208.- SATO, Y. ; KANNO, K. and SUZUKI, S. -"An application
of coulostatic method for rapid evaluation of metal
corrosion rate in solution", Proc. of 7th International
Congress of Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, pg
1945 (1978).
- 209.- BERTHIER, R. - L'ITBTP, nº 255-56, pg 496, Marzo-Abril
(1969).
- 210.- STERN, M. and GEARY, A.L. -"Electrochemical
polarization I. A theoretical analysis of the shape of
polarization curves", J. Electroch. Soc., Vol. 104, nº
1, pg 56 (1957).
- 211.- WAGNER, C. and TRAUD, W. - "Concerning the evaluation
of corrosion reactions by superposition of
electrochemical partial reactions and concerning the
potential formation on mixed electrodes", Z.
Elektroch., Vol. 44, pg 52 (1938).
- 212.- STERN, M. - "A method for determining corrosion rates
from linear polarization data", Corrosion NACE, pg 440
(1958).
- 213.- STERN, M. and WEISERT, D. - "Experimental observations
on the relation between polarization resistance and
corrosion rate", Proc. An. Scie. Test Mat., Vol. 59,
pg 1280 (1958).
- 214.- MANSFELD, M. - "Simultaneous determination of
instantaneous corrosion rates and tafel slopes from
polarization resistance measurements", J. Electroch.
Soc., vol. 120, pg 515 (1973).
- 215.- JONES, D. A. and GREENE, N. D. -"Electrochemical
measurement of low corrosion rate", Corrosion NACE,
Vol. 22, nº 7, pg 198 (1966).
- 216.- MARSH, G. A. - Proc. of 2nd International Congress
of Metallic Corrosion, New York (1963).
- 217.- PRAZAK, M. - "The polarization resistance method for
corrosion testing", Werkst. und Korros., Vol. 25, nº
2, pg 104 (1974).
- 218.- BANDY, R. - "The simultaneous determination of tafel
constants and corrosion rate - A new method", Corr.
Scie., Vol. 20, nº 8-9, pg 1017 (1980).

- 219.- CALLOW, L. M.; RICHARDSON, J. A. and DAWSON, J. L. - "Corrosion monitoring using polarization resistance measurements", Brit. Corr. J., Vol. 11, nº 3, pg 123 (1976).
- 220.- ANDRADE, C. - "Nueva técnica electroquímica de medida de la velocidad de corrosión de armaduras en hormigones armados y pretensados. Empleo de aditivos inhibidores como método de protección", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, Junio 1973.
- 221.- ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A. - "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements", Werkst. und Korros., Vol. 29, pg 515 (1978).
- 222.- LUNDQUIST, J.; ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - NACE meeting, San Francisco (1977).
- 223.- LOCKE, C. E. and SIMAN, S. - "Electrochemistry of reinforcing steel in salt-contaminated concrete", in: Corrosion of reinforcing steel in concrete (eds. D.E. Tonini and J.M. Gaidis), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, ASTM-STP 713, pg 3 (1980).
- 224.- ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A. - "Cinética de corrosión de armaduras embebidas en mortero completamente sumergido en una disolución de cloruro sodico", 5ª Asamblea del CENIM, Sept. (1981).
- 225.- GONZALEZ, J. A.; JAUREGUI, G.; VAZQUEZ, A. J. y ANDRADE, C. - "Effect of coating structure on corrosion kinetics of galvanized reinforcement in concrete", Materiaux et Constructions, Vol. 17, nº 102, pg 409 (1984).
- 226.- GONZALEZ, J. A.; MOLINA, A.; ESCUDERO, M. L. and ANDRADE, C. - "Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rate - II. Other electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete", Corr. Scie., Vol. 25, nº 10, pg 917 (1985).
- 227.- FELIU, S.; GONZALEZ, J. A.; ANDRADE, C.; ESCUDERO, M. L. y MACIAS, A. - "Posibilidades de estimar la velocidad instantanea de corrosión en estructuras de hormigón armado. Caso de un tablero", Colloquia 88, Vol. de Durabilidad y patología de las estructuras (Madrid), pg 5, Mayo (1988).

- 228.- FELIU, S.; GONZALEZ, J. A.; ANDRADE, C. y FELIU, V. - "On site determination of the polarization resistance in a reinforced concrete beam", Corrosion 87-NACE, paper nº 145 ,Marzo (1987).
- 229.- HEITZ, E.; LITZKENDORF, M.; MEYSENBURG, C. M. V. and RAHMEL, A. - Dechema kursus, korrosion und korrosionsschutz, Frankfurt, pg 324 (1970).
- 230.- WAGNER, C. - International Colloquium on Passivity, Darmstadt, Alemania, Sept. (1957).
- 231.- BAROUX, B. - "The kinetics of pit generation on stainless steels", Corr. Scie., Vol. 28, nº 10, pg 969 (1988).
- 232.- CIHAL, V.; DESESTRET, A.; FROMENT, M. y WAGNER, G. H. - "Sur le comportement anodique des aciers inoxydables stabilisés au titane ", Corrosion T.P.F., 18, 1 (1970).
- 233.- POURBAIX, M. y VAN DER VELDEN - Rapport Technique de CEBELCOR, nº 89 (1961).
- 234.- HOLROYD, N. J. H. and PARKINS, R. N. - "The predictability of stress corrosion cracking susceptibility of steels in acetate solutions from potentiodynamic polarization curves", Corr. Scie., Vol. 20, pg 207 (1980).
- 235.- POURBAIX, M. - Rapport Technique de CEBELCOR, nº 205 (1972).
- 236.- ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A. - "Técnicas electroquímicas cuali y cuantitativas para medir los efectos de las adiciones sobre la corrosión de las armaduras", Rev. Mat. de Const., nº 182, pg 69 (1981).
- 237.- BRENNERT, S. - Journal Iron Steel Inst., Vol. 135, pg 101 (1935).
- 238.- BRENNERT, S. - Metal Progress, Vol. 31, pg 641 (1937).
- 239.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. and JANIK-CZACHOR, M. - "The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion", Corr. Scie., Vol. 11, pg 901 (1971).
- 240.- PARKINS, R. N.; MAZZA, F.; ROYUELA, J. J. y SCULLY, J. C. - "Métodos de ensayo de la corrosión bajo tensión", Rev. Metal. CENIM, Vol. 8, nº 2, pg 117 (1972).

- 241.- PARKINS, R. N. and HUMPHRIES, M. J. - "Stress corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containing various additional substances", *Corr. Scie.*, Vol. 7, nº 4, pg 47 (1967).
- 242.- GALVELE, J. R. - Parkins Symposium on fundamental aspects of Stress corrosion cracking, TMS/ASM-MSD, Cincinnati (1991).
- 243.- PARKINS, R. N.; GRAIG, I. H. and CONGLETON, J. - "Current and potential measurements along simulated cracks", *Corr. Scie.*, Vol. 24, pg 709 (1984).
- 244.- ZAKROCZMSKI, T. and PARKINS, R. N., - "A comparison of potentiodynamic, current decay and straining electrode experiments in assessing the stress corrosion cracking susceptibilities of low alloy ferritic steels", *Corr. Scie.*, Vol 20, pg 723 (1980).
- 245.- CARRANZA, R. M. and GALVELE, J. R. - "Repassivation kinetics in stress corrosion cracking -II. -Brass in non-ammoniacal solutions", *Corr. Scie.*, Vol. 28, nº 9, pg 851 (1988).
- 246.- FORD, F. P. - "Final contract report on EPRI contract RP 1332-1: Mechanism of Environmental cracking in systems peculiar to power generation industry", EPRI report NP-2589, General Electric Co., N.Y., (1982).
- 247.- PARKINS, R. N. - "Predictive approaches to stress corrosion cracking failure", *Corr. Scie.*, Vol. 20, pg 147 (1980).
- 248.- HOAR, T. P. and WEST, J. M. - "Mechano-chemical dissolution", *Nature*, Vol. 181, pg 835, March (1958).
- 249.- HOAR, T. P. and GALVELE, J. R. - "Anodic behaviour of mild steel during yielding in nitrate solutions", *Corr. Scie.*, Vol. 10, nº 4, pg 211 (1970).
- 250.- GALVELE, J. R.; DE WEXLER, S. B. and GARDIAZABAL, I. - "Film rupture mechanism for stress corrosion cracking of AISI 304 in HCl solutions" *Corrosion NACE*, Vol. 31, pg 352 (1975).
- 251.- GALVELE, J. R. - "Predictive capabilities of the constant-potential, intermediate strain rate technique in stress corrosion cracking", *Predictive Capabilities in Environmentally Assisted Cracking*, (Ed. R. Rungta), pg 273, The American Society of Mechanical Engineers, New York (1985).
- 252.- ELICES, M. - *Curso de Mecánica de la Fractura*. ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 1985.

- 253.- CARTER, C. S. - "Observations on the stress corrosion crack propagation characteristics of high strength steels", Corrosion NACE, Vol. 27, nº 11, pg 471 (1971).
- 254.- BEEVERS, C. J. (Ed.) - "The measurement of crack length and shape during fracture and fatigue". Engineering Materials Advisory Services, Ltd. Warley, U. K., 1980.
- 255.- CABALLERO, L. y ELICES, M. - "Un método para la medida de la cinética de las fisuras de corrosión bajo tensión en ensayos a velocidad de deformación constante", Rev. Iber. de Corr. y Prot., Vol. XVII, nº 1, pg 43 (1986).
- 256.- DEL CAMPO, M.; CLIMENT, J.; ELICES, M. y SANCHEZ-GALVEZ, V. - "Contribución española al ensayo FIP de corrosión bajo tensión", Hormigón y Acero, nº 130-131-132, pg 245 (1979).
- 257.- NORMA ESPAÑOLA, UNE 36-095-85
- 258.- RANGEL, C. M.; FONSECA, I. T. and LEITAO, R. A. - "Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions", Electrochemical Acta, Vol 31, nº 12, pg 1659 (1986).
- 259.- HAUS-JUERGEN, E., "Hydrogen embrittlement of high-strength steel by atmospheric corrosion", proceedings 8th Int. Cong. on Metallic Corrosion, plenary papers, (1981).
- 260.- THOMAS, J. G. N. and DAVIES, J. D. - "Influence of hydrogen carbonate and chloride ions on the stability of oxide films on mild steel in near-neutral solutions", Brit. Corr. J., Vol 12, nº 2, pg 108 (1977).
- 261.- SCULLY, J. C. and MORAN, P. J. - "Influence of strain on the environmental hydrogen-assisted cracking of a high-strength steel in sodium chloride solution", Corrosion NACE, Vol 44, pg 176 (1988).
- 262.- ROYUELA A. J. J., "Corrosión Bajo Tensión a velocidad de deformación lenta" VIII Congreso Nacional de Química -Ciencia y Tecnología de los materiales metálicos-, Org. ANQUE, Madrid, Marzo 1989.
- 263.- ISECKE, B. - "Long term behaviour of materials in a prestressed concrete bridge", Corrosion of reinforcement in concrete (Ed. by C. L. Page, K. W. J. Treadaway and P. B. Bamforth), pg 142, New York (1990).

- 264.- HERBSLEB, G. ; PFEIFFER, B. and PÖPPERLING, R., - "Evaluation of potential ranges for susceptibility to SCC by electrochemical measurements, constant strain rate and constant load stress corrosion cracking experiments", *Werkst. und Korros.*, Vol 30, pg 1 (1979).
- 265.- CHRISTMAN, T. K. - "Relationships between pitting, stress, and stress corrosion cracking of line pipe steels", *Corrosion NACE*, Vol 46, nº 6, pg 450 (1990).
- 266.- CIESLAK, W. R. - "The role of crevice corrosion in the stress corrosion cracking of Fe-29Ni-17Co", *Corrosion NACE*, Vol 44, nº 8, pg 517 (1988).
- 267.- GOÑI, S. and ANDRADE, C. -"Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chloride", *Cemen. and Concre. Research*, Vol. 20, Nº 14, pg 525, Julio (1990).
- 268.- HACHANI, L.; CARPIO, J.; FIAUD, C.; RAHARINAIVO, A. and TRIKI, E. -"Steel corrosion in concretes deteriorated by chloride and sulphates: Electrochemical study using impedance spectrometry and stepping down the current method", *Cemen. and Concre. Research*, Vol 22, pg 56 (1992)
- 269.- ALONSO, C; PROCTER, R.P.M.; ANDRADE, C. and SAENZ DE SANTA MARIA, M., "Susceptibility to stress corrosion cracking of a prestressing steel in NaHCO₃ solution", *Corr. Scie.*, Vol 34, nº 6, pg 961 (1993).
- 270.- NUNES, J.; CARR, F.L. and LARSON, F.R., "Macrofractographic Techniques, in *Techniques of Metals Research*", Vol 2 (I), (Ed. by Willey, New York), pg 379 (1968).
- 271.- GALVELE, J.R., "Nuevas tendencias: Corrosión y protección metálicas. Pasividad", Vol 1, (Ed. por S. FELIU y C. ANDRADE) pg 62 (1991).
- 272.- WALTER, L. G., "Influencia de la temperatura y el grado de humectación de los poros en la durabilidad de las estructuras de hormigón armado", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- 273.- LANCHÁ, A. M. -"Influencia del trefilado en la corrosión bajo tensión de aceros eutectoides", Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1987).
- 274.- WILDE, B. E. -"Mechanism of cracking of high strength martensitic stainless steels in sodium chloride solutions", *Corrosion NACE*, Vol 27, nº 8, pg 326 (1971).

- 275.- ORIANI, R. A., "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen embrittlement of iron base alloys" (Ed. by R.W. STAEHLE et. al.) Houston, Texas, NACE, pg 351 (1977).
- 276.- BECK, R.; KAUSS, R. and OBERST, M. - "Transpassive dissolution of iron to ferrate (VI) in concentrated alkalis hydroxide solutions", Electroche. Acta, Vol 30, n^o 2, pg 173 (1985).
- 277.- ARVIA, A. J.; VALENTINI, C. R.; MOINA, C. A. and VILCHE, J. R. - "The electrochemical behaviour of iron in stagnant and stirred potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 0 - 75 °C temperature range", Corr. Scien., Vol 25, pg 985 (1985).
- 278.- BURSTEIN, G. T. and DAVIES. D. H. - "The electrochemical behaviour of scratched iron surface in aqueous solutions", J. Electroche. Soc., Vol 128, n^o 1, pg 33 (1981).
- 279.- WIECKOWSKI; A. and GHALI. E. - "The behaviour of iron electrode in CO₂⁻ saturated neutral electrolyte -I. Electrochemical study", Electroche. Acta, Vol 28, n^o 11, pg 1619 (1983).
- 280.- TORIBIO, J.; LANCHI, A. y ELICES, M. - "Influencia del límite elástico en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de aceros de pretensado", Rev. Hormigón y Acero, n^o 176, pg 123, 3^{er} trimestre (1990).
- 281.- GRAY, H. R. and TROIANO, A. R. - "How hydrogen affects maraging steel", Metal Progress, Vol 85, n^o 4, pg 75 (1964).
- 282.- ISECKE, B. - "Hydrogen assisted cracking of prestressing steel", International Symposium: Corrosion and Protection of steel in concrete, Buenos Aires (INTI, BAM, GTZ), (1990).