

Técnicas para el estudio de la corrosión de armaduras en el hormigón armado y pretensado

M. C. ANDRADE, Lcda. en Ciencias Químicas

J. C. GONZALEZ, Lcdo. en Ciencias Químicas

1. INTRODUCCION

La velocidad de reacción es la variación (aumento o disminución) de la concentración de una cierta sustancia, con el tiempo. La medida de la velocidad de una reacción, cuando la naturaleza de ésta desde el punto de vista de su aplicación industrial es importante, se considera un factor fundamental.

En las construcciones de hormigón el conocimiento de su durabilidad (velocidad de posibles reacciones destructivas) es de capital importancia. El hormigón no es eterno, y los accidentes que se han producido, sobre todo en construcciones de hormigón pretensado, han hecho, desde hace años, volcar en este tema de la durabilidad mucha labor investigadora.

La corrosión del acero embebido en el hormigón es una de las causas del deterioro de las construcciones civiles, y por lo tanto conocer la velocidad de esta corrosión es una de las metas a la que se dirige la atención de muchos investigadores.

Hay dos grupos de técnicas que permiten llegar a evaluar la corrosión del acero en el hormigón armado y pretensado: las técnicas de tipo gravimétrico y las técnicas de tipo electro-químico.

2. TECNICAS GRAVIMETRICAS

La técnica tradicionalmente usada para evaluar velocidades de corrosión de metales y aleaciones es la determinación de la pérdida de peso sufrida por el material, en un período determinado de tiempo.

Esta técnica es pues, la que se ha aplicado comúnmente a las armaduras del hormigón (además del simple examen visual) (1) (2) y presenta las siguientes características:

- I) Como las armaduras están embebidas y no se ven al exterior, para cada medida es necesario romper la probeta. En consecuencia se necesita gran número de probetas si se quiere conocer la evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo. El trabajo se multiplica si se hacen series de probetas idénticas con el fin de poder aplicar un criterio estadístico, ya que una sola probeta, dado el carácter errático que presenta la medida de la corrosión en el hormigón, no es representativa.

- II) Se evalúan velocidades de corrosión media en el intervalo de tiempo considerado; es imposible medir velocidades instantáneas de corrosión.
- III) Cuando las pérdidas de peso son pequeñas (del orden de mg), el error cometido por el operario puede ser mayor que la propia diferencia de peso.

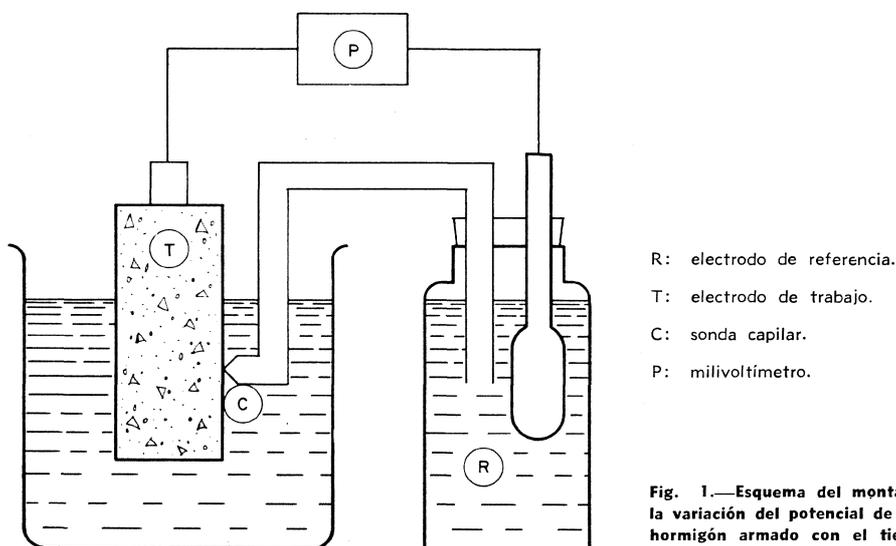
Como se puede apreciar, la aplicación de esta técnica es un problema que exige mucho tiempo y el manejo de numerosas probetas, sin que por otro lado los resultados sean suficientemente satisfactorios.

3. TECNICAS ELECTROQUIMICAS APLICABLES A LA DETERMINACION DE VELOCIDADES DE CORROSION

Las técnicas electroquímicas han venido a aportar una gran reducción del volumen de trabajo, en su aplicación a las armaduras en el hormigón.

3.1. Medida de los potenciales de corrosión

Cronológicamente hablando, la primera técnica de este tipo que se utilizó (3) fue la medida de potenciales de electrodo a lo largo del tiempo. Se embebe un redondo de acero en un bloque de hormigón, se introduce la probeta así formada en un electrólito, que normalmente suele ser solución saturada de hidróxido cálcico (sustancia que confiere al hormigón su elevada basicidad), y se mide su potencial frente a un electrodo de referencia impolarizable (el más usado es el electrodo de calomelanos saturado, E.C.S., con un potencial de + 0,241 V frente al electrodo de hidrógeno) (4). El esquema puede verse en la figura 1. La probeta también puede consistir simplemente en un redondo de acero sumergido en el electrólito de hidróxido cálcico o en una suspensión de cemento (5).



- R: electrodo de referencia.
- T: electrodo de trabajo.
- C: sonda capilar.
- P: milivoltímetro.

Fig. 1.—Esquema del montaje apropiado para seguir la variación del potencial de corrosión de probetas de hormigón armado con el tiempo.

Se consideraba que el acero no se corroía cuando sus potenciales permanecían a lo largo del tiempo en la zona de “potenciales pasivos o nobles”, y se consideraba que se estaba corroyendo, es decir que estaba en actividad, cuando se encontraba en la zona de “potenciales activos”.

En el Departamento de Química del I.E.T.c.c., con cuya eficaz colaboración se ha contado para la realización de este trabajo, se llevaron a cabo numerosos ensayos aplicando esta técnica a 7 cementos diferentes, con 3 aditivos y 2 diámetros del acero*. Se comprobó, que los potenciales del acero variaban a lo largo del tiempo caprichosamente, sin ninguna tendencia determinada y que no concordaban la intensidad de la corrosión con la situación más o menos noble del potencial del acero como puede verse en la figura 2, donde se comparan un portland P-350, al que no se le ha añadido ningún aditivo y cuyo acero se conservó libre de corrosión con un portland de alto horno PHA con formiato cálcico como aditivo acelerante del fraguado, en el que se produjo corrosión por picaduras, como se pudo apreciar al romper la probeta. Los potenciales eran similares (incluso menos activos los del PHA) y, sin embargo, el comportamiento real de ambas probetas fue completamente diferente.

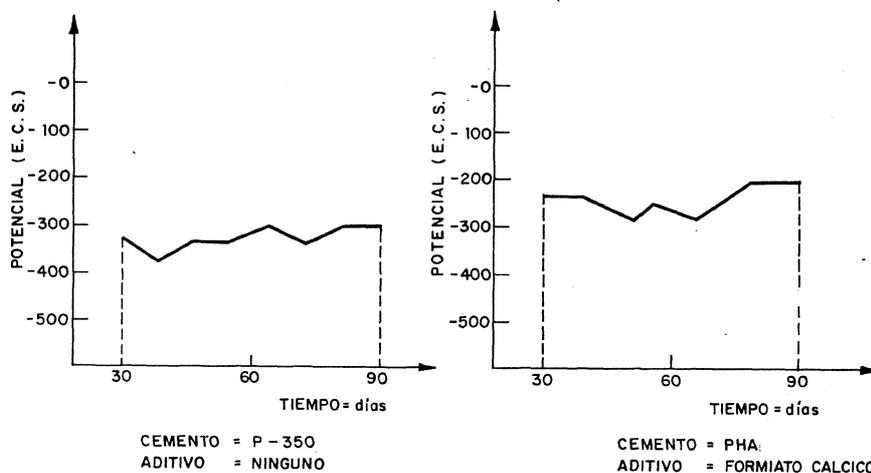


Fig. 2.—Variación del potencial de corrosión con el tiempo de 2 probetas de hormigón armado.

En resumen, que esta técnica no era fiable en cuanto a dar una idea de la susceptibilidad a la corrosión de la armadura y, por otro lado, no aporta ningún dato cuantitativo de la velocidad de corrosión.

La explicación de este fenómeno puede ser la siguiente: el potencial medido del modo descrito es el llamado "potencial de corrosión", y es aquél para el cual se equilibran los procesos anódicos y catódicos que se producen en la probeta. Este E_{corr} , al permitir la distinción entre los estados activo y pasivo de una armadura, no cabe duda que aporta un dato valioso; pero tanto en el estado pasivo como en el activo se produce el fenómeno de corrosión; la diferencia estriba en su cinética. Incluso dentro de los estados activo o pasivo se presentan distintos grados de corrosividad en los homigones armados o pretensados, grados que la simple medida de E_{corr} no permite diferenciar; la velocidad real del proceso de degradación permanecerá por tanto ignorada. La figura 3, construida si-

* Descripción detallada de los materiales y plan de ensayos en el trabajo de J. CALLEJA y M. C. ANDRADE: "PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN DE ARMADURAS EN EL HORMIGÓN MEDIANTE ADITIVOS INHIBIDORES", presentado a este Congreso.

guiendo el esquema de los diagramas de EVANS (6), representa el caso de una probeta que con un potencial de corrosión E_1 se corroe a menor velocidad que otra con potencial más noble E_0 e ilustra las limitaciones del método.

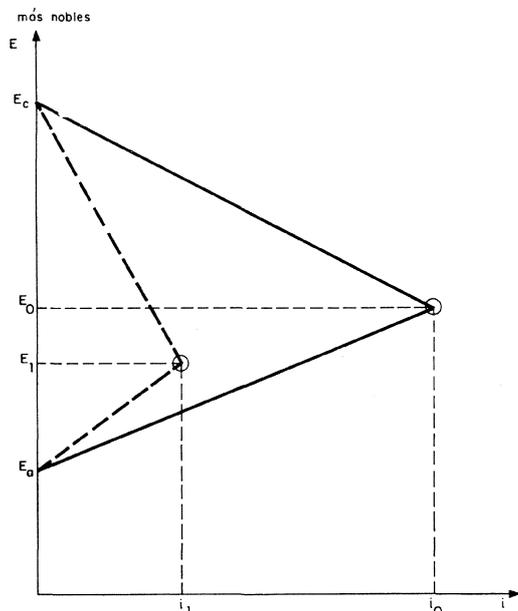


Fig. 3.—Esquema según los diagramas de EVANS de 2 procesos con distinto potencial de corrosión.

3.2. Trazado de las curvas de polarización

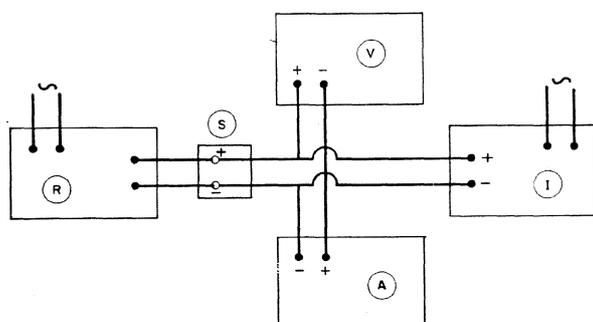
La técnica que se aplicó después y que es la más comúnmente usada en la actualidad (7), (8) y (9), por lo menos en el caso del hormigón armado (a excepción de la pérdida de peso, que como punto de comparación sigue utilizándose), es el trazado de las curvas de polarización. Esta técnica tiene como inconveniente que:

- exige un equipo de medida más complicado y costoso, figura 4;
- es un método de los llamados “destruictivos”, es decir, la probeta queda inutilizada, al menos temporalmente, para posteriores medidas.

No se va a abordar la explicación teórica del trazado de estas curvas, sino simplemente enumerar una serie de características que es necesario tener en cuenta para luego entender los resultados en el caso del hormigón armado y pretensado.

Las curvas de polarización se obtuvieron por el método galvanostático, esto es, aplicando a las probetas sucesivos ΔI , a partir del potencial de corrosión, y midiendo las variaciones de potencial resultante. Al trasladar los resultados a una gráfica semilogarítmica, donde se representan ΔE frente a $\log \Delta I$, se obtienen, en el caso del hormigón armado, unas curvas como las de la figura 5. Normalmente aparece en ambas ramas, catódica y anódica, una región recta (rectas de Tafel), aunque tal región puede presentarse en una sola rama o en ninguna, según el sistema estudiado. La parte recta se prolonga hasta potenciales suficientemente elevados para que aparezca un nuevo proceso anódico o catódico que se suma o sustituye al que se produce en los primeros momentos (este otro proceso no aparece en la figura 5).

Prolongando los tramos rectos de las curvas hasta el punto de corte con el potencial de corrosión se obtiene la llamada "intensidad de corrosión instantánea", I_{CORR} . (10). Esta forma de proceder explica que la técnica se conozca por "método de intersección".



R: óhmetro.
S: probeta de hormigón armado.
V: milivoltímetro.
I: intensióstato.
A: potencióstato.

Fig. 4.—Equipo de medida para el trazado de curvas de polarización.

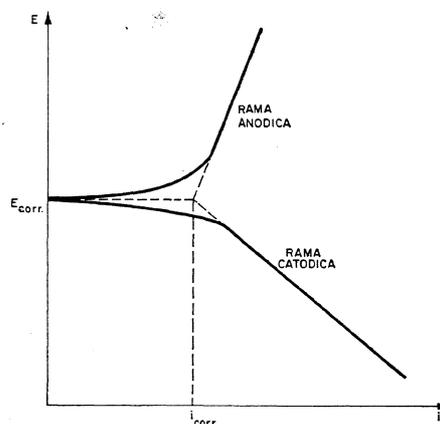


Fig. 5.—Esquema de una curva de polarización obtenida en una probeta de hormigón pretensado.

La ley de Faraday permite transformar en pérdidas de peso esta I_{CORR} , estimada y contrastar los resultados con los métodos gravimétricos clásicos.

La aplicación de este proceso al hormigón armado acarrea muchas dificultades, si se quiere que los datos a obtener sean representativos de la realidad:

- I) El hormigón es un material mal conductor de la electricidad, presenta resistencias óhmicas elevadas en el caso de encontrarse en ambientes secos. Parte de la intensidad que se aplique al acero, se traducirá por tanto, en una caída de potencial RI , que será necesario restar al potencial medio ΔE (11).
- II) Esta resistividad que presenta el hormigón, da lugar a intensidades ya algo elevadas, a polarizaciones de resistencia apreciables que falsean las I_{CORR} , estimadas, al modificar el trazado de las curvas de polarización (12).
- III) Por ser un material no muy poroso, el oxígeno pasa con dificultad a su través, lo que genera polarizaciones de concentración considerables que imponen, a su vez, una intensidad límite de difusión y un control catódico del proceso de corrosión (12). Puede aparecer también una polarización por concentración debido a que los productos que se van formando en la superficie del metal no pueden difundirse con rapidez a través del hormigón, por la misma causa antes aludida.
- IV) Debido a las múltiples sustancias que hay en la masa del hormigón susceptibles de entrar en actuación en los procesos anódicos o catódicos, sobre todo si el hormigón contiene aditivos, no son siempre comparables los resultados obtenidos, ya que los procesos de polarización catódica y anódica pueden ser completamente diferentes.

- V) Si el ensayo pretende reproducir lo que sucede en un medio ambiente seco, cuando se trazan las curvas de polarización no se puede introducir la probeta en un electrólito, pues el medio varía inmediatamente al impregnarse el hormigón. El potencial de corrosión y el trazado de las curvas no representaría la realidad de lo que ocurre.
- VI) Al ser un método destructivo, es también necesario un numeroso grupo de probetas para cada ensayo y cada edad.
- VII) Como la corrosión en el hormigón armado es un proceso lento, al aplicar una intensidad dada al potencial no se estabiliza inmediatamente, sino que llega poco a poco a dicha estabilidad. Hay que tener esto en cuenta si se utilizan aparatos que tengan la posibilidad de efectuar medidas intensiodinámicas: la velocidad aplicada debe de ser muy lenta (13).
- VIII) El comportamiento de dos probetas idénticas puede ser completamente diferente, dando curvas en nada parecidas. Es más, dos alambres embebidos en la misma probeta, cercanos el uno al otro, también pueden dar curvas de características diferentes. La corrosión es en general un fenómeno que al evaluarlo da muchos valores erráticos, sobre todo cuando como en este caso se llega a hacer pasar intensidades elevadas que fuerzan el estado de superficie de la probeta. Además, y como es sabido, es muy difícil que dos alambres tengan un estado físico superficial homogéneo o idéntico.

La mayoría de estos inconvenientes se puede salvar, si se utilizan los redondos de acero sumergidos directamente en un electrólito de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ saturado o bien en suspensiones de cemento. Por eso, la mayoría de los datos que encontramos en la literatura científica referentes a esta técnica están realizados con este tipo de probetas.

Sin embargo, es necesario decir que estos datos no reflejan lo que ocurre en el hormigón, ni siquiera extrapolando: por un lado la cantidad de O_2 disuelto en el electrólito es diferente de la que puede difundir a través del hormigón, y la reducción de O_2 en medios alcalinos o neutros es la reacción catódica, por excelencia; y por otro lado la movilidad de los iones dentro del electrólito es muy superior a la que alcanzan en la zona de contacto acero-hormigón, la posibilidad de una polarización de concentración resultaría muy reducida.

En resumen, que los datos obtenidos con aceros sumergidos en soluciones son mucho más accesibles, pero no reflejan la realidad.

En el Departamento de Química del I.E.T.c.c. se han realizado medidas de curvas de polarización por medio del método galvanostático, en viguetas pretensadas de $10 \times 10 \times 200$ cm; con 6 redondos de acero liso cada uno de 3 mm de diámetro, de los comúnmente usados para pretensado, es decir trefilados y estirados en frío, con una superficie expuesta a la corrosión de aproximadamente 200 cm^2 . El cemento utilizado ha sido un portland 450 de fabricación española con 6 aditivos diferentes. Las curvas han sido trazadas a los 150 días de ejecución de la probeta, y en dos casos también a los 20 y 70 días (para ver la variación de la forma de las curvas con el tiempo). La habitación donde se conservan las viguetas se mantuvo a una temperatura de $16^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ y una humedad relativa entre el 40 y el 60 %, es decir, las condiciones normales de un interior.

Para resolver las dificultades e inconvenientes antes enumerados se adoptaron las precauciones siguientes:

- realizar medidas previas de resistencia óhmica;
- embeber el contraelectrodo también en la probeta;
- se trazaron las curvas hasta una cierta intensidad solamente, ya que después se hacía patente la polarización por resistencia;
- se aplicó el puente salino del E.C.S., que se utilizaba como referencia, directamente sobre la probeta por medio de una junta de agar-agar;
- se dejó estabilizar el potencial después de cada ΔI durante 10 minutos;
- al principio se realizaba la curva anódica con un alambre y la curva catódica con otro distinto. Pero para comparar más las dos curvas entre sí, se hizo después, primero la curva catódica que no altera el alambre grandemente, y después de 24 horas de recuperación, la curva anódica sobre el mismo alambre.

De los resultados obtenidos, que no han sido aún en su totalidad comparados con las pérdidas de peso gravimétricas, se puede asegurar:

- a) que no siempre aparece polarización por concentración;
- b) que en todas las curvas anódicas aparece un proceso de pasivación o, al menos, manifiestan tendencia hacia él;
- c) que tanto en las curvas anódicas, como catódicas, aparecen regiones de Tafel que a veces llegan a prolongarse a 2 ciclos logarítmicos, pudiéndose medir, entonces, la pendiente fácilmente;
- d) las pendientes catódicas obtenidas varían entre 0,12 y 0,14, dato concordante con los teóricos (14). Las pendientes de Tafel anódicas varían entre 0,24 y 0,44, valores mayores de los teóricos, lo que parece indicar una tendencia hacia el fenómeno de pasivación antes aludido, sobre todo si se considera que, generalmente, la pendiente de la curva anódica tiende a aumentar al hacerlo la intensidad aplicada;
- e) las intensidades de corrosión no se podían comparar entre sí, por la circunstancia antes mencionada de contener cada probeta en su interior sustancias diferentes; así para un alambre que el examen visual dejó ver que no se había corroído se estimó casi la misma I_{corr} que para otro alambre que, al estar en medio con cloruros, el examen visual dejó ver que se encontraba bastante corroído.

De todo lo anterior se deduce, que este método de intersección no es el idóneo para aplicarlo al caso del hormigón armado o pretensado, ya que es necesario precisar mucho los detalles y no se deben comparar nunca tipos de curvas que al ser obtenidos en medios diferentes, pueden englobar procesos anódicos distintos (no sólo la reacción de corrosión) y pueden inducir a error a la hora, por ejemplo, de definir la eficacia de un cierto inhibidor de corrosión.

3.3. La resistencia de polarización

Hay una tercera técnica, cada vez más utilizada en el mundo para evaluar velocidades de corrosión, pero que aún no se tienen referencias de lo que haya sido aplicada al acero embebido en bloques de hormigón, y en la que en el Departamento de Química del

I.E.T.c.c. ha centrado un gran interés y para cuya puesta en práctica ha contado con el asesoramiento técnico y la colaboración del Departamento de Corrosión del CENIM, que ya la había establecido desde hace un par de años. Se trata de la llamada “resistencia de polarización” o “método de polarización lineal”. Tal técnica se debe a Stern y Geary, que publicaron su primer artículo sobre el tema en el año 1957 (15).

No se tratará tampoco a fondo el fundamento teórico, que se puede encontrar en los artículos escritos por Stern y otros numerosos autores (10), (16), (17) y (18). Sólo se recordarán sus postulados básicos:

Si, a partir del potencial de corrosión, se polariza anódica y catódicamente un metal no más de 5 ó 10 mV se encuentra, que con mucha aproximación ΔE es función de ΔI .

Al cociente $(\Delta E/\Delta I)_{I \rightarrow 0}$ se le conoce por resistencia de polarización, pues tiene las dimensiones de una resistencia y es inversamente proporcional a $I_{\text{corr.}}$, según la ecuación:

$$I_{\text{corr.}} = \frac{B}{R_p};$$

en la cual R_p es la resistencia de polarización y B es una constante para cada caso que viene definida:

$$B = \frac{\beta_A \times \beta_C}{2,303 (\beta_A + \beta_C)};$$

donde β_A y β_C son las pendientes de Tafel de las curvas anódica y catódica, respectivamente.

Esta ecuación es aplicable sólo a los casos en que la reacción anódica y catódica se adapta a la ecuación de Tafel. Si la velocidad de corrosión está determinada por una polarización de concentración, que impone una velocidad máxima de difusión (por ejemplo la del oxígeno), entonces $\beta_C = \infty$ y la ecuación queda reducida a:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_A}{2,303 I_{\text{corr.}}}$$

Las ventajas que presenta esta técnica respecto a las anteriormente descritas son las siguientes:

- I) Las medidas no destruyen o inutilizan la probeta, pues las polarizaciones a las que se las somete son pequeñísimas. En consecuencia el número de probetas a utilizar se reduce mucho, pues una misma probeta sirve para todas las edades que se desee estudiar. Esto hace que el método sea especialmente valioso en el estudio del hormigón armado o pretensado, donde la preparación de las probetas es siempre muy laboriosa.
- II) Es un método preciso desde el punto de vista cuantitativo, ya que, a polarizaciones tan pequeñas, no influye la presencia de sustancias diferentes en el medio que a polarizaciones mayores invalidarían con frecuencia la comparación de resultados, al poderse desencadenar procesos anódicos distintos al de corrosión (15).
- III) Se pueden medir velocidades de corrosión muy pequeñas (con tal que los aparatos sean suficientemente sensibles), que no es posible medir gravimétricamente, ya que el error que se cometería sería mayor que la misma pérdida en peso a evaluar. En el caso del hormigón se manejan intensidades del orden de 0,1 a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ normalmente.

Frente a las ventajas mencionadas se pueden enumerar como inconvenientes:

- a) Que es necesario conocer el valor de la constante B , lo que no siempre es posible por medios experimentales. En estos casos se pueden aplicar B teóricos. Se ha encontrado que esta B varía normalmente, entre los límites de $1,7 \times 10^{-2}$ V y $5,2 \times 10^{-2}$ V para multitud de metales ensayados y en los medios más diversos, lo que daría un error aproximado del 100 % en el peor de los casos eligiendo un valor de B intermedio; y esto en medidas de velocidad de corrosión no es un gran error (14);
- b) Se supone que la corrosión que se produce es generalizada, ya que si hay picaduras, el área teórica considerada es diferente de la real. En estos casos en los cálculos no se debe trabajar con densidades de corriente, sino con intensidades absolutas (19).

La aplicación de esta técnica al caso del hormigón armado presentó las dificultades I), V) y VII) antes enumeradas para el trazado de las curvas de polarización (apartado 3.2). En la actualidad, se han logrado superar dichas dificultades y se aplicó este método, comparándolo con las pérdidas en peso gravimétricas, al caso de las viguetas pretensadas antes mencionadas, sobre las que se quiere determinar la eficacia frente a la acción de los cloruros de 3 inhibidores diferentes. El equipo de aparatos utilizado es el mismo que para el trazado de curvas de polarización (fig. 4).

Se empleó el llamado "método del doble electrodo" por considerarlo en teoría el más sencillo de aplicar al caso del hormigón (20). Consiste en utilizar 2 alambres iguales, entre los que se hace circular un ΔI que dará lugar a una polarización ΔE la cual, por ser en torno a E_{corr} , ΔE función lineal de ΔI , se repartirá por igual entre los dos alambres. La resistencia de polarización de los redondos de acero sería pues:

$$R_p = \frac{\frac{(\Delta E - RI)}{2}}{I}$$

Mientras que con el sistema normal es imprescindible un electrodo de referencia, con el método del doble electrodo no hay necesidad de él. Se elimina así una de las dificultades típicas de aplicación de los métodos electroquímicos al hormigón armado en la atmósfera. El procedimiento tiene como contrapartida que en realidad el ΔE puede no ser exactamente la mitad para cada alambre, porque, como ya se ha expuesto, es muy improbable esperar una respuesta idéntica de 2 alambres, aunque estén muy cercanos. El salto real que se produce en cada redondo de acero no lo conocemos. Ahora bien, el valor de $\Delta E/2$ nos da un valor medio de lo que ocurre en el conjunto lo que es perfectamente válido, ya que el valor de la velocidad de corrosión del acero embebido en cada probeta se da como valor medio de los 6 alambres que contiene cada una. El error cometido es mínimo y, sin embargo, la simplificación del trabajo es grande.

Este método no sólo es un método de laboratorio, sino que se puede aplicar también a pie de obra.

Las condiciones que debe cumplir la armadura que se desee examinar son:

- que sea accesible eléctricamente desde el exterior;
- que no esté conectada con otras armaduras;
- que haya dos de iguales características geométricas suficientemente cercanas;
- que su superficie sea una magnitud conocida o medible.

Cumplidas estas condiciones es posible a través del método medir la velocidad a la que se está corroyendo la armadura, y predecir cuanto puede durar la estructura.

Una posibilidad para el futuro es dejar "testigos" convenientemente elegidos y medir su resistencia de polarización a lo largo del tiempo como medio de control.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se ha llegado hasta el momento, dado el estado actual del experimento, son las siguientes:

- 1.^a) Las técnicas gravimétricas, hasta ahora empleadas en el hormigón armado y pretensado para evaluar velocidades de corrosión, requieren muchas probetas, tiempo y material y los resultados obtenidos no son demasiado precisos, sobre todo cuando las velocidades de corrosión son pequeñas.
- 2.^a) Los potenciales de electrodo no dan ningún resultado fiable, sobre la cinética del proceso de corrosión.
- 3.^a) Las curvas de polarización tampoco dan resultados fiables, cuando se prevén reacciones anódicas en el medio, diferentes de la reacción de corrosión (peligro muy atenuado con el método de la resistencia de polarización donde se emplean ΔI (o ΔE) mucho menores). Como se utilizan polarizaciones considerables puede afectarse la probeta invalidándola para medidas posteriores, además en el caso del hormigón las polarizaciones de concentración y de resistencia pueden originar curvas de desarrollo desconcertante.
- 4.^a) El método de polarización lineal parece el más idóneo hasta el momento para el estudio de la velocidad de corrosión en el hormigón armado o pretensado, por no ser destructivo, hacer comparables los resultados de probetas muy diferentes y poder aplicarse testigos colocados en las obras donde fuese conveniente controlar una posible corrosión.

R E C O N O C I M I E N T O

Los autores agradecen al Departamento de Química del I.E.T.c.c la programación, diseño y realización de los morteros de ensayo y de las viguetas de hormigón pretensado, así como la elección de los materiales —cementos, aditivos, aceleradores e inhibidores— y de las dosis y proporciones en que se han empleado para este estudio.

Asimismo agradecen al Departamento de Corrosión del CENIM el asesoramiento y la cesión de aparatos para la puesta en práctica de la técnica de polarización lineal y del método de intersección.

B I B L I O G R A F I A

- (1) SHALON R. RAPHAEL, M.: Influence of sea water on corrosion of reinforcement. Journal A.C.I. Junio 1959, pág. 1251.
- (2) MARACHINI, M., GINNARI, C.: Corrosione anódica del ferro nel cemento armato La Ricerca Scientifica 27, 1957.
- (3) KAESCHE, H.: Risques de corrosion des aciers au sein du béton créés par les adjuvants du béton. Zement-Kalk-Gips, julio 1959.
- (4) TRIPLER, A. B., WHITE, E. L., HAYNE, F. H., BOYD, W. K.: Methods for reducing corrosion of reinforcing steel. Highway Research Board of the Division of Engineering. Program Report n.º 23, 1966.

- (5) BERTHIER, R.: Etudes experimentales sur les risques de corrosion des aciers durs. Annales de l'I.T.B.T.P., marzo-abril 1969, n.º 255-56 pág. 496.
- (6) KISHITANI, K.: Fundamental considerations in relation to corrosion of reinforcement in concrete. Journal of the Faculty of Engineering. University of Tokyo, vol. 30, n.º 4 1970.
- (7) GOUDA, V. K., MONFORE, G. E.: A rapid method for studying corrosion inhibition of steel in concrete. Journal PCA, vol 7 n.º 3, Sep. 1965, pág. 24.
- (8) AMICARELLI, V., CARAMAZZA, R.: Impiego degli inibitori di corrosioni nella protezione delle armature dei calcestruzzi L'Industria Italiana del Cemento. Febrero 1968, pág. 67.
- (9) CHEVALIER, J. L., PEGUIN, P.: Etude de la corrosion de métaux et alliages dans un milieu de type béton pollué par des ions chlore. Cahiers du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment n.º 113, octubre 1970.
- (10) FELIU, S.: Corrosion y protección metálica. Serie de artículos publicados en la Revista "Corrosion y Protección" durante los años 1971 y 1972.
- (11) MONFORE, G. E.: The electrical resistivity of concrete. Journal P.C.A. Applied Research Section. Mayo 1968, pág. 35.
- (12) STERN, M.: A method for determining corrosion rates from linear polarization data. Corrosion vol. 14, 1958, pág. 440.
- (13) JONES, D. A., GREENE, N. D.: Electrochemical measurement of low corrosion rates. Corrosion, julio 1966, pág. 198.
- (14) STERN, M. WEISERT, D.: Experimental observation on the relation between polarization resistance and corrosion rate. Proceeding of A.S.T.M., 1958, pág. 1.280.
- (15) STERN, M., CEARY, L.: A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of the Electrochemical Society, enero 1957, pág. 56.
- (16) POURBAIX, M.: Note concernant les méthodes d'appréciation de la vitesse de corrosion par mesure de la résistance de polarisation CEBELCOR, noviembre 1968, RT 156.
- (17) GONZALEZ, J. A.: Simposium de corrosion y protección. ANQUE, octubre 1969.
- (18) INDIG, M. E., GROOT, C.: Some limitations of the linear polarization techniques in evaluating corrosion behavior. Corrosion, noviembre 1969, pág. 455.
- (19) JONES, D. A., GREENE, N. D.: Detección electroquímica de la corrosion localizada. Corrosion 1969, 25, n.º 9, pág. 367.
- (20) MARSH, G. A.: The measurement of instantaneous corrosion rates. 2.º Congreso Internacional de Corrosión metálica, marzo 1963.