

**DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE DESPASIVACIÓN DEL REFUERZO
DEL CONCRETO POR TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN
POTENCIODINÁMICA Y POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO**

EDWIN MAURICIO MACABEO CORREA

WILLIAM HERNANDO SOTELO ZARATE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2009

**DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE DESPASIVACIÓN DEL REFUERZO
DEL CONCRETO POR TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN
POTENCIODINÁMICA Y POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO**

EDWIN MAURICIO MACABEO CORREA

WILLIAM HERNANDO SOTELO ZARATE

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Ph.D. DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

Bucaramanga

2009

AGRADECIMIENTOS

A Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Msc en Metalurgia, Ph.D en corrosión, por habernos guiado y dirigido durante el tiempo de desarrollo de esta investigación, y por la confianza depositada en nosotros.

Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por su inmensa colaboración y asesoría durante el desarrollo de este trabajo.

Al Ing. Msc en Metalurgia Hugo Armando Estupiñan, por la asesoría técnica y académica que siempre nos brinda.

A la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, a todos sus maestros y personal administrativo por todas las oportunidades brindadas y por permitirnos formar parte de esta gran Escuela.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC, por la capacitación, asesoría, e implementos necesarios para la realización de esta investigación.

Al Ing. Msc en Metalurgia Carlos Oviedo, Ing. Msc. Javier Gomez, a los técnicos: Ambrosio Carrillo, Fermín Gómez, Javier Gaitán, Mario Navarrete, Daniel Garavito y Juan Domingo por su amistad, ayuda y disposición desinteresada e incondicional.

A nuestras familias por apoyarnos siempre y brindarnos la oportunidad de pertenecer a esta importante Universidad.

A nuestros compañeros y amigos de la Universidad: Yurani Acosta, Johan Moncada, Gustavo Molina, Mauricio Duran, Juan Carlos Amaya, Freddy Delgado, Nelson Puentes, Elkin Figueroa, Nelson Vanegas, Diego Vanegas,

Antonio Calderón, Karen Lorena Parra, Pilar Olachica, Jaime Serrano, Carlos Godoy, Juliana, Elizabeth Rueda, Giovanni Villabona, etc; que fueron siempre un apoyo incondicional durante esta etapa Universitaria.

DEDICATORIA

A Dios por guiarme día a día y ser mi motor en buenos y malos momentos.

A mi abuela Flor de María Jaimes quien me ha brindado todo su apoyo, cariño, amor y compañía durante toda mi vida.

A mi tía Sonia Macabeo J., por todo su amor, compañía, consejos y ayuda; quien me abrió las puertas para el inicio de mi carrera y me apoyó durante esta etapa Universitaria. Gracias por ser mi ejemplo y motor de superación personal y Profesional.

A mis padres Miriam Correa y Carlos Augusto Macabeo J., a mi Padrastro Jesús Barrera y mis hermanas quienes me brindaron su apoyo siempre que los necesité.

A mi cuñado Jorge Peña quien me abrió las puertas para el cierre de mi carrera y me apoyó durante la culminación de esta.

A mis compañeros de estudio que estuvieron presente en mi desarrollo profesional y con los que compartí momentos de alegría.

A mi sobrina Daniela, por llenar de alegría mi vida en aquellos momentos difíciles.

EDWIN MAURICIO MACABEO CORREA

DEDICATORIA

*A Dios, por tantas bendiciones y tantas cosas buenas que me ha
dado en la vida.*

*A mis padres, Luis Hernando y Cecilia por quererme, apoyarme
y soportarme en todas las etapas de mi vida.*

*A mis hermanas, Mónica Johanna y Jessica Lizeth por su apoyo
incondicional.*

*Finalmente a todas las personas que de una u otra manera me
apoyaron y colaboraron, para culminar satisfactoriamente esta
etapa de mi vida.*

WILLIAM HERNANDO SOTELO ZÁRATE

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	3
1.1. OBJETIVO GENERAL	3
1.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS	3
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1. GENERALIDADES	4
2.1.1. <i>Influencia de la relación agua – cemento</i>	4
2.1.2. <i>Influencia de los materiales puzolánicos</i>	5
2.2. PUZOLANAS.....	5
2.2.1. <i>Microsílice (Humo de Sílice)</i>	6
2.3. PRINCIPIO DE DESPASIVACIÓN	7
2.4. MECANISMO DE CORROSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO.....	10
2.5. PASIVIDAD DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO.....	12
2.6. CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO POR ACCIÓN DEL IÓN CLORURO.....	14
2.7. FIJACIÓN DEL ION CLORURO.....	18
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	20
3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL	20
3.3. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	21
3.3.1. <i>Cemento</i>	21
3.3.2. <i>Adición Mineral (Microsílice o Silica Fume)</i>	22
3.3.3. <i>Agregados</i>	23
3.3.4. <i>Agua</i>	23
3.4. DISEÑO DE MEZCLAS DE CONCRETO	23
3.4.1. <i>Dosificación</i>	24
3.5. DESCRIPCIÓN DE LA NOMENCLATURA	24
3.6. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	25

3.6.1. Electrodo de trabajo (Torones)	25
3.6.2. Electrodo de referencia y contraelectrodo	26
3.7. ELABORACIÓN DE PROBETAS.....	27
3.8. PREPARACIÓN Y EXPOSICIÓN DE LOS CILINDROS DE CONCRETO REFORZADOS A CICLOS DE HUMECTACIÓN/SECADO EN AMBIENTE SALINO	29
3.9. PRUEBAS REALIZADAS	30
3.9.1. Análisis de la composición química del torón	30
3.9.2. Análisis metalográfico del alambre central del torón.....	31
3.9.2.1. Corte y montaje de las probetas.....	31
3.9.2.2. Desbaste y pulido mecánico.	31
3.9.2.3. Ataque químico.	32
3.9.2.4. Microscopia óptica.....	32
3.9.3. Ensayos de resistencia a la compresión.....	32
3.9.4. Ensayos electroquímicos	33
3.9.4.1. Celda electroquímica.....	33
3.9.4.2. Medidas de Potencial en Circuito Abierto.....	34
3.9.4.3. Medidas de Resistencia a la Polarización Lineal.....	35
3.9.4.4. Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. 35	
3.9.4.5. Medidas de Pulso Galvanostático.	35
3.9.4.6. Curvas de polarización potenciodinámicas	36
3.9.4.7. Ensayos Tafel.....	36
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	37
4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ELECTRODO DE TRABAJO	37
4.2. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	37
4.3. PRUEBA DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	40
4.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	42
4.4.1. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE DESPASIVACIÓN MEDIANTE MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OPC).	43
4.4.2. ENSAYOS DE TAFEL	50
4.4.3. POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA.....	52
4.4.4. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL).....	55
4.4.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)	57
4.4.5.1. Diagramas de Nyquist Experimentales.	58

4.4.5.2. Diagramas de EIS experimentales y simulados	62
4.4.5.3. Circuitos equivalentes	64
4.4.6. <i>PULSOS GALVANOSTÁTICOS DE CORTA DURACIÓN (GPM)</i> 66	
4.4.6.1. Obtención de parámetros por el método de pulso.....	69
4.4.7. <i>COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EIS, RPL Y GP.....</i>	76
CONCLUSIONES	78
RECOMENDACIONES.....	81
BIBLIOGRAFÍA	82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUCTURAS MARINAS CON DAÑOS POR CORROSIÓN EN EL ACERO DE REFUERZO.	9
FIGURA 2. CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO.	9
FIGURA 3. VOLUMEN RELATIVO DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.	12
FIGURA 4. CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO DEL CONCRETO POR EFECTO DE LA PENETRACIÓN DE CLORUROS.	15
FIGURA 5. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	19
FIGURA 6. TORÓN GRADO A 250.	25
FIGURA 7. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DEL ELECTRODO DE TRABAJO Y APLICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO PARA LA LIMITAR EL ÁREA DE TRABAJO PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	26
FIGURA 8. ELECTRODO AUXILIAR O CONTRAELECTRODO.	27
FIGURA 9. COMPONENTES DE LAS MEZCLAS DE HORMIGÓN.	28
FIGURA 10. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE CONCRETO.	28
FIGURA 11. PROBETAS EN ETAPA DE HUMECTACIÓN Y SECADO EN SOLUCIÓN SALINA DE NaCl AL 3%.	30
FIGURA 12. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE DE LAS PROBETAS PARA ANÁLISIS METALOGRAFICO (SECCIÓN LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL).	31
FIGURA 13. MICROSCOPIO DIGITAL HIROX MODELO KH 7700.	32
FIGURA 14. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA CELDA DE TRES ELECTRODOS PARA ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS.	34
FIGURA 15. MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA EN EL LABORATORIO.	34
FIGURA 16. SECCIÓN LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL DE LA PROBETA, SIN ATAQUE QUÍMICO A 280X.	38
FIGURA 17. SECCIÓN LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL DE LA PROBETA, SIN ATAQUE QUÍMICO A 3500X.	39
FIGURA 18. MICROESTRUCTURA DE LA SECCIÓN LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL DE LA PROBETA, CON ATAQUE QUÍMICO DURANTE 10 SEGUNDOS CON NITAL AL 2% A 280X.	39
FIGURA 19. MICROESTRUCTURA DE LA SECCIÓN LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL DE LA PROBETA, CON ATAQUE QUÍMICO DURANTE 10 SEGUNDOS CON NITAL AL 2% A 700X.	40

FIGURA 20. DIAGRAMA POURBAIX HIERRO-AGUA Y CONDICIONES REALES DEL ACERO EMBEBIDO EN HORMIGÓN.....	47
FIGURA 21. CIRCUITOS ELÉCTRICOS QUE SIMULAN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO.....	65
FIGURA 22. ESQUEMA DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE TIEMPO DESDE EL DECAIMIENTO DEL POTENCIAL	69
FIGURA 23. REPORTE DE CALIDAD DEL CEMENTO.....	89
FIGURA 24. REPORTE DE CALIDAD DEL AGUA.....	91

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. RELACIÓN DE LA CANTIDAD DE PROBETAS FABRICADAS PARA LAS PRUEBAS MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS REALIZADAS A CADA TIPO DE MEZCLA.	21
TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CEMENTO PORTLAND TIPO I.	22
TABLA 3. COMPOSICIÓN DE LA MICROSÍLICE.	22
TABLA 4. VARIABLES PARA EL DISEÑO DE LAS MEZCLAS.	23
TABLA 5. PROPORCIÓN DE MATERIALES PARA ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS DE CONCRETO.	24
TABLA 6. DOSIFICACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CONCRETO.	24
TABLA 7. NOMENCLATURA DE LOS ESPECÍMENES.	25
TABLA 8. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL TORÓN.	37
TABLA 9. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN.	40
TABLA 10. CRITERIO ASTM C 876 DE INTERPRETACIÓN DEL POTENCIAL DE MEDIA PILA.	43
TABLA 11. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP) DE LOS ESPECÍMENES (MILIVOLTIOS VS. AG/AGCL).	45
TABLA 12. TIEMPO DE DESPASIVACIÓN DE LOS ESPECÍMENES EN BASE A LA NORMA ASTM C 876.	49
TABLA 13. TIEMPO DE REPASIVACIÓN Y DESPASIVACIÓN DE LOS ESPECÍMENES EN BASE A LA NORMA ASTM C 876.	49
TABLA 14. CÁLCULO DE LOS ENSAYOS DE TAFEL.	51
TABLA 15. CRITERIO PARA INTERPRETAR LAS DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN.	52
TABLA 16. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.	55
TABLA 17. MEDICIONES DE R_p PARA LAS DIFERENTES MEZCLAS.	56
TABLA 18. DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN ($\mu A/cm^2$) OBTENIDAS MEDIANTE MEDICIONES DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN PARA LAS DIFERENTES MEZCLAS.	57
TABLA 19. VALORES DE R_p PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLA OBTENIDOS MEDIANTE LA SIMULACIÓN EN EL SOFTWARE ZVIEW.	61

TABLA 20. DENSIDADES DE CORRIENTE DE CORROSIÓN OBTENIDAS POR EIS PARA LOS DIFERENTES ESPECÍMENES UTILIZANDO $B= 0,026 V$	61
TABLA 21. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLAS A LOS 63 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	74
TABLA 22. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLAS A LOS 98 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	75
TABLA 23. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLAS A LOS 118 DÍAS DE EXPOSICIÓN. ..	75
TABLA 24. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLAS A LOS 164 DÍAS DE EXPOSICIÓN. ..	75
TABLA 25. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLAS A LOS 196 DÍAS DE EXPOSICIÓN. ..	76
TABLA 26. PARÁMETROS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE MEZCLAS A LOS 213 DÍAS DE EXPOSICIÓN. ..	76
TABLA 27. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS DURANTE LA ELABORACIÓN DEL PROYECTO.	87
TABLA 28. DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS DURANTE LA ELABORACIÓN DEL PROYECTO.	88
TABLA 29. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE GRAVIMETRÍA PARA LOS AGREGADOS EMPLEADOS EN LA INVESTIGACIÓN.	90
TABLA 30. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL AGREGADO FINO.	90
TABLA 31. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL AGREGADO GRUESO.	91
TABLA 32. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP) DE LOS ESPECÍMENES	94
TABLA 33. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS A 22 DÍAS.....	109
TABLA 34. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS A 63 DÍAS.....	109
TABLA 35. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS A 98 DÍAS.....	109
TABLA 36. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS A 118 DÍAS.....	110
TABLA 37. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS A 164 DÍAS.....	110
TABLA 38. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS A 196 DÍAS.....	111

TABLA 39. VALORES DE LOS PARÁMETROS UTILIZADOS PARA AJUSTE DE LOS DATOS
A 213 DÍAS..... 111

LISTA DE GRAFICAS

GRÁFICA 1. RESULTADOS DE LA PRUEBA DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN LAS DIFERENTES MEZCLAS.....	41
GRÁFICA 2. MEDICIONES DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) DE LAS PROBETAS EN EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	46
GRÁFICA 3. CURVAS TAFEL OBTENIDAS PARA LOS DIFERENTES ESPECÍMENES A LOS 178 DÍAS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	51
GRÁFICA 4. CURVAS POTENCIODINÁMICAS ANÓDICAS OBTENIDAS A LOS 224 DÍAS DE EXPOSICIÓN PARA LAS DIFERENTES PROBETAS.....	54
GRÁFICA 5. DIAGRAMA DE NYQUIST EXPERIMENTALES A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	58
GRÁFICA 6. BODE CON UN CPE.	63
GRÁFICA 7. BODE CON DOS CPE.	64
GRÁFICA 8. RESPUESTA A UN PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LA PROBETA 4M A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	71
GRÁFICA 9. RESPUESTA A UN PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LA PROBETA 4B A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	72
GRÁFICA 10. RESPUESTA A UN PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LA PROBETA 5M A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	72
GRÁFICA 11. RESPUESTA A UN PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LA PROBETA 5B A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	73
GRÁFICA 12. RESPUESTA A UN PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LA PROBETA 6M A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	73
GRÁFICA 13. RESPUESTA A UN PULSO GALVANOSTÁTICO PARA LA PROBETA 6B A DIFERENTES TIEMPOS DE EXPOSICIÓN EN NaCl AL 3%.....	74
GRÁFICA 14. REPRESENTACIÓN DE LAS MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO.	92
GRÁFICA 15. CALCULO DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL.....	93
GRÁFICA 16. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADOS DE LOS TESTIGOS A 21 DÍAS EXPOSICIÓN. (SOBRE LA CURVA EXPERIMENTAL SE OBSERVA LA CURVA DE AJUSTE QUE SURGE DEL MODELADO CON EL CIRCUITO PROPUESTO PARA EL SISTEMA ACERO/CONCRETO.).....	95

GRÁFICA 17. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADOS DE LOS TESTIGOS A 63 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	96
GRÁFICA 18. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LOS TESTIGOS A 98 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	97
GRÁFICA 19. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LOS TESTIGOS A 118 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	98
GRÁFICA 20. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LOS TESTIGOS A 164 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	99
GRÁFICA 21. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LOS TESTIGOS A 196 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	100
GRÁFICA 22. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LOS TESTIGOS A 213 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	101
GRÁFICA 23. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 21 DÍAS DE EXPOSICIÓN. (SOBRE LA CURVA EXPERIMENTAL SE OBSERVA LA CURVA DE AJUSTE QUE SURGE DEL MODELADO CON EL CIRCUITO PROPUESTO PARA EL SISTEMA ACERO/CONCRETO.)	102
GRÁFICA 24. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 63 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	103
GRÁFICA 25. DIAGRAMAS NYQUIST EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 98 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	104
GRÁFICA 26. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 118 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	105
GRÁFICA 27. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 164 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	106
GRÁFICA 28. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 196 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	107
GRÁFICA 29. DIAGRAMAS NYQUIST Y BODE EXPERIMENTALES Y SIMULADAS DE LAS PROBETAS CON 10% DE MICROSÍLICE A 213 DÍAS DE EXPOSICIÓN.	108

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A EQUIPOS Y MATERIALES.....	87
ANEXO B SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	89
ANEXO C MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	92

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE DESPASIVACIÓN DEL REFUERZO DEL CONCRETO POR TÉCNICAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA Y POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO.¹

AUTORES: MACABEO CORREA, Edwin Mauricio y SOTELO ZARATE, William Hernando²

PALABRAS CLAVES: Tiempo de Despasivación, Microsílice, Polarización anódica Potenciodinámica, potencial a circuito abierto, Resistencia a la polarización Lineal, Espectroscopia de impedancia electroquímica, Pulso Galvanostático.

La corrosión del acero es la principal causa de daño y deterioro prematuro de las estructuras de concreto reforzado. El acero embebido en un concreto de buena calidad es protegido del ambiente atmosférico por la alta alcalinidad de la solución poro ($\text{pH} > 12.5$) el cual en la presencia de oxígeno, pasiva el acero. La protección que ejerce la capa pasiva puede perderse debido al ataque por cloruros en ambientes marinos.

Se determinó el tiempo de Despasivación del acero de refuerzo del concreto, evaluando el comportamiento electroquímico de los especímenes de Hormigón, mediante técnicas electroquímicas. La dosificación de las mezclas de concreto fue en base a peso, con tres relaciones agua – cemento ($a/c = 0.4, 0.5$ y 0.6) y reemplazo parcial de cemento por material cementicio (adición mineral de microsílice) en porcentajes de 0% y 10%. Los especímenes se expusieron durante 224 días a ciclos de inmersión/secado de 24 horas, en ambiente salino de NaCl al 3%. El tiempo de Despasivación se determinó evaluando los potenciales a circuito abierto (OPC), como indica la norma ASTM C 876, y utilizando el criterio de las densidades de corriente de corrosión propuesto por Rodríguez et.al., y Andrade et.al.

Se determinó que el acero de refuerzo embebido en las mezclas de $a/c = 0.4$ con 10% de microsílice presentan mayor resistencia contra la corrosión que las demás mezclas.

¹ Proyecto de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físico - Química, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.
Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE TIME OF DEPASSIVATION OF REINFORCING OF CONCRETE FOR TECHNIQUES POTENTIODYNAMIC ANODIC POLARIZATION AND OPEN CIRCUIT POTENTIAL³

AUTHORS: MACABEO CORREA, Edwin Mauricio y SOTELO ZARATE, William Hernando.⁴

KEY WORDS: Time of Depassivation, Silica fume, Potentiodynamic anodic polarization, open circuit potential, Resistance to the linear polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy, galvanostatic pulse.

The corrosion of steel is the main cause of damage and premature deterioration of the structures of concrete reinforced. The steel embedded in a concrete of good quality is protected of the atmospheric atmosphere by the high alkalinity of the solution pore (pH> the 12.5) which in the presence of by the high alkalinity of pore solution (pH> 12.5) which in the presence oxygen, passive steel. The protection exerted by the passive layer can be lost due to attack by chlorides ions in marine environments. The time of depassivation of the steel of reinforcement of the concrete was determined, evaluating the electrochemical behavior of the specimens of Concrete, by means of electrochemical techniques. The dosage of the concrete mixtures was based on weight, with three water--cement ratio ($w/c = 0.4, 0.5$ and 0.6) and a partial replacement of cement by cementitious materials (addition of silica fume) in percentages 0% to 10%. The specimens were exposed during 224 days to cycles immersion / drying of 24 hours in saline environment of 3% NaCl. The time of depassivation was determined evaluating the potential circuit open (OCP), taking in account the norm ASTM C 876, and using the criterion of the corrosion current densities proposed by Rodriguez et.al., and Andrade et. al.

This work showing that reinforcement steel embedded in the mixtures of w/c ratio of 0,40 present higher corrosion resistance than the other mixtures

³ Undergradation thesis.

⁴ Faculty of Engineering Physics - School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Ph.D Dario Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

Colombia se enfrenta al problema de corrosión en concreto armado como en otras partes del mundo. Existen universidades, centros de investigación y algunas entidades privadas que por resolver los problemas que se presentan en su región o por contribuir al conocimiento universal, hacen investigaciones relacionadas con la corrosión del concreto reforzado. Por medio de la presente investigación, los autores y el Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, contribuirían a la lista de investigaciones realizadas en este campo de la corrosión electroquímica en concretos.

La degradación por corrosión del acero de refuerzo de las estructuras de concreto, debido a la exposición de cloruros provenientes de ambientes marinos o de sales de deshielo es considerada como la causa primordial de su deterioro prematuro.^[1]

La preservación de la infraestructura civil como puentes, carreteras, muelles, etc., tienen vital importancia económica y social, puesto que brinda servicio y seguridad para el desarrollo de las sociedades, en las últimas décadas, el material de construcción más utilizado en obras civiles es el concreto reforzado, cuyas propiedades mecánicas y químicas le confieren una durabilidad prolongada.

Los daños producidos por la corrosión del acero de refuerzo del hormigón son causa de elevados gastos de reparación de muchas estructuras de hormigón e, incluso, de la necesidad de reemplazar algunas de estas estructuras antes de alcanzar su duración prevista en servicio.

Para la inspección y evaluación del grado de deterioro de estructuras de concreto, es fundamental utilizar técnicas no destructivas, como las técnicas electroquímicas, a fin de evitar daños.

Al plantear este trabajo se propuso como objetivo, obtener información sobre la influencia que produce la adición de microsilíce y la relación agua-cemento sobre la despasivación del acero de refuerzo embebido en concreto en ambiente salino de 3% NaCl, bajo ciclos de humectación-secado de 24 horas.

Estudios previos han detectado que al evaluar el comportamiento a la corrosión del acero de refuerzo en soluciones poro artificiales, el sistema está sujeto a mayores concentraciones de oxígeno, que si se evaluara embebido en concreto, debido a ello se decidió hacer la investigación tomando en cuenta este factor ``espesor de recubrimiento de concreto``.

Este trabajo se desarrolló en el marco del proyecto de Investigación titulado "DESARROLLO METODOLÓGICO ELECTROQUÍMICO DE UN MODELO DE PREDICCIÓN DE LA CORROSIVIDAD DE ESTRUCTURAS DE CONCRETO SOMETIDAS A LOS AMBIENTES MARINOS DE LAS COSTAS DEL PACIFICO COLOMBIANO" dirigido por el Grupo de Investigaciones en Corrosión, financiado por Colciencias, la Armada Nacional, Universidad de Antioquia y la Universidad Industrial de Santander.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

- ❖ Determinar el tiempo de despasivación del refuerzo del concreto expuestos a ambientes marinos mediante técnicas electroquímicas.

1.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS

- ❖ Evaluar la corriente de corrosión del refuerzo del concreto en ambientes marinos por medio de la técnica de polarización potenciodinámica y compararla con la corriente de pasivación.
- ❖ Determinar el cambio de potencial noble a potencial activo y el tiempo de despasivación utilizando la técnica de potencial de circuito abierto.
- ❖ Evaluar el efecto de los tipos de puzolanas, sobre el tiempo de despasivación del refuerzo del concreto en ambiente marinos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. GENERALIDADES

El hormigón es un material poroso. El volumen, tamaño y distribución de los poros y sus características regulan la rapidez con que el hormigón absorbe agua y otros líquidos o gases. Se entiende como permeabilidad la velocidad con que el agua y otros líquidos fluyen a través del hormigón.

Puede decirse que todas las etapas de la construcción del hormigón, desde la selección de los materiales hasta las prácticas constructivas, influyen de algún modo sobre la permeabilidad del hormigón. No obstante puede afirmarse que sobre la misma influyen fundamentalmente, la relación agua – cemento, el proceso de curado y el uso de aditivos químicos y minerales.

2.1.1. Influencia de la relación agua – cemento. La relación agua – cemento (a/c), afecta no solamente la resistencia a la compresión del hormigón sino también su permeabilidad. La relación agua – cemento (a/c) se define como el peso del agua presente por unidad de peso de cemento.

Con menores relaciones a/c , la concentración creciente de granos de cemento en la pasta deja menos espacio entre ellos para ser ocupados por el agua, al estar más unidos unos con otros.

Inicialmente el espacio entre los granos de cemento forma una red continua, llena de agua, formada por los poros capilares. A medida que los granos de cemento se van hidratando, generan cristales que bloquean los poros y esto hace al hormigón

menos penetrante. Los poros pequeños son bloqueados más fácilmente que los grandes mientras más granos de cemento se tengan (menor relación a/c) el bloqueo será mayor con lo que se consigue una menor permeabilidad y un hormigón más durable.

2.1.2. Influencia de los materiales puzolánicos. Las adiciones minerales son materiales inorgánicos que son incorporados al cemento ó al concreto en diferentes porcentajes, que actúan mejorando propiedades hidráulicas del cemento, ó mejorando otras cualidades como aumento de la trabajabilidad y retención de agua, disminución de la porosidad y reducción de la fisuración. Estas adiciones se clasifican como:

- ❖ Pozolanas naturales ó artificiales (Microsílice o Humo de sílice)
- ❖ Escoria de alto horno
- ❖ Filler

2.2. PUZOLANAS

Son productos naturales o artificiales, silíceos o sílico-aluminosos que en sí mismos poseen poca o ninguna propiedad aglomerante ni de actividad hidráulica, pero finamente molidas, a temperaturas ordinarias y en presencia de agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio Ca(OH)_2 a temperatura ambiente y forman compuestos de propiedades aglomerantes y cementantes. ^[2]

Cuando una puzolana se usa en combinación con el cemento portland, su hidratación, es la fuente de hidróxido cálcico que reacciona con los aluminosilicatos presentes en la puzolana para formar compuestos cementantes. (Ver ecuación 1)

Puzolana + cal + agua → silicatos y aluminatos de calcio hidratados (C-S-H)
(Ecuación 1. Reacción puzolanica)

2.2.1. Microsílice (Humo de Sílice). ^[3] El humo de sílice es un subproducto que se origina en la reducción de cuarzo de alta pureza con carbón a altas temperaturas en hornos eléctricos de arco para la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio. El humo, formado por partículas esféricas muy finas es extraído de los gases de escape de los calderos mediante filtrado electrostático de donde es tomado y sometido a una técnica de molido y purificado.

El humo de sílice también se recoge como un subproducto de aleaciones de silicio como las aleaciones de ferrocromo y aleaciones de silicio-calcio. En este proceso se producen combinaciones de Si-O en forma de vapor, que se oxida y condensa en forma de pequeñas esferas perfectas de SiO₂ vítrea de 0,1µm de diámetro.

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

Está formado por partículas esféricas muy finas de un tamaño que oscila entre 0,001 a 1 µm en su estado densificado, que es la presentación comercial habitual.

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

Se trata de un material puzolánico muy reactivo, esta reactividad se debe fundamentalmente a la combinación de dos factores que son: su estructura no cristalina y su elevada superficie específica. Esta estructura consiste

fundamentalmente en una estructura desordenada con enlaces Si-O que se obtiene como consecuencia de la solidificación del material fundido.

Este material, a causa de su extrema finura y su alto contenido de sílice, cumple un papel muy importante en la estructura de la pasta de cemento; actúa como relleno físico o filler, aumentando la compacidad de la mezcla, reduciendo considerablemente la exudación en el hormigón fresco debido a su superficie específica y capacidad para retener el agua, lo cual lo convierte en un agente para la nucleación de los hidratos de cemento, reaccionando puzolanicamente con la cal durante su hidratación, para formar los compuestos cementicios estables de silicato de calcio hidratado (S-C-H).

Normalmente el contenido de microsílíce varía entre 5 a 15% del porcentaje del contenido de cemento.

La microsílíce reacciona con la cal durante la hidratación del cemento para formar compuestos aglomerantes estables de silicato de calcio hidratado.

2.3. PRINCIPIO DE DESPASIVACIÓN

El acero embebido en el hormigón queda protegido de la corrosión por la formación de una película protectora de óxidos, llamada capa pasiva, que se genera sobre la superficie del acero en el medio altamente alcalino del hormigón hidratado. Esta capa evita la disolución del hierro, por lo que se disminuye la corrosión, incluso en presencia de oxígeno y elevada humedad. Para asegurar una protección a largo plazo de las armaduras el hormigón debe ser suficientemente impermeable, para limitar el transporte de los agentes agresivos (oxígeno, iones cloruro, dióxido de carbono, etc.) hasta la superficie de las mismas.

La presencia de niveles críticos de estas sustancias, que se transportan a través del hormigón disueltas en agua, o bien altera las características del hormigón o el estado superficial del acero embebido en él. En ambos casos estas alteraciones pueden causar la iniciación de la corrosión de las armaduras (despasivación del acero de refuerzo del concreto).

Así, la presencia de iones cloruro (Cl^-) por encima de una concentración umbral o nivel crítico tiene el efecto de despasivar el acero, incluso si el pH del hormigón adyacente se mantiene elevado. Por otra parte el dióxido de carbono y otros gases que penetran en la masa de hormigón reaccionan con la solución alcalina de sus poros y puede disminuir el pH del hormigón que cubre la armadura por debajo del nivel necesario para que el acero se mantenga pasivo. Este proceso se conoce como carbonatación del hormigón. Una vez que el acero se despasiva puede iniciar y progresar la corrosión de las armaduras, si el oxígeno puede acceder hasta la superficie de las mismas.

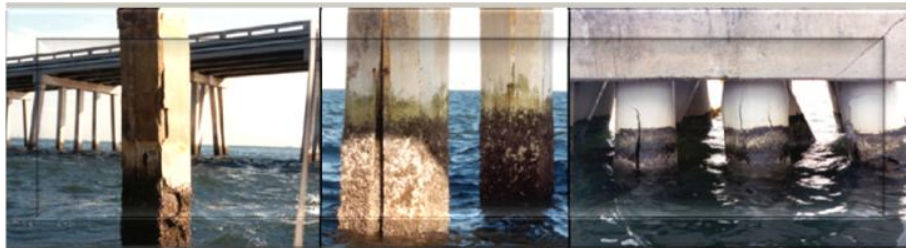
La relación Cl^-/OH^- es un parámetro muy aceptado para tomar en cuenta el inicio de la corrosión pues pesa más la acción de los cloruros que son despasivantes con la de los OH^- que permiten mantener pasivo al acero. Según lo descrito por Hausmann, el principio de la etapa crítica de la despasivación, a partir del cual la corrosión se desarrolla a una velocidad importante, corresponde cuando la relación Cl^-/OH^- es igual a 0.6 (D. A. Hausmann y V. K. Gouda), valor obtenido de la simulación de la solución contenida en los poros del concreto. ^[4]

Cuando la penetración de cloruros se efectúa dentro del concreto carbonatado superficialmente, el valor del pH bajo disminuye la estabilidad de los cloroaluminatos, logrando con ello producir iones cloruro libres aumentando la concentración. ^[5]

La corrosión del acero de refuerzo tiene efectos sobre la propia armadura (refuerzo), que disminuye de espesor y resistencia mecánica, sobre la adherencia

acero-hormigón; y sobre el propio hormigón, que se debilita y fragmenta. (Figuras 1 y 2.)

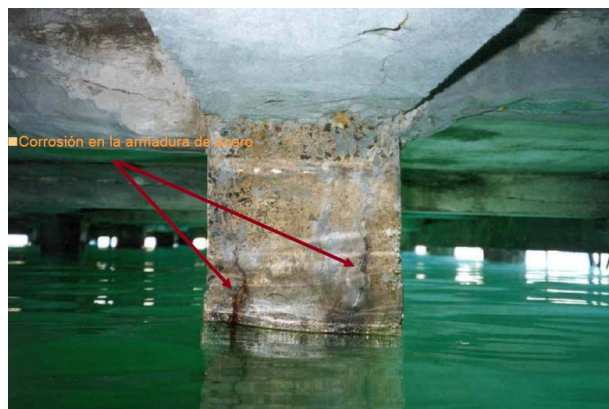
Figura 1. Estructuras marinas con daños por corrosión en el acero de refuerzo.



Fuente: www.basf.com.co/

El efecto directo más nocivo por acción de cloruros en la mezcla de concreto endurecido está constituido por la cristalización de las sales dentro de sus poros, la cual puede producir rupturas debidas a la presión ejercida por los cristales de sal.

Figura 2. Corrosión del acero de Refuerzo.



Fuente: www.basf.com.co/

2.4. MECANISMO DE CORROSIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE CONCRETO

La corrosión del acero en el hormigón se produce cuando existe una diferencia de potencial entre dos puntos de la armadura, de forma que se forma una pila electrolítica, en la que el ánodo y el cátodo se conectan a través del agua contenida en los poros de la pasta de cemento hidratada. El proceso anódico no puede producirse hasta que la capa protectora del acero se elimine en un ambiente ácido (por ejemplo, por carbonatación del hormigón) o se hace permeable por la acción de los iones Cl^- . El proceso catódico no se produce hasta que en la superficie del acero se dispone de una cantidad suficiente de oxígeno y agua. ^[6]

Las reacciones químicas de oxidación que se producen en el ánodo y en el cátodo de la pila electrolítica se describen en las ecuaciones siguientes:

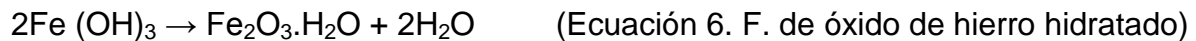
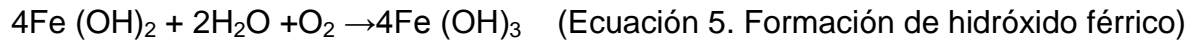
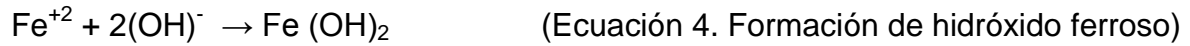


Inicialmente se produce hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico, de color negro, e hidróxido férrico, rojizo. En ausencia de suficiente oxígeno, no se forma óxido expansivo ya que no se puede desarrollar la formación de hidróxido férrico. ^[7]

La humedad relativa óptima para el proceso de corrosión se establece entre el 70% y 80%, reduciéndose de forma notable para humedades superiores debido a la reducción de la difusión del oxígeno a través del hormigón. ^[8]

Por otra parte, se puede observar que la reacción catódica produce iones $(\text{OH})^-$ lo que produce incrementos locales de alcalinidad en el cátodo, por lo que la capa pasivante se refuerza en las zonas catódicas.

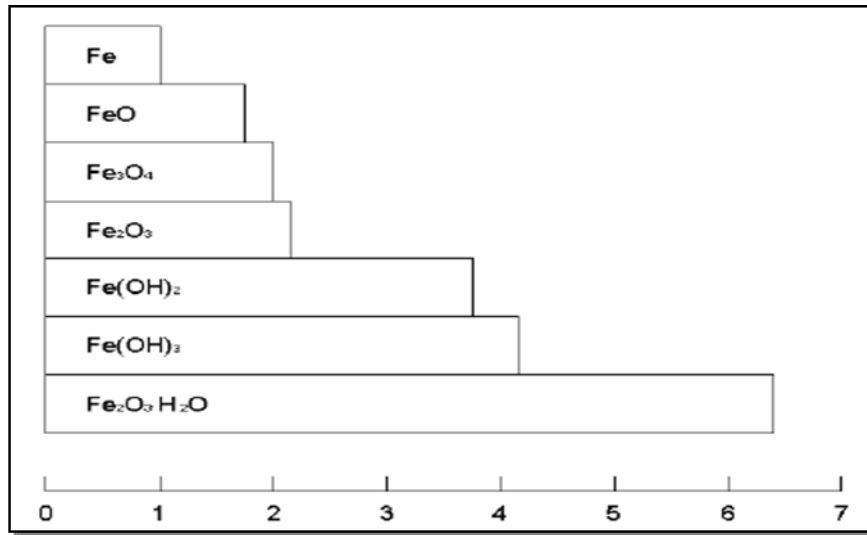
Una vez que se ha producido la reacción de oxidación y se han desprendido iones Fe^{2+} de la armadura, éstos quedan disueltos en el agua contenida en los poros del hormigón y se producen una serie de reacciones químicas que completan el proceso de corrosión:



Así, el óxido férrico Fe_2O_3 tiene un volumen dos veces superior al del acero que reemplaza, lo cual ya produce tensiones en el hormigón que rodea a la armadura. Sin embargo, cuando se hidrata y pasa a la forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aumenta su volumen hasta 7 veces el inicial de la armadura, causando la fisuración del hormigón y un desprendimiento del recubrimiento, lo cual facilita más la acción de los agentes agresivos y el aumento de la velocidad de corrosión.^[8] (Figura 3.)

La densidad de corriente de corrosión de un acero en estado pasivo embebido en hormigón es de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; al despasivarse, el acero se corroerá a una velocidad de al menos tres órdenes de magnitud mayor.^[9]

Figura 3. Volumen relativo de los Productos de Corrosión (Kumar, 1986).



Fuente: CORDERO MARIELA. Estudio de la vida útil de estructuras de hormigón pretensado frente a corrosión por cloruros. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2005, pg.14.

2.5. PASIVIDAD DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO

En condiciones normales, el acero embebido en el hormigón se encuentra protegido por una doble protección: física (el espesor del recubrimiento de hormigón) y química (el pH alcalino del hormigón, con valores habituales de 12-13, que sitúa al acero en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix, en la que se forma en la superficie del acero una capa protectora de óxido Fe₂O₃ de espesor muy pequeño, del orden de 100.000 Å, que impide toda corrosión ulterior).^[10]

Las reacciones de formación de esta capa protectora de óxido son:



Este hidróxido se adhiere fuertemente a la superficie del acero, y se le considera como una capa pasiva, o precursora que más tarde se oxidará transformándose en magnetita, Fe_3O_4 , de acuerdo a la siguiente reacción: ^[11]



Parte de esta capa de magnetita formada a partir del hidróxido puede oxidarse a otro producto energéticamente más estable como un oxihidróxido o un óxido férrico. ^[12]

Cabe mencionar que en esta transformación se da la producción de iones férricos Fe^{3+} , dando como resultado un catión más pequeño (0.055 nm) que se puede acomodar en intersticios más reducidos para formar nuevas estructuras.



En esta reacción todos los cationes ferrosos Fe^{2+} contenidos en la magnetita que se transforma, se convierten en cationes férricos, Fe^{3+} .

El oxihidróxido formado puede ser la lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$, o la goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$. Estos productos de corrosión son politipos, es decir compuestos con la misma composición química pero diferente estructura cristalina. ^[13] Pero también la magnetita, Fe_3O_4 , puede transformarse de fase de acuerdo a un proceso en estado sólido como sigue:



Sin embargo, la capa pasiva está formada no sólo de Fe_2O_3 , sino que es una mezcla de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 entremezclados con hidratos del cemento, aunque el

Fe_3O_4 no es un óxido pasivo, ya que su porosidad es muy elevada comparada con la del Fe_2O_3 .

La capa pasivante impide la disolución del Fe en las zonas anódicas, lo que imposibilita la reacción de corrosión aunque se cumplan el resto de condiciones necesarias, como la presencia de humedad y de oxígeno. La reacción catódica, no obstante, se puede realizar independientemente de la presencia de la capa pasivante.

La capa pasivante se mantendrá estable, en ausencia de cloruros, si en el agua contenida en los poros de la pasta de cemento hidratada se mantiene un valor de pH superior a 12, valor que se alcanza en un hormigón sano por la presencia de álcalis. Este valor alto del pH desciende sólo en condiciones excepcionales, como en el proceso de carbonatación o en un ataque por ácidos, momento en el que la capa pasivante desaparece y se inicia el proceso de corrosión.

2.6. CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO POR ACCIÓN DEL IÓN CLORURO

No obstante, en presencia del ión cloruro, no es necesario que se produzca una disminución del pH para que se destruya la capa pasivante, ya que ésta desaparece para un nivel de concentración crítico de Cl^- , que se establece en términos de la relación $[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]$.

Cuando la concentración de cloruros supera el 0.6% de la concentración de hidróxidos se empieza a detectar la corrosión en las armaduras. Esta concentración corresponde al 0.4% en peso del contenido de cemento en hormigones habituales aunque depende de las condiciones ambientales, especialmente de la humedad relativa y del grado de carbonatación del hormigón.^[8]

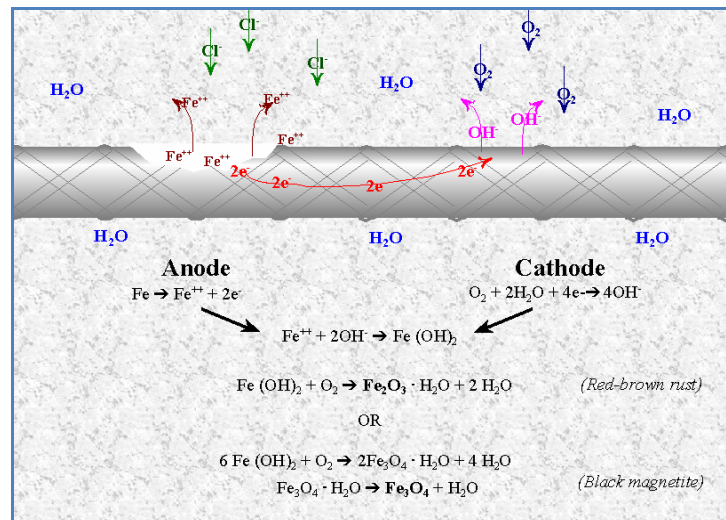
La acción de los cloruros produce una corrosión por picadura debido a que la capa pasivante se destruye sólo en pequeñas áreas de la superficie que actúan en las zonas anódicas, mientras que la capa pasivante actúa de cátodo de la reacción (Figura 4.)

El mecanismo de rompimiento se puede describir como un proceso de tres pasos:

1. Adsorción del ion Cl⁻ en la capa de óxidos.
2. Penetración del cloruro en el óxido.
3. Formación de complejos con el ion agresivo.

En este proceso la penetración por difusión del Cl⁻ en la capa de óxidos se da vía dislocaciones, límites de grano o imperfecciones, esto causa un severo cambio en la alta resistividad de la película pasiva aun antes de darse el rompimiento de la capa de óxido. ^[14]

Figura 4. Corrosión del acero de refuerzo del concreto por efecto de la penetración de cloruros.



Fuente: Corrosion Protection Service Life of Epoxy coated reinforcing steel in Virginia bridge decks, pg 8.

Las reacciones involucradas en la acción de los cloruros son las siguientes:



Se puede observar cómo el ión cloruro, aparte de destruir la capa pasivante, actúa sólo de catalizador de la reacción de corrosión ya que no se consume en la reacción, aunque en una etapa intermedia se haya formado cloruro de hierro.

Los cloruros de la solución de los poros del hormigón pueden causar roturas localizadas en puntos debilitados de la capa protectora del acero. El ión Cl^{-} penetra en la película de óxido, a través de los poros u otros defectos, con mayor facilidad que otros iones, como por ejemplo el SO_4^{2-} , o puede dispersar en forma coloidal la película de óxido e incrementar su permeabilidad. Se forman así diminutos ánodos de metal activo rodeados por grandes áreas catódicas de metal pasivo. ^[15]

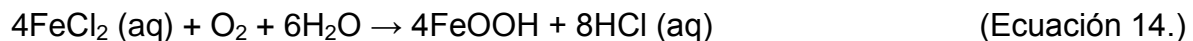
Así pues, el ataque por cloruros comienza con la picadura en los puntos débiles de la interfase acero-hormigón. Se puede generar un punto débil debido a: una caída local del pH, a un hueco de aire por mala compactación, a una fisura del hormigón o a un defecto de la superficie del acero. La formación de ánodos locales en los puntos débiles produce diferencias de potencial que atraen cloruros. Al eliminar el oxígeno en el comienzo de la picadura, la superficie de acero situada bajo los productos sólidos de la corrosión se acidifica, según la siguiente ecuación: ^[16]



Los iones cloruro forman complejos solubles con los iones hierro, lo que favorece la disolución del óxido de hierro. La formación de complejos de cloro podría consumir los iones de hierro libres presentes en la solución, y cambiar el equilibrio de las ecuaciones de formación de la capa pasiva, causando la disolución del óxido de hierro.

El efecto catalítico de los cloruros es mayor en el hormigón con presencia de oxígeno, debido a la descomposición de los complejos de cloro al difundirse en la picadura de corrosión, la cual es pobre en oxígeno en comparación con el hormigón rico en oxígeno.

Los complejos de cloro no son estables en presencia de oxígeno, según se describe en la siguiente ecuación:



El resultado es una acidificación mayor y una liberación de iones cloruro lo que causa una aceleración en la corrosión. Se han detectado valores del pH de 1,0 en las picaduras; a semejante pH, la disolución ácida del acero puede ser mucho más rápida que la corrosión electroquímica. ^[17]

Esta característica es lo que diferencia la corrosión localizada de la galvánica: donde la corrosión se acelera en la picadura o en la hendidura. Incluso en algunos casos, el nivel de cloruros no es lo suficientemente elevado como para producir la corrosión por picaduras de la armadura, pero sí como para iniciar la corrosión por hendidura en la interfase entre barra y hormigón; el mecanismo de esta corrosión se debe a la disolución, la acidificación local por la hidrólisis de los iones hierro y a los procesos de acumulación de cloruros. ^[15]

Los iones hidroxilo actúan en contra de este proceso reparando la capa dañada, pero la rotura de la capa es irreversible para una determinada relación cloruro/hidroxilo crítica, y entonces se produce la corrosión por picadura. La corrosión en las picaduras (ánodos) se produce electrolíticamente por reacciones catódicas en el área adyacente de acero sin corroer (cátodo). Como normalmente el área catódica es mayor que la anódica, la corrosión en las picaduras es intensa. ^[10]

2.7. FIJACIÓN DEL ION CLORURO ^[8]

No obstante, no todos los cloruros presentes en el hormigón son relevantes de cara a la corrosión, ya que parte de ellos se combina químicamente con el cemento y quedan incorporados a los productos de hidratación.

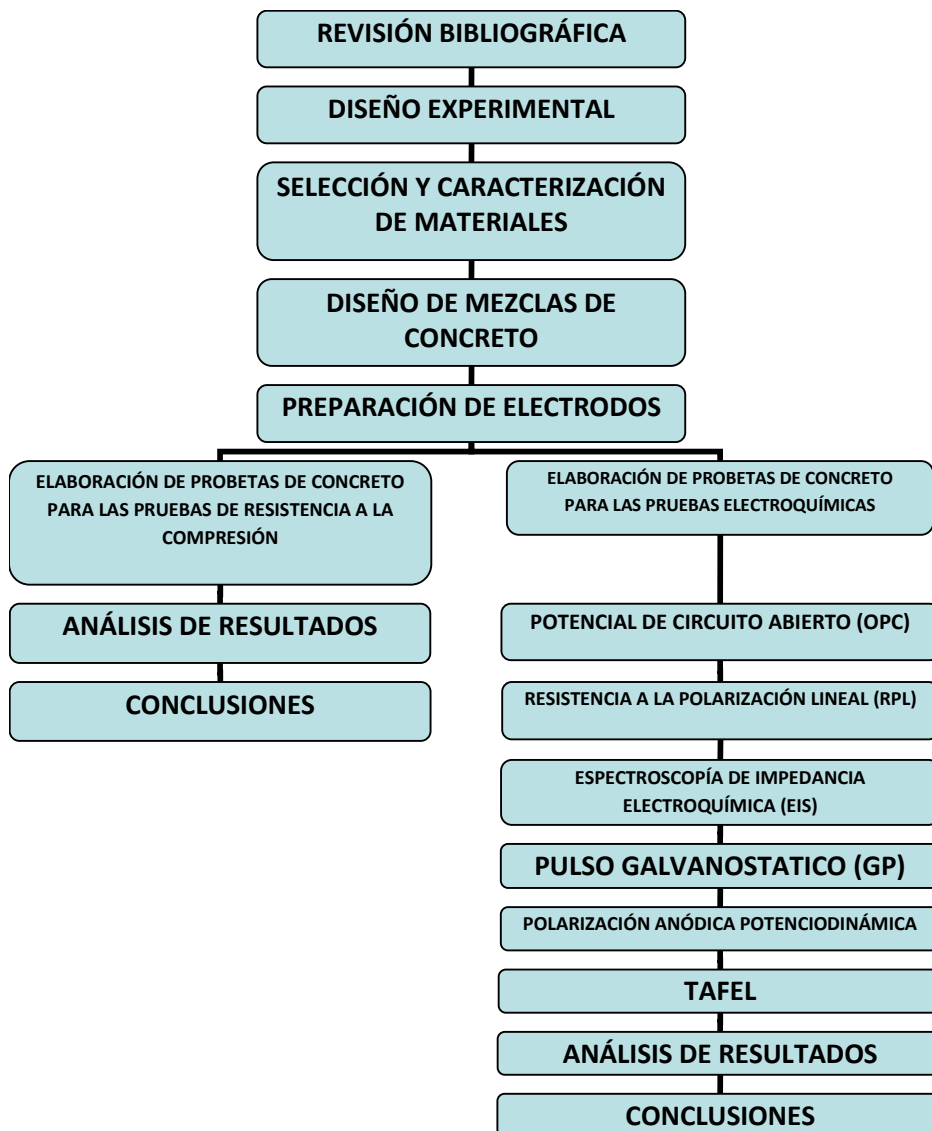
La principal forma de combinación de los iones cloruro es reaccionando con el C_3A para formar el cloroaluminato cálcico $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, llamado comúnmente Sal de Friedel, aunque también puede combinarse con el C_4AF formando un cloroferrato cálcico $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$. Los cloruros que restan sin combinar con el C_3A , llamados cloruros libres, son los que quedan disponibles para la reacción de corrosión de las armaduras.

Por lo tanto, se podría deducir que la forma de conseguir combinar el mayor número de iones cloruro sería aumentando el contenido de C_3A en el cemento y la cantidad de cemento del hormigón. No obstante, esto es correcto para los cloruros que están presentes en el hormigón durante la mezcla, porque se pueden combinar rápidamente con el C_3A , pero no para aquellos cloruros que penetran del exterior, que se combinan con menor facilidad.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Esta investigación se realizó siguiendo las etapas descritas en la Figura 5 y una breve descripción de cada una de las etapas desarrolladas se hace a continuación:

Figura 5. Diagrama de Flujo de la metodología experimental.



Fuente: autores del proyecto.

Con este proyecto se analizó el comportamiento electroquímico de un acero al carbono embebido en concreto, expuesto a un ambiente salino de NaCl al 3% en peso. Se estableció el efecto que tiene la relación agua/cemento y la adición de microsílíce como reemplazo parcial del cemento en el tiempo de despasivación del acero de refuerzo del concreto.

3.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se llevó a cabo durante todo el desarrollo de la investigación, se realizó una revisión del estado del arte y una recolección de información relacionada con los problemas de corrosión en estructuras de concreto reforzadas. Las fuentes de información corresponden a artículos y revistas especializadas, normas, trabajos de grado, libros e internet.

3.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para efectos de estudio se consideraron la relación agua/cemento (a/c) y el tipo de adición (Silica Fume). Con el fin de realizar un análisis representativo de la despasivación del acero de refuerzo del concreto, se sumergieron en la solución salina tres cilindros de concreto reforzado por cada tipo de mezcla, para la realización de las pruebas electroquímicas.

Además se realizaron pruebas de compresión, ya que el diseño de las mezclas de concreto se realizó con base en obtener una resistencia a 28 días de curado de la relación agua/cemento de 0.4 sin adición de microsílíce de 5000 psi. Lo anterior da un resultado de 36 probetas de concreto (18 sin refuerzo y 18 con refuerzo), en las

probetas con refuerzo se embebieron 2 electrodos de trabajo por cada probeta de concreto, para un total de 6 electrodos por tipo de mezcla. (Tabla 1.)

Tabla 1. Relación de la cantidad de probetas fabricadas para las pruebas mecánicas y electroquímicas realizadas a cada tipo de mezcla.

ENSAYO	CANTIDAD DE PROBETAS					
	PROBETAS TESTIGO			PROBETAS CON 10% DE MICROSILICE		
	a/c = 0.4	a/c = 0.5	a/c = 0.6	a/c = 0.4	a/c = 0.5	a/c = 0.6
Compresión	3	3	3	3	3	3
Electroquímicas	3	3	3	3	3	3

Fuente: autores del proyecto.

3.3. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para realizar el diseño de las mezclas de concreto, se seleccionó y caracterizó el cemento, la arena y la grava teniendo en cuenta las normas ICONTEC. Con base en las normas ICONTEC 77,⁵ ICONTEC 176⁶ e ICONTEC 237,⁷ se realizaron los ensayos de caracterización de agregados fino y grueso (arena y grava).

3.3.1. Cemento. Se utilizó cemento Portland Tipo I. Los análisis de composición química se realizaron por la Técnica de Espectrometría de Fluorescencia de rayos X. Los resultados de la composición se presentan en porcentaje en peso (%) y se

⁵ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Tamizado de materiales granulados (agregados o áridos). Bogota: ICONTEC. 2p.il. (ICONTEC 77).

⁶ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar la densidad y absorción de agregados gruesos. Bogota: ICONTEC. 2p. (ICONTEC 176).

⁷ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar el peso específico y la adsorción de agregados finos. Bogota: ICONTEC. 1p.il. (ICONTEC 237).

relacionan en la Tabla 2; a su vez, los análisis físicos fueron suministrados por el fabricante y son relacionados en el Anexo B (Figura 23), cumpliendo con las normas NTC 121 y 321, para un cemento portland tipo I.

Tabla 2. Composición química del cemento Portland Tipo I.

Compuesto	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	ZrO ₂
Porcentaje	72.496	14.917	4.312	3.297	2.679	1.376	0.540	0.208	0.132	0.026	0.018

Fuente: GIC

3.3.2. Adición Mineral (Microsílice o Silica Fume). Se empleó como adición, con el fin de mejorar la resistencia química y mecánica del concreto. Según el fabricante SIKA COLOMBIA, esta adición garantiza una alta densidad en el concreto, pues se obtiene una porosidad hasta 10 veces menor que la obtenida en un concreto convencional. La disminución de la permeabilidad de la matriz del concreto impide la penetración de agentes agresivos, aumentando la vida útil del concreto. En la Tabla 3 se relaciona las características de la adición mineral, según datos del fabricante.

Tabla 3. Composición de la Microsílice.

ASPECTO	POLVO FINO GRIS OSCURO
Contenido de SiO ₂	> 90%
Pérdida al fuego	< 5%
Superficie específica	> 30 m ² /g
Humedad	< 5 % aproximadamente
% pasa por tamiz 325	99%
Diámetro promedio	0.5 μm

Fuente: SIKA

3.3.3. Agregados. Los agregados finos y gruesos fueron suministrados por PREVESA. La caracterización de ellos se realizó de acuerdo a las normas ICONTEC 77,176 y 237, en el Centro de caracterización de Materiales, de la Escuela de Ingeniería Civil, de la Universidad Industrial de Santander. Los resultados obtenidos son reportados en el Anexo B (Tablas 29 a 31).

3.3.4. Agua. El agua utilizada para la fabricación del concreto fue agua potable suministrada por el acueducto de Bucaramanga, bajo los requisitos de la norma ASTM C 94. En el Anexo B (Figura 24) se relaciona su análisis químico, el cual es realizado por la misma empresa.

3.4. DISEÑO DE MEZCLAS DE CONCRETO

Teniendo en cuenta los datos obtenidos en la caracterización del cemento, agregado grueso y fino, se realizó el diseño de las mezclas siguiendo las notas técnicas de Tecnoconcreto S.A. y se utilizó la relación suministrada por el fabricante del cemento CEMEX, para obtener las proporciones de los materiales, partiendo de las relaciones agua/cemento (a/c) escogidas con anterioridad (0.4, 0.5 y 0.6), de acuerdo con su uso a nivel industrial, se elaboraron las siguientes mezclas descritas en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables para el diseño de las mezclas.

RELACION AGUA/CEMENTO (a/c)	0,4
	0,5
	0,6
TIPO DE ADICIÓN	10% Microsílice

Fuente: autores del proyecto.

3.4.1. Dosificación. Se tiene que para fabricar un 1 m³ de concreto, de relación a/c = 0.4, las cantidades a emplear se relacionan en la Tabla 5:

Tabla 5. Proporción de materiales para elaboración de las probetas de concreto.

MATERIALES	PROPORCIONES (Kg/m ³)
Cemento	525
Arena	787
Grueso	848
Agua	210

Fuente: autores del proyecto.

El peso de cada componente de la mezcla para cada relación agua/cemento (a/c = 0.4, 0.5 y 0.6) obtenida se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Dosificación de las mezclas de concreto.

MATERIALES (kg/m ³)	PROBETAS TESTIGO			PROBETAS CON ADICIÓN		
	a/c = 0,4	a/c = 0,5	a/c = 0,6	a/c = 0,4	a/c = 0,5	a/c = 0,6
Cemento	525	525	525	472.5	472.5	472.5
Arena	787	787	787	787	787	787
Grueso	848	848	848	848	848	848
Microsilice (10%)	No contiene	No contiene	No contiene	55.2632	55.2632	55.2632
Agua	210	262.5	315	211.10528	263.8816	316.65792

Fuente: autores del proyecto.

3.5. DESCRIPCIÓN DE LA NOMENCLATURA

Para la identificación de los diferentes parámetros de estudio, se asignó una nomenclatura a cada espécimen (Tabla 7), los números y letras se refieren a:

- ❖ 4, 5 y 6 a la relación agua/cemento ($a/c = 0.4, 0.5$ y 0.6).
- ❖ B espécimen testigo o blanco, sin adición de microsílíce.
- ❖ M espécimen con adición de 10% de microsílíce como reemplazo parcial de material cementicio.

Tabla 7. Nomenclatura de los especímenes.

PROBETAS TESTIGO			PROBETAS CON ADICIÓN		
$a/c = 0,4$	$a/c = 0,5$	$a/c = 0,6$	$a/c = 0,4$	$a/c = 0,5$	$a/c = 0,6$
4B	5B	6B	4M	5M	6M

Fuente: autores del proyecto.

3.6. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

3.6.1. Electrodo de trabajo (Torones). Como electrodo de trabajo se utilizó la varilla central (alma) de un torón grado A 250 adquirido en la empresa EMCOCABLES S.A., de la cual se cortaron barras de 15 cm de longitud, el diámetro de cada varilla es de aproximadamente 2.7 mm. (Figura 6.)

Figura 6. Torón grado A 250.

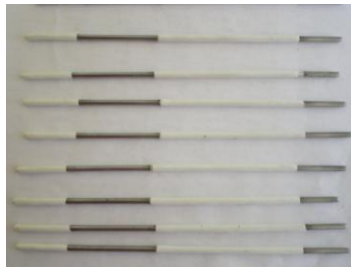


Fuente: autors del proyecto.

La preparación de los electrodos de trabajo (acero de refuerzo del concreto) comprendió la aplicación de recubrimiento epóxico catalizado con poliamida, para limitar el área de trabajo en la solución a 3.52 cm^2 . El método de aplicación utilizado fue el recomendado por el proveedor. (Figura 7.)

Después de transcurrido el tiempo de curado recomendado por los fabricantes para el sistema de recubrimiento se procedió a la fabricación de las probetas de concreto.

Figura 7. Preparación superficial del electrodo de trabajo y aplicación del recubrimiento para la limitar el área de trabajo para los ensayos electroquímicos.



Fuente: autores del proyecto.

Los electrodos de trabajo y contraelectrodos fueron pulidos con lija No 600 y desengrasados con alcohol etílico, para asegurar su buen estado superficial. Posteriormente fueron secados y dejados en desecador hasta el momento de ser embebidos en las respectivas mezclas de concreto, tal y como se indica en la norma ASTM G 1-90.

3.6.2. Electrodo de referencia y contraelectrodo. Como electrodo auxiliar o contraelectrodo se utilizó barras de acero inoxidable 304 de aproximadamente 4.5

mm de diámetro, y 15 cm de longitud. (Figura 8.). El electrodo usado como referencia fue de plata/cloruro de plata.

Figura 8. Electrodo auxiliar o contraelectrodo.



Fuente: autores del proyecto.

3.7. ELABORACIÓN DE PROBETAS

Para la elaboración de las probetas se utilizaron moldes de PVC cilíndricos de aproximadamente 16 cm de longitud por 7.5 cm de diámetro. Se mezclaron los componentes cemento, arena, aditivo, grava y agua, agitando continuamente, para asegurar una buena homogeneización, y se procedió a agregar la mezcla al molde en tres capas, con el fin de compactarla (25 golpes en cada capa, según la norma ICONTEC 92)⁸ y de adicionar adecuadamente los electrodos ya elaborados. (Figura 9 y 10.)

⁸ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar la masa unitaria de los agregados. Bogotá: ICONTEC. 1969. 2p. il. (ICONTEC 92).

Figura 9. Componentes de las mezclas de Hormigón.



Fuente: autores del proyecto.

Figura 10. Preparación de las probetas de concreto.



Fuente: autores del proyecto.

Las muestras de hormigón son cilindros de 7.5 cm de diámetro y 15 cm de longitud aproximadamente, en ellas se embebieron 3 varillas (2 electrodos de trabajo y un contraelectrodo), dando un recubrimiento aproximado a los electrodos de trabajo de 10 mm de concreto a los lados y de 2.5 cm en la parte inferior, teniendo un área expuesta para los ensayos de corrosión de 3.52 cm², además se colocó cinta de teflón para aislar en la parte donde la varilla emerge del hormigón, para prevenir un ataque localizado por el fenómeno de aireación diferencial.

Se desmontaron al siguiente día y se colocaron en un recipiente plástico con agua, con el fin de iniciar su etapa de curado, la cual tiene una duración de 28 días. Posteriormente se sacaron del recipiente y se ubicaron en una pileta o recipiente que contenía la solución salina de NaCl al 3%.

3.8. PREPARACIÓN Y EXPOSICIÓN DE LOS CILINDROS DE CONCRETO REFORZADOS A CICLOS DE HUMECTACIÓN/SECADO EN AMBIENTE SALINO

Existe en la actualidad investigaciones donde utilizan diferentes concentraciones de soluciones de NaCl para evaluar el ataque por cloruros, en general, no se encuentra el motivo por el cual son elegidas (Hong, K., Hooton, R.D., 1999; Okada, K., Kobayashi, K., Miyagawa, T., 1988; U. Scheneider, S. W. Chen, 1997; Schießl Peter, Moersch J., Wiegrink KH, 1994; Pfeifer D.W., Landgren J.R., Perenchio W., 1986, etc.). Sin embargo de estas soluciones la que más reproduce las condiciones de un ambiente marino es la de 3% NaCl. Esta solución ha sido muy utilizada en diferentes artículos para determinar velocidades de corrosión del acero de refuerzo del concreto.

Esta solución se preparó utilizando sal de mar, llegándose a obtener las condiciones de un pH de 8.5 y conductividad de 50 mS/cm aproximadamente, colocando la solución final en una pileta (recipiente). Las probetas de concreto fueron sumergidas en el ambiente salino a temperatura ambiente, para controlar la concentración de la solución se realizaron mediciones de pH y conductividad, de igual forma la solución se cambiaba de forma periódica.

Las probetas se expusieron a ciclos de humedad-secado en la solución salina, ya que este método de transporte acelera la velocidad de penetración de los iones cloruro dentro del material (K. Hong & R.D. Hooton, 1999). Según las características climáticas de Bahía Málaga (Régimen de marea con cambios cada seis horas entre 3.5 a 4.5 metros).⁹ Se eligieron ciclos de humedad de 24 horas y ciclos de secado de 24 horas (Múltiplos de 6).

⁹ <http://www.ccc.org.co/accion/103/k.html>.

Todas las probetas se colocaron en un mismo recipiente que contenía la solución salina, asegurando el mismo ataque durante la duración del ensayo y con idénticas condiciones de humedad y temperatura. (Figura 11)

Figura 11. Probetas en etapa de humectación y secado en solución salina de NaCl al 3%.



Fuente: autores del proyecto.

3.9. PRUEBAS REALIZADAS

Dentro de las pruebas que se realizaron para el desarrollo del proyecto se encuentran pruebas de análisis químico, análisis metalográfico, resistencia a la compresión de las mezclas de concreto, y ensayos electroquímicos.

3.9.1. Análisis de la composición química del torón

El análisis de la composición química del electrodo de trabajo, se realizó en los laboratorios del C.D.P (Centro de desarrollo productivo de joyería) de Bucaramanga, por medio de un espectrómetro de Fluorescencia de rayos X de energía dispersa Shimadzu EDX 800 HS.

3.9.2. Análisis metalográfico del alambre central del torón¹⁰

La preparación de las probetas y el análisis microestructural se efectuó de acuerdo al siguiente procedimiento:¹¹

3.9.2.1. Corte y montaje de las probetas. Se realizaron cortes al alambre con tamaños aproximados de 10mm y 5mm para determinar la microestructura de la sección longitudinal y transversal respectivamente. Las probetas se montaron en baquelita para permitir su posterior utilización en el proceso de desbaste y pulido (Figura 12).

3.9.2.2. Desbaste y pulido mecánico. El desbaste de las muestras se realizó en lijas de carburo de silicio número 240, 320, 400, 600 y 1200, según la norma ASTM E 3-01. Posteriormente las muestras se pulieron mecánicamente durante 5 minutos utilizando como abrasivo una suspensión silicoidal con un tamaño de partícula de 0.5 y 0.05 μm en un paño MICROCLOTH® de Buehler.

Figura 12. Descripción del montaje de las probetas para análisis metalográfico (Sección longitudinal y Transversal).



Fuente: autores del proyecto.

¹⁰ Torón: Está formado por un número de alambres de acuerdo a su construcción, que son enrollados helicoidalmente alrededor de un centro, en una o varias capas. Los alambres se fabrican en aceros de alto carbono y su elevada resistencia se deriva de la acritud inducida durante el proceso de trefilado o de un tratamiento térmico posterior de ``patentado. ``

¹¹ ASTM E 3-01. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

3.9.2.3. Ataque químico. La solución que se utilizó para revelar la microestructura del acero fue el reactivo Nital al 2%, el ataque químico posterior se hizo por inmersión durante 5 segundos, después se expuso la probeta a chorro de agua para remover el ataque y una limpieza final con algodón y alcohol; por último la probeta se dejó en un desecador durante un día, dejándola lista para su posterior análisis.

3.9.2.4. Microscopia óptica. La observación de las superficies sin ataque y con ataque químico se realizó en el microscopio digital HIROX modelo KH 7700, en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander. (Figura 13)

Figura 13. Microscopio digital HIROX modelo KH 7700.



Fuente: autores del proyecto.

3.9.3. Ensayos de resistencia a la compresión

Se realizó la prueba de resistencia a la compresión de las mezclas de concreto sin acero de refuerzo teniendo en cuenta la norma ICONTEC 673, "Ensayo de Resistencia y Compresión de Cilindros normales de hormigón." Para que los resultados tengan validez se hicieron 3 cilindros de concreto por cada tipo de mezcla, como lo recomienda la norma.

3.9.4. Ensayos electroquímicos

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potencióstato/galvanostato marca GAMRY (Software Gamry Framework versión 3.2). Así mismo, todas las medidas se realizaron en condición de inmersión parcial de 2/3 de la probeta en una solución conductora de NaCl con 3% de concentración en peso. El tiempo total de exposición fue de 224 días, dentro de los cuales se realizaban las pruebas electroquímicas de forma periódica.

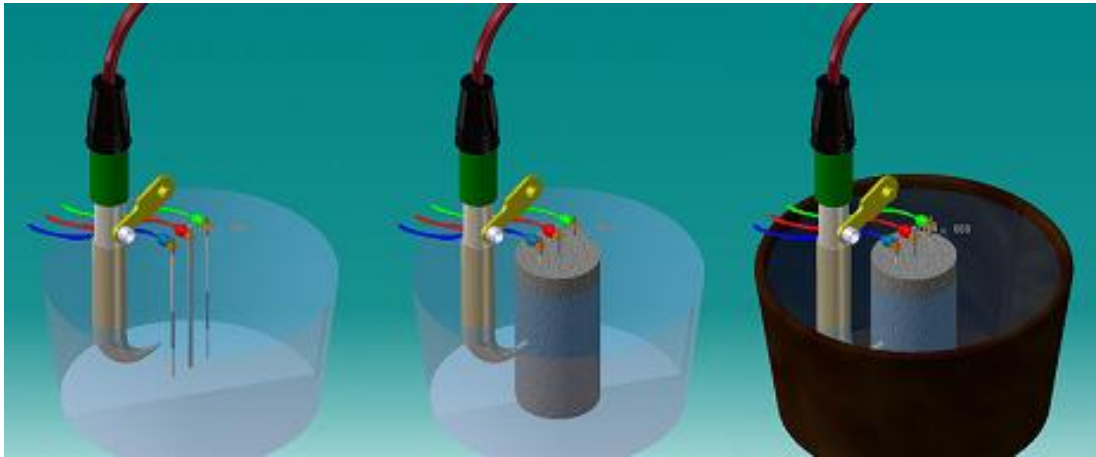
3.9.4.1. Celda electroquímica

La celda electroquímica consta de un arreglo de tres electrodos, que incluyó un electrodo de trabajo (alambre central del Torón), como electrodo de referencia un electrodo de Plata/ cloruro de plata en compartimiento separado (capilar de Luggin) y se utilizó varillas cilíndricas de acero inoxidable 304 como electrodos auxiliares con el fin de garantizar una distribución uniforme de corriente sobre la probeta de concreto. En todas las pruebas el electrolito conductor empleado fue una solución con NaCl analítico de 99% de pureza empleado al 3% de concentración en peso de agua. Las características de la solución analítica fueron:

- ❖ pH entre 6.5 – 7.
- ❖ Conductividad: 48 mS/cm – 49.5 mS/cm.
- ❖ Temperatura: 22°C – 23.5°C.

La distribución de los electrodos en la probeta y la configuración de la celda para pruebas electroquímicas se puede observar en las Figuras 14 y 15.

Figura 14. Diagrama esquemático de la celda de tres electrodos para ensayos electroquímicos.



Fuente: autores del proyecto.

Figura 15. Montaje de la celda electroquímica en el Laboratorio.



Fuente: autores del proyecto.

3.9.4.2. Medidas de Potencial en Circuito Abierto. Las medidas de potencial en circuito abierto se interpretaron siguiendo la norma ASTM C 876-91 “Standard

Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete”. Para la toma de potenciales, se dejó que el sistema alcanzara un estado estable.

3.9.4.3. Medidas de Resistencia a la Polarización Lineal. Las medidas de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron siguiendo la norma ASTM G 59 “Standard Practice for Potentiodynamics Polarization Resistance Measurements”. Se utilizó una velocidad de barrido de 0.17 mV/s, en un rango de potencial desde -20 mV hasta +20 mV a partir del potencial de corrosión, con el fin de determinar el valor de la pendiente de la curva (potencial vs. densidad de corriente) y hallar la densidad de corriente de corrosión por medio de la ecuación de Stern-Geary. En las medidas se utilizó la constante B como 26 mV para acero activo y 52 mV para acero pasivo, situación que es ampliamente aceptada en la literatura internacional.

3.9.4.4. Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia desde 100 Hz hasta 0.01Hz, imponiendo una señal sinusoidal AC de 20 mV y 7 puntos por década.

3.9.4.5. Medidas de Pulso Galvanostático. Se utilizó una amplitud del pulso de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración. Esta es la amplitud recomendada en la literatura internacional sobre la aplicación de pulsos en concretos, con el fin de garantizar la no perturbación del electrodo de trabajo de manera sustancial y no permitir al sistema electroquímico iniciar el proceso faradáico de transporte de carga. La determinación de la densidad de corriente de corrosión se desarrolló por medio de la ecuación de Stern-Geary con datos de resistencia a la polarización

lineal, y de capacitancia interfacial provenientes del análisis morfológico de las curvas.

3.9.4.6. Curvas de polarización potenciodinámicas. Las curvas de polarización Potenciodinámicas fueron obtenidas polarizando desde -200 mV hasta +1500 mV con respecto al potencial libre de corrosión (E_{corr}) y a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Esta prueba se realizó a los 6 meses de exposición de las probetas al ataque por cloruros, para corroborar el estado del acero de refuerzo (activo o pasivo).

3.9.4.7. Ensayos Tafel. Esta prueba debe realizarse después de corridas las anteriores, debido a que el potencial que se aplica en esta prueba es alto y por lo tanto destruye la capa formada en el electrodo. Se realizó una polarización entre \pm 250 mV y una velocidad de barrido de 1 mV/s. Igualmente que la prueba de polarización anódica Potenciodinámica se realizó al final del tiempo de investigación.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ELECTRODO DE TRABAJO

La composición química del torón se expone en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición química del torón.

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO (%)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
Hierro	98.658	0.122
Manganeso	0.835	0.013
Silicio	0.443	0.016
Aluminio	0.023	0.017
Fosforo	0.016	0.006
Azufre	0.024	0.004

Fuente: GIC.

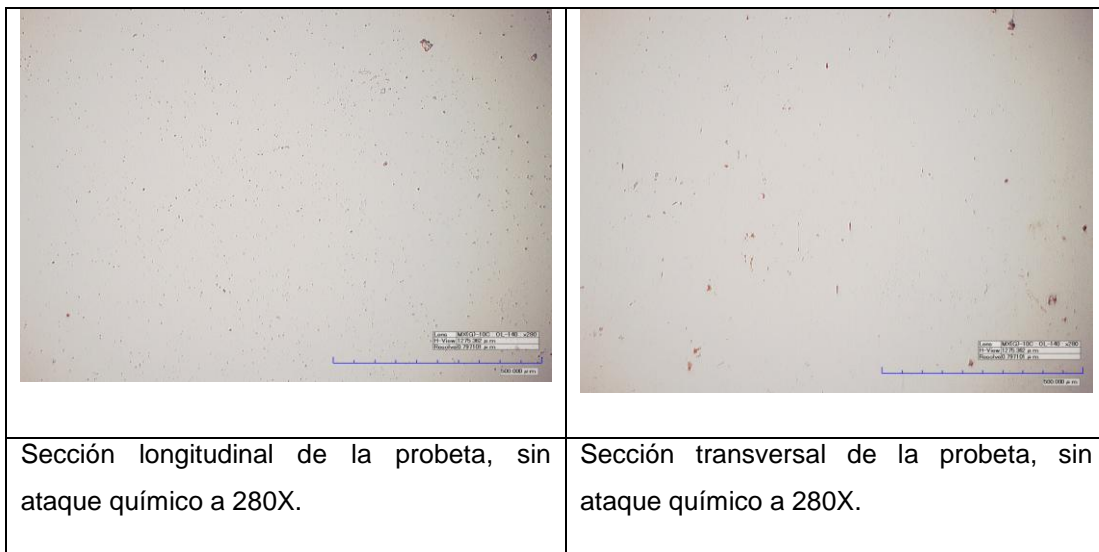
4.2. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

La aleación exhibe una estructura constituida por granos alargados de perlita y ferrita, típica de un acero al carbono hipoeutectoide estirado en frío (Granos alargados por la trefilación). La perlita presente es de tipo laminar y de orientación normal al eje longitudinal del grano. Sin embargo como se puede observar existen inclusiones no metálicas tanto en la muestra longitudinal como transversal. La presencia de los granos alargados se atribuye a la deformación inducida durante el proceso de fabricación del Torón. (Figuras 16 a 19)

La microestructura del acero demuestra que después de la operación de trefilado del alambre este no fue sometido a un tratamiento térmico posterior. La microestructura obtenida por microscopía óptica permite identificar la presencia de partículas, algunas grandes e irregulares y otras pequeñas y redondeadas.

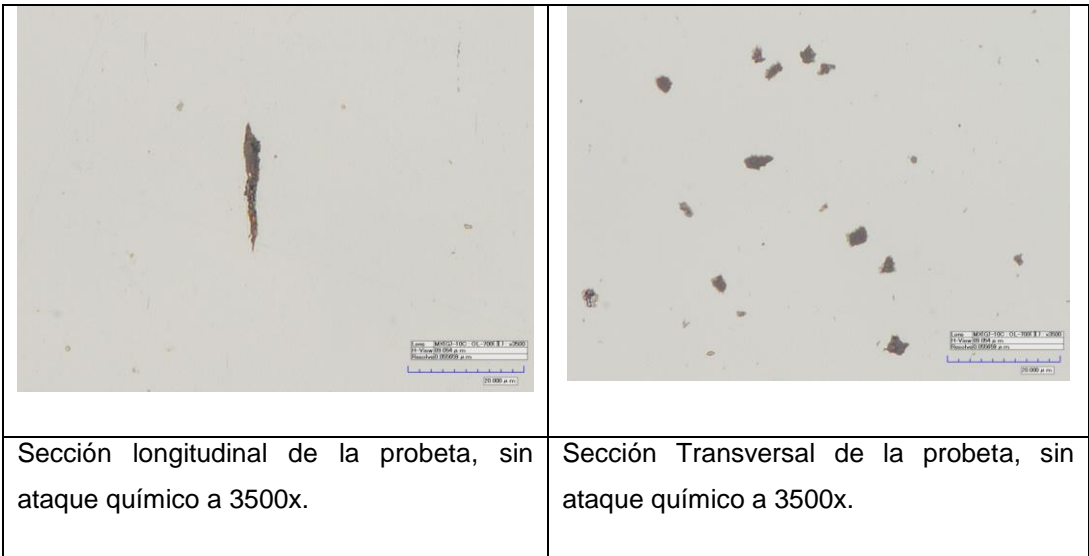
Debido a la observación de partículas presentes en la microestructura se recomienda determinar la microestructura empleando la técnica de Microscopía electrónica de barrido (SEM/Espectrómetro EDS- Energy dispersive X ray spectroscopy), para determinar el tamaño, forma y composición química.

Figura 16. Sección longitudinal y transversal de la probeta, sin ataque químico a 280x.



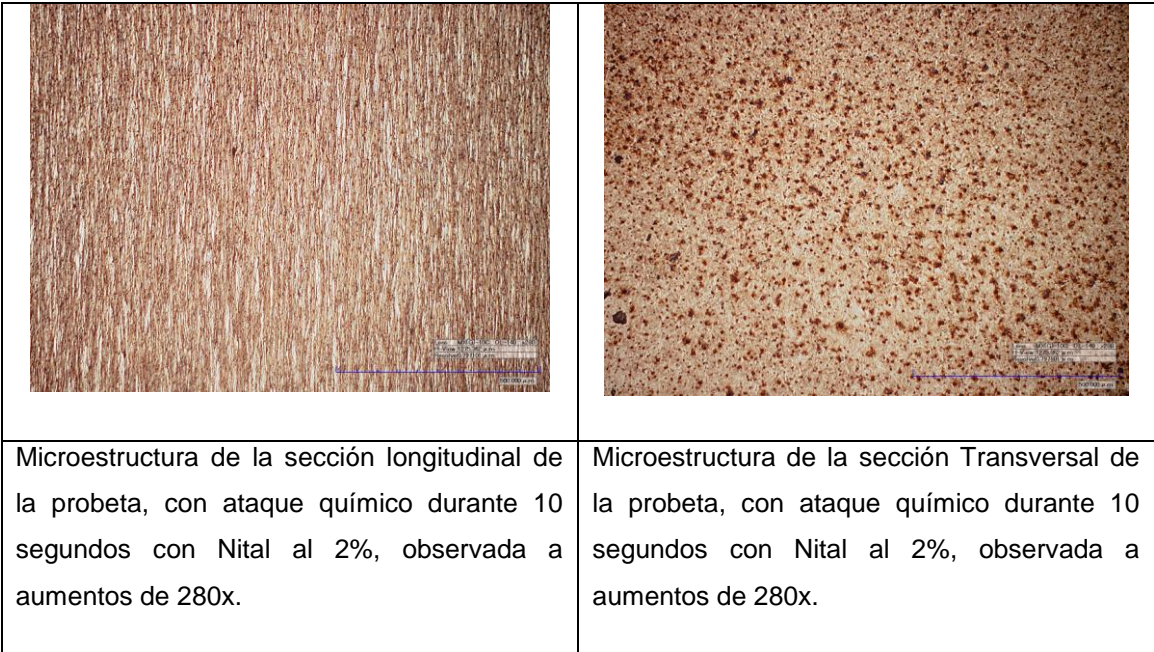
Fuente: autores del proyecto.

Figura 17. Sección longitudinal y transversal de la probeta, sin ataque químico a 3500x.



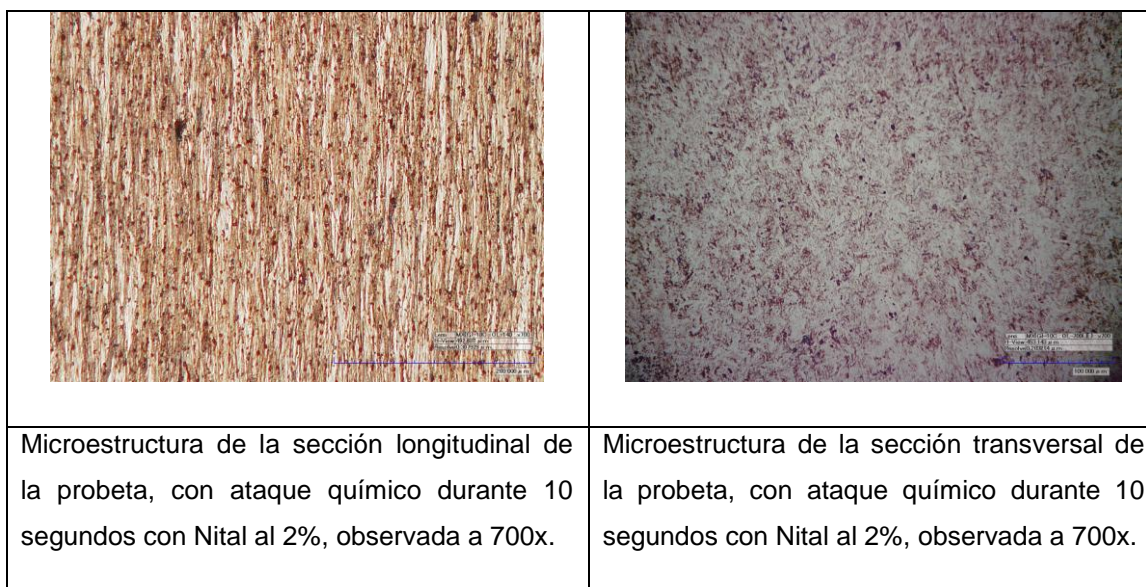
Fuente: autores del proyecto.

Figura 18. Microestructura de la sección longitudinal y transversal de la probeta, con ataque químico durante 10 segundos con Nital al 2% a 280x.



Fuente: autores del proyecto.

Figura 19. Microestructura de la sección longitudinal y transversal de la probeta, con ataque químico durante 10 segundos con Nital al 2% a 700x.



Fuente: autores del proyecto.

4.3. PRUEBA DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Los resultados obtenidos para cada tipo de mezcla, a los 14 y 28 días, se pueden observar en la Tabla 9: 0.4B (a/c = 0.4; sin adición), 0.4M (a/c = 0.4; con 10% microsílíce), 0.5B (a/c = 0.5; sin adición), 0.5M (a/c = 0.5; con 10% microsílíce), 0.6B (a/c = 0.6; sin adición), y 0.6M (a/c = 0.6; con 10% microsílíce).

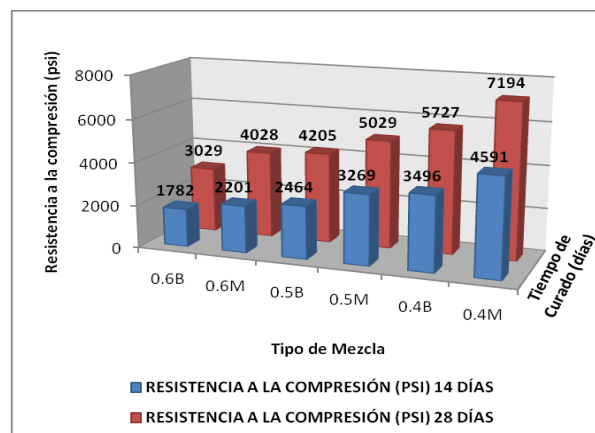
Tabla 9. Resultados de la prueba de resistencia a la compresión.

MEZCLA	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (PSI)	
	14 DÍAS	28 DÍAS
0.6B	1782	3029
0.6M	2201	4028
0.5B	2464	4205
0.5M	3269	5029
0.4B	3496	5727
0.4M	4591	7194

Fuente: autores del proyecto.

En la Tabla 9 y en la Gráfica 1, se puede observar la influencia de la relación agua/cemento y de la microsíllice sobre la resistencia a la compresión desarrollada por las mezclas a los 14 y 28 días de curado. Es importante tener en cuenta que la resistencia mecánica depende notablemente de la cantidad, calidad de los materiales y de la adecuada proporción entre ellos, así como de una buena elaboración y curado.

Gráfica 1. Resultados de la prueba de resistencia a la compresión en las diferentes mezclas.



Fuente: autores.

Las mezclas de relación agua/cemento de 0.6 ($a/c = 0.6$) presentan una resistencia a la compresión baja en comparación con las mezclas elaboradas para las relaciones agua/cemento de 0.5 y 0.4 ($a/c = 0.5$ y 0.4); esto se debe a que las mezclas con alta relación agua/cemento (a/c) presentan una cierta porosidad, la cual disminuye notablemente la compactación, generando una deficiencia en la resistencia mecánica desarrollada.

Como se puede observar en la Gráfica 1, a los 14 días de curado las mezclas $a/c = 0.6$ desarrollan una baja resistencia a la compresión en comparación con las

mezclas de $a/c = 0.5$ y 0.4 ; a los 28 días de curado continuo aumentando la resistencia a la compresión, conservándose el comportamiento ($a/c = 0.6 < a/c = 0.5 < a/c = 0.4$).

La microsílíce aumenta la resistencia del concreto debido a que durante el proceso de curado se generan reacciones químicas (reacción puzolánica) entre la microsílíce y los componentes del concreto, las cuales generan una mezcla densa, disminuyendo la porosidad.

Comparando las mezclas testigo y las mezclas con reemplazo de cemento por microsílíce en un 10%, las resistencias registradas de las mezclas con microsílíce se mantuvieron por encima de la mezcla testigo a las diferentes edades, registrándose para 4M una máxima resistencia a los 28 días de 25.6 % más que la mezcla 4B, para 5M de 19.6 % más que la mezcla 5B y para 6M de 33% más que la mezcla 6B.

4.4. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los principales parámetros electroquímicos que caracterizan el proceso de corrosión del acero en el hormigón, potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fueron monitoreados regularmente.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fue determinada a partir de la ecuación de Stern-Geary de acuerdo a la siguiente expresión: ^[18]

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (\text{Ecuación 15})$$

En la ecuación anterior, β_a y β_c son las pendientes anódicas y catódicas de Tafel. Dichos parámetros dependen de la cinética de las reacciones de corrosión. Andrade y colaboradores ^[19], publicaron valores típicos de B para acero en

contacto embebido en mortero. De acuerdo a estas investigaciones, el acero en estado pasivo de corrosión ($E_{corr} > -75$ mV vs. Ag/AgCl) presenta valores de B aproximadamente iguales a 0,052V, mientras que el valor de B para las barras de acero en estado activo de corrosión ($E_{corr} < -225$ mV vs. Ag/AgCl) es 0,026 V.

4.4.1. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE DESPASIVACIÓN MEDIANTE MEDIDAS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OPC).^[20]

Previo a la evaluación electroquímica, es necesario realizar pruebas de potencial a circuito abierto (OPC), por un lapso de tiempo; de esta manera se facilita el alcance de un estado de equilibrio para obtener el potencial de circuito abierto el cual es aproximado al potencial de corrosión (E_{corr}).

De acuerdo con la norma ASTM C 876, la probabilidad de iniciación de la corrosión (Despasivación), es superior al 90% en circuito abierto, para potenciales más negativos que -225 milivoltios, en relación con el electrodo de Ag/AgCl.^[21, 22]

El criterio de interpretación de la ASTM es el más conocido, pero debe ser aplicado con precaución porque se ha desarrollado empíricamente a partir de los datos obtenidos de tableros de puente americanos expuestos a sales fundentes, ver Tabla 10. También influye la disponibilidad de oxígeno: cuando el flujo de oxígeno está restringido, como en las estructuras sumergidas, se detectan potenciales muy negativos, pero no son indicativos de corrosión.^[10]

Tabla 10. Criterio ASTM C 876 de interpretación del potencial de media pila.

Criterio ASTM C 876 de interpretación del potencial de media pila	
Potencial del acero vs. Electrodo de Referencia Ag/AgCl	Probabilidad de corrosión
> -75 mV	Menor del 10%
Entre -75 y -225 mV	Desconocida
< -225 mV	Más del 90%

Fuente: autores del proyecto en base a la norma ASTM C 876.

A continuación se presentan las mediciones de potencial a circuito abierto realizadas al acero embebido en los diferentes tipos de mezclas:

De acuerdo a los valores de la Tabla 10, en la gráfica E vs. T, se trazaron líneas para delimitar las zonas de probabilidad de corrosión para el acero.

Durante los 224 días de monitoreo de potencial de circuito abierto las probetas de concreto presentaban buen aspecto, sin fisuración aparente. Las mediciones se realizaron al final de los ciclos de inmersión en NaCl al 3%. El análisis de las gráficas de potencial a circuito abierto obtenidas de cada una de las probetas en estudio, se realizó de acuerdo a los criterios de evaluación establecidos por la norma ASTM C-876-91, (Tabla 11, Tabla 32 del Anexo C y Gráfica 2.)

En la Gráfica 2, se observa el comportamiento del potencial de corrosión como función del tiempo de exposición para las probetas testigo y especímenes con adición de 10% de microsílíce, cuya relación a/c es 0.4, 0.5 y 0.6 con un recubrimiento de concreto de 10 mm. Los datos que se reportan corresponden al promedio de 2 o tres mediciones para cada tipo de mezcla.

Como se puede observar los valores de los potenciales no fueron más positivos que los -75 mV lo que indica que los especímenes se mantuvieron los primeros 128 días en la zona de incertidumbre de acuerdo con ASTM C-876-91. Los potenciales en las probetas ya mencionadas comenzaron con valores entre -112 mV y -243 mV al inicio de la experimentación, y conforme fue transcurriendo el tiempo de exposición, aproximadamente hasta los 98 días, se registraron valores de potencial más nobles, que van desde los -89 mV a -140 mV, esto significa que la capa pasiva se fortaleció (Gráfica 2), correspondiendo a un estado de pasivación en base al diagrama de Pourbaix de la Figura 20. ^[23]

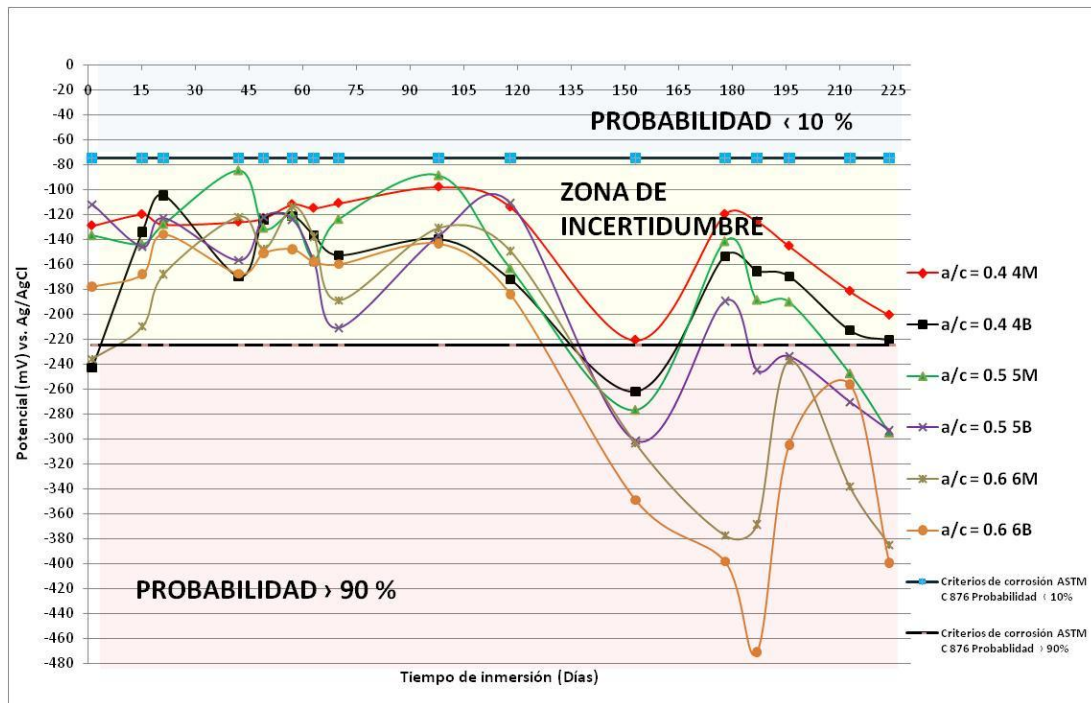
Tabla 11. Medidas del Potencial de circuito abierto (OCP) de los especímenes (milivoltios vs. Ag/AgCl).

TIEMPO DE INMERSIÓN (DÍAS)	a/c = 0.4		a/c = 0.5		a/c = 0.6	
	4M	4B	5M	5B	6M	6B
1	-129	-243	-137	-112	-236	-178
15	-120	-134	-144	-146	-210	-168
21	-128	-105	-128	-123	-168	-136
42	-126	-170	-85	-157	-122	-167,5
49	-123	-124	-131	-122	-148	-151
57	-112	-121,5	-121	-124	-114	-148
63	-115	-137	-156	-158	-138	-158
70	-111	-153	-124	-211	-189	-160
98	-98	-140	-89	-137	-131	-143,4
118	-114	-172,3	-163,4	-111,1	-149,5	-184
153	-220,798	-262,092	-276,74	-301,462	-303,5	-348,813
178	-119,844	-153,51	-141,744	-189,558	-377,274	-398,163
187	-125,684	-165,633	-188,7	-244,859	-368,541	-470,953
196	-145,337	-169,859	-190,211	-233,845	-237,292	-304,884
213	-181,513	-213,135	-247,533	-270,375	-338,47	-256,272
224	-200,7	-221	-295	-293,4	-385	-399,3

Fuente: autores del proyecto.

En la Gráfica 2, se observa que el potencial presenta cambios en función del tiempo hacia valores más positivos, durante los primeros días de exposición, este comportamiento se podría asociar a que en la superficie del acero se produce la nucleación y crecimiento de una película de hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$.^[24]

Gráfica 2. Mediciones de Potencial a circuito abierto (OCP) de las probetas en exposición en NaCl al 3%.



Fuente: autores del proyecto.

El mecanismo de formación de hidróxido ferroso en la superficie del acero en la solución alcalina de los poros de concreto se debe al siguiente argumento: ^[3]

En el ánodo se produce la disolución del Fe, los cationes Fe^{+2} , pasan a la solución poro y los electrones recorren el acero hasta llegar al cátodo según la siguiente reacción anódica:



Los electrones generados en la reacción anódica son capturados por los constituyentes del electrolito y se combinan con el oxígeno y el agua para formar iones oxidrilo:

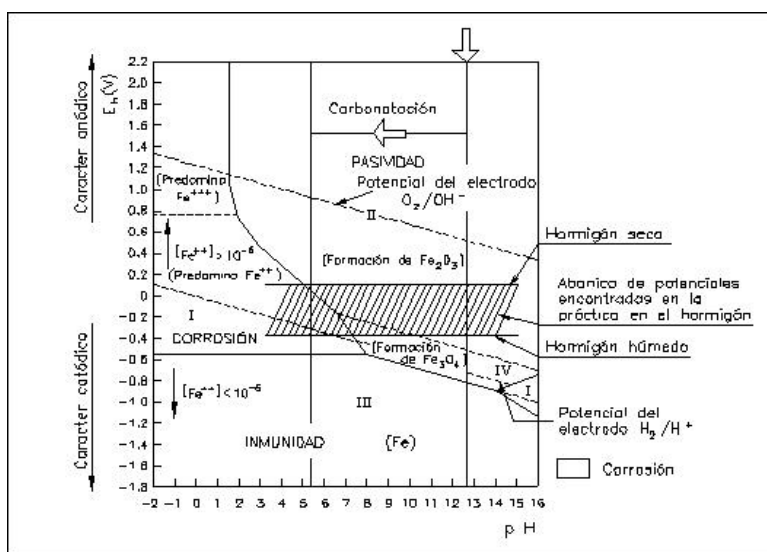


Los iones oxidrilo viajan a través del electrolito y se combinan con los iones Fe^{+2} para formar hidróxido:



Luego se puede considerar que probablemente el acero estaba recubierto con esta capa de hidróxido ferroso la cual se considera como una capa precursora o una capa prepasiva, la cual evolucionó a productos más estables. [25] Asimismo, durante los primeros días se produjo de manera paralela la disolución del acero y la formación de la capa pasiva.

Figura 20. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en Hormigón.



Fuente: GÁLLIGO ESTÉVEZ, J. M. (1998). Los procesos de corrosión de las armaduras. En CEDEX. Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid: Ed.

El cambio en la pendiente de las curvas se puede atribuir a la transformación de la capa prepasiva de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a magnetita o a un óxido férrico; cabe anotar que el

cambio de potencial en dirección anódica causado por la formación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ propicia la adsorción de más oxígeno disuelto el cual puede cambiar su forma y contribuir a la nucleación de un óxido, pero en todo caso durante los 224 días de exposición el potencial no llega al límite donde se considera que el acero se encuentra en estado pasivo. ^[26]

Se puede decir que conforme crece la película pasiva, el potencial cambia hacia valores más nobles indicando que la película es protectora, este cambio de potencial se considera significativo pero no suficiente para asegurar la protección del acero ya que de acuerdo al criterio de la norma ASTM C-876, el potencial que exhiben las probetas durante los primeros 98 días se encuentran en la zona de incertidumbre, a tiempos mayores el potencial disminuye y sobrepasa el límite inferior de los -225 mV por lo que indicaría una interpretación del sistema de dos maneras:

Una despasivación del acero debido a la llegada de cloruros con una consecuente nucleación de picaduras o una polarización catódica debido al agotamiento de oxígeno en la interfase acero – concreto. ^[3]

Los valores de los potenciales para la relación a/c 0.4 con 10% de microsilíce (4M) van desde -129 a -200,7 mV demostrándose su pasividad durante el tiempo de exposición, y por otro lado, el comportamiento de los potenciales para las demás mezclas dejan ver que existen periodos de activación del sistema. En el caso de las probetas testigo con relación a/c de 0.6 (Gráfica 2). Los valores de los potenciales registrados fueron los menos nobles.

Los tiempos correspondientes a una corrosión activa para cada acero embebido en los diferentes tipos de mezclas se representan en la Tabla 12.

Tabla 12. Tiempo de Despasivación de los especímenes en base a la norma ASTM C 876.

TIPO DE MEZCLA	6B	6M	5B	5M	4B	4M
TIEMPO DE DESPASIVACIÓN (Días)	128	135	138	137	138	No se despasivó

Fuente: autores del proyecto.

El tiempo de despasivación fue de 128 días para el testigo de $a/c = 0.6$ (6B), 135 días para el espécimen con 10% de microsilíce de $a/c = 06$ (6M), 138 días para 5B, 137 días para 5M, 138 días para 4B y para el espécimen 4M, el tiempo de 224 días de monitoreo no fue suficiente para determinar el tiempo de despasivación. La razón del comportamiento del espécimen 4M podría ser atribuida a una baja permeabilidad ocasionada por una baja relación agua–cemento y el reemplazo parcial de cemento por microsilíce.

De la misma forma se observó una repasivación (regeneración de la película pasivante sobre las picaduras preexistentes) luego del periodo de despasivación, debido a que el potencial a circuito abierto se hace más noble y la intensidad de corriente medida es menor. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Tiempo de repasivación y despasivación de los especímenes en base a la norma ASTM C 876.

TIPO DE MEZCLA	6B	6M	5B	5M	4B	4M
TIEMPO DE REPASIVACIÓN (Días)	No cumple con el criterio de la ASTM C 876		170	163	162	No se despasivo
SEGUNDO TIEMPO DE DESPASIVACIÓN (Días)			184	207	No se despasivó	

Fuente: autores del proyecto.

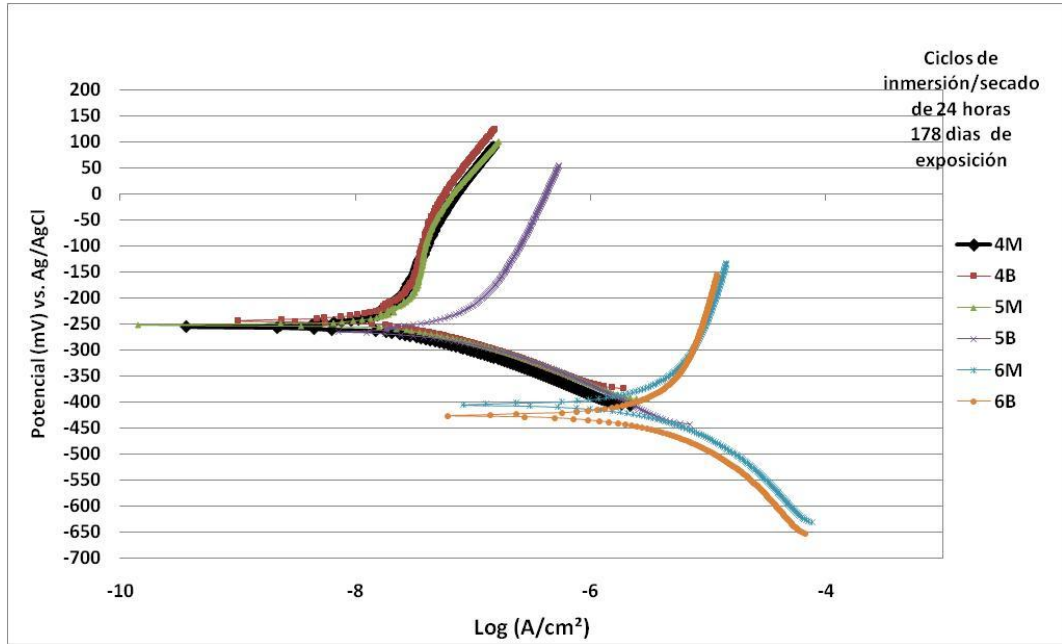
4.4.2. ENSAYOS DE TAFEL

En la Gráfica 3, se muestran las curvas Tafel obtenidas para los electrodos embebidos en las mezclas testigo y con adición de 10% de microsílíce a los 178 días de exposición en NaCl al 3%, se puede observar que tanto para la probeta 6B como para la 6M, existe una predisposición al aumento de las velocidades de corrosión, en comparación con las demás mezclas. En la Tabla 14, se presentan los cálculos de los ensayos de Tafel, donde se puede observar que las dos anteriores probetas presentan densidades de corriente de 1,91212 y 1,93745 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Debido a que la evaluación electroquímica es muy extensa para esta investigación, solamente se presentan los resultados del electrodo más representativo de cada mezcla, para el cual se muestra la medición de 2 probetas. Densidades de corrosión superiores a 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ normalmente indican corrosión activa. Rodríguez et.al., proponen la Tabla 15. [6, 27]

El límite entre corrosión activa y pasiva se sitúa entre 0.1 a 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, que en corrosión generalizada suponen 1- 2 mm/año. Este límite se aplica cuando en el proceso se forma herrumbre (óxidos expansivos que fisuran el recubrimiento). En el caso de que el óxido sea invisible al ojo humano, velocidades incluso de 0.5 a 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ no dan lugar a fisuración del recubrimiento, al no tener estos óxidos carácter expansivo. Estructuras que se corroen de 0.1 a 0.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ produciendo óxidos expansivos causaran para un periodo de 10 – 20 años la fisuración del recubrimiento. Valores de 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, la producirán en 1 a 2 años. [28]

En consecuencia, si se comparan las intensidades de corrosión medidas, con la interpretación de los resultados de la Tabla 15, que clasifican la armadura como pasiva ($< 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), baja, moderada o elevada corrosión ($> 1,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), entonces las probetas 6B y 6M, se encuentran despasivadas.

Gráfica 3. Curvas Tafel obtenidas para los diferentes especímenes a los 178 días de exposición en NaCl al 3%.



Fuente. Autores del proyecto.

Tabla 14. Cálculo de los ensayos de Tafel.

TIPO DE MEZCLA	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV)	β_a (V/Decada)	β_c (V/Decada)
4M	0,01733	-256	0,01553	-0,067
4B	0,01875	-244	0,01694	-0,067
5M	0,02225	-252	0,01873	-0,062
5B	0,05383	-266	0,05914	-0,074
6M	1,91212	-406	0,03138	-0,092
6B	1,93745	-427	0,03526	-0,094

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 15. Criterio para interpretar las densidades de corriente de corrosión.

icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	icorr\times0.0116 (mm/año)	Grado de Corrosión
< 0.1	< 0.00116	Despreciable
0.1 - 0.5	0.00116 - 0.0058	Moderado
0.5 – 1	0.0058 - 0.0116	Elevada
> 1	> 0.0116	Muy elevada

Fuente: autores del proyecto.

4.4.3. POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA

Con esta prueba electroquímica se establece el comportamiento catódico y anódico de los electrodos de trabajo embebidos en los diferentes tipos de mezclas, mediante un barrido potenciodinámico que cubre ambas zonas. La técnica electroquímica mencionada se aplicó según la norma ASTM G 59- 61. La Gráfica 4, presenta las curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes especímenes a los 224 días de exposición en NaCl al 3%. Se puede observar una tendencia, que a medida que se aumenta la relación agua-cemento (a/c), la densidad de corriente se desplaza hacia la derecha y el potencial de corrosión disminuye, mostrando una disolución anódica para todas las probetas.

Una posible explicación a este fenómeno viene dado por la pérdida de las propiedades dieléctricas de la capa pasivante, con el tiempo de exposición; que se puede observar en los resultados de impedancia (estos resultados se analizan en la sección 4.4.5), los cuales indican que al aumentar la relación agua-cemento, es más notorio, el cambio que experimenta la capa protectora, la cual pasa de ser resistiva (barrera fisicoquímica) a capacitiva; esto puede ser debido a la alta permeabilidad que presentan las mezclas 6M y 6B, aumentando el ingreso o paso tanto de los iones cloruro (Cl^-) como del oxígeno (O_2) a través del recubrimiento de concreto hacia el acero de refuerzo.

Se propone que a bajas relaciones agua - cemento, como las probetas 4M y 4B, por su baja permeabilidad estas necesitan de mayor tiempo para lograr una misma saturación de humedad y oxígeno, en comparación con las otras mezclas.

Las curvas potenciodinámicas (Ver Gráfica 4), muestran una tendencia similar a los fenómenos descritos anteriormente para la misma relación agua-cemento, de donde se puede inferir que influye más el efecto de la relación agua-cemento (a/c), que el reemplazo parcial de material cementante, para la dosificación empleada en esta investigación.

La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de corrosión (mpy)} = 0.13 \cdot (I_{\text{corr}}) \cdot (W_e / \rho) \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde W_e es el equivalente electroquímico del peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, ρ es la densidad del material (g/cm^3), y 0.13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la velocidad de corrosión en milímetros por año (mpy), cuando I_{corr} es expresada en $\mu\text{A/cm}^2$. En la Tabla 16 se presentan los parámetros obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica.

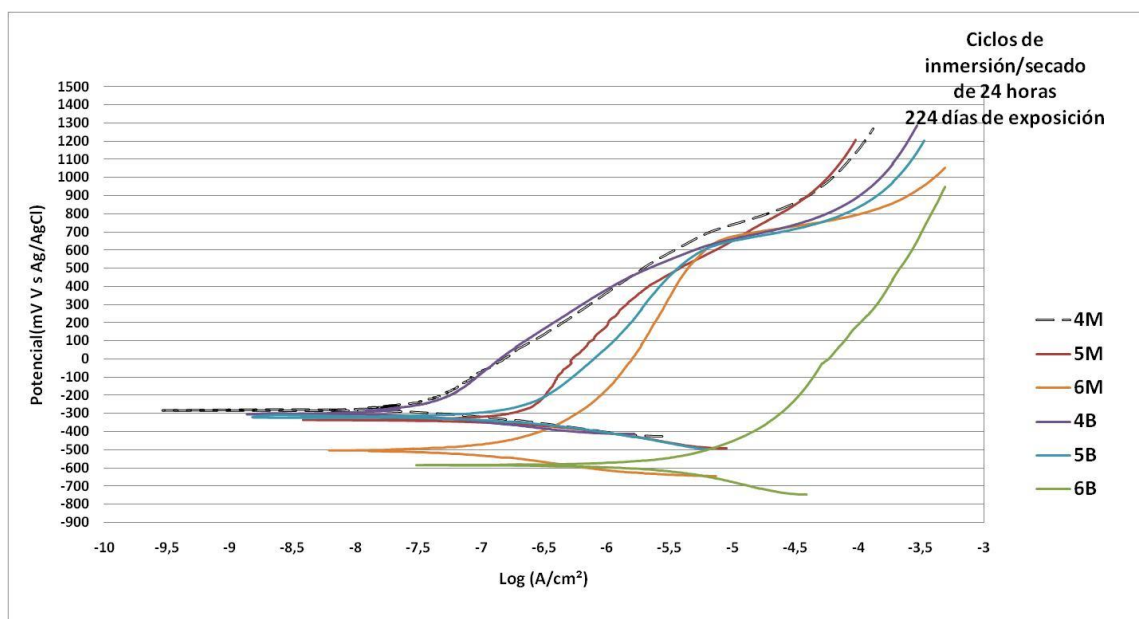
En general se puede observar el avance del proceso corrosivo al incrementar el tiempo de exposición de los especímenes. Para este tiempo de exposición la corriente de corrosión aumenta en el orden:

Testigo > Con adición de 10% Microsílice.

Este tipo de comportamiento se cumple de idéntica manera al comparar, independientemente, los gráficos Tafel correspondientes a los especímenes Testigo y con adición de microsílice en la mezcla, a pesar que las pruebas se realizaron a diferentes tiempos de exposición.

Se aprecia que los especímenes con microsílíce tienen un comportamiento más noble que el Testigo; coincide esto con un menor valor de en la corriente de corrosión y por tanto en la velocidad de corrosión.

Gráfica 4. Curvas Potenciodinámicas anódicas obtenidas a los 224 días de exposición para las diferentes probetas.



Fuente: autores del proyecto.

Con base en los resultados presentados en la Tabla 16, el espécimen 6B presenta densidades de corriente de corrosión que indica un estado activo (Despasivación del acero de refuerzo), según el criterio de densidades de corriente de corrosión de la Tabla 15.

Tabla 16. Parámetros obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica.

TIPO DE MEZCLA	<i>E</i>corr (mV)	<i>i</i>corr (μA/cm²)	<i>M</i>py
4B	-304	0,062431	0,028792828
5B	-321	0,275173	0,126908249
6B	-586	1,164694	0,537150361
4M	-285	0,026826	0,012372001
5M	-335	0,154046	0,071045154
6M	-503	0,079982	0,036887251

Fuente: autores del proyecto.

Puesto que las pruebas de polarización potenciodinámica y potencial a circuito abierto no fueron concluyentes con respecto a la presencia o no de la despasivación del acero de refuerzo se realizaron ensayos de pulso galvanostático corto (GP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), resistencia a la polarización lineal (RPL), y Tafel.

4.4.4. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (RPL)

Con esta prueba se obtuvieron los valores de R_p y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), utilizando la ecuación de Stern Geary (Ec. 15). Andrade y colaboradores ^[19], publicaron valores típicos de B para acero embebido en concreto. De acuerdo a estas investigaciones, el acero en estado pasivo de corrosión ($E_{corr} > -75$ mV vs. Ag/AgCl) presenta valores de B aproximadamente iguales a 0,052V, mientras que el valor de B para las barras de acero en estado activo de corrosión ($E_{corr} < -225$ mV vs. Ag/AgCl) es 0,026 V. Se utilizó el anterior valor para el cálculo de las densidades de corriente de corrosión (i_{corr}). En la Tabla 17 y 18 se muestran los resultados obtenidos por medio de esta técnica para cada tipo de mezcla a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.

Tabla 17. Mediciones de Rp para las diferentes mezclas.

DÍAS	Rp (ohm.cm ²)					
	4B	5B	6B	4M	5M	6M
21	1000000	687477	69552	2000000	879998	1000000
63	786408	857744	1000000	3000000	2000000	1000000
98	803490	860747	734860	1000000	986837	918239
118	1000000	658384	611376	931956	874916	1000000
164	905883	382459	28276	1000000	960659	212410
196	1000000	1000000	36763	3000000	2000000	415327
213	2000000	674351	26041	2000000	1000000	283593

Fuente: autores del proyecto.

Según Berke¹² valores de 1.45 y 3.62 Kohm, equivalentes, para un área expuesta de 3,52 cm², a 5104 ohm.cm² y 12742,4 ohm.cm² respectivamente, condiciones estas señaladas como de corrosión severa ($R_p < 5104 \text{ ohm.cm}^2$) y de inicio de la corrosión o despasivación ($R_p < 12742,4 \text{ ohm.cm}^2$). Valores superiores a 12742,4 ohm.cm² indican estado pasivo del acero. Y todo ello en base a experimentaciones llevadas a cabo con cementos Portland diversos.

A partir de los resultados de la Tabla 17, se puede inferir que según lo anterior ninguna de las probetas presento despasivación del acero de refuerzo, a excepción de la probeta 6B que presenta una tendencia marcada a partir de los 118 días a despasivarse, ya que la Rp disminuyó de forma notoria registrando valores de 26041 ohm.cm² a los 213 días. Del mismo modo se pudo destacar también, el comportamiento comparativo superior mostrado por la mezcla 4M, del orden de 2.000.000 ohm.cm² a los 213 días de exposición en NaCl al 3%, ubicado por encima del nivel límite superior propuesto por Berke. Esto corrobora el mayor grado de protección que para el acero tenía y tiene que ofrecer las mezclas con bajas relaciones agua-cemento (a/c). Este comportamiento previsto coincide con

¹²BERKE, N.S., et al. Use of laboratory techniques to evaluate long term durability of steel reinforcing concrete exposed to to chloride ingress. SP 145-16. Third Canmet/ ACI International Conference of Durability of Concrete, Nice, France, 1994, pp. 299-329.

lo observado en los potenciales a circuito abierto (OPC), en cuanto a las fluctuaciones de los resultados y de la tendencia de cada tipo de mezcla, en cuanto a los tiempos de iniciación del proceso de corrosión.

Si comparamos los resultados de la Tabla 18 con los criterios de velocidad de corrosión de la Tabla 15, solo los especímenes 6B y 6M se despasivaron entre los 118 y 164 días de exposición en NaCl al 3%, presentando la mezcla 6B mayores densidades de corriente de corrosión. Esto indica que los especímenes de baja relación agua-cemento permanecen durante un mayor tiempo en estado pasivo.

Tabla 18. Densidades de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) obtenidas mediante mediciones de Resistencia a la Polarización para las diferentes mezclas.

DÍAS	Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)					
	4B	5B	6B	4M	5M	6M
21	0,026	0,037	0,373	0,013	0,029	0,026
63	0,033	0,030	0,026	0,008	0,013	0,026
98	0,032	0,030	0,035	0,026	0,026	0,028
118	0,026	0,039	0,042	0,027	0,029	0,026
164	0,028	0,067	0,919	0,026	0,027	0,122
196	0,026	0,026	0,707	0,008	0,013	0,062
213	0,013	0,038	0,998	0,013	0,026	0,091

Fuente: autores del proyecto.

4.4.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó como una técnica para comparar las respectivas resistencias a la corrosión del acero embebido en las diferentes mezclas de concreto.

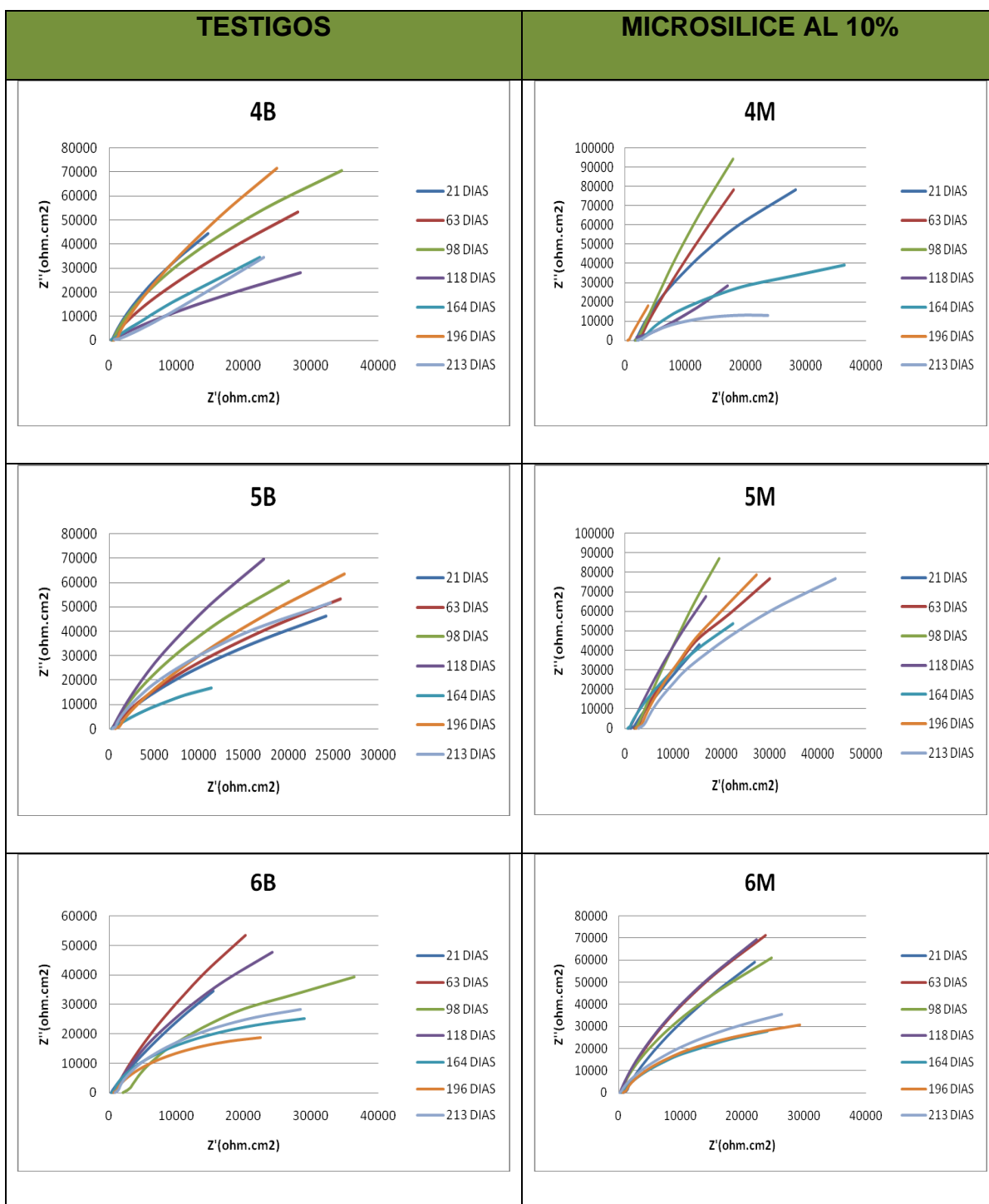
4.4.5.1. Diagramas de Nyquist Experimentales.

Los diagramas de Nyquist se muestran en las Grafica 5. Se puede observar el avance del proceso corrosivo al incrementar el tiempo de exposición de los especímenes de concreto.

Los diagramas de impedancia indican la presencia de dos constantes de tiempo.

Los diagramas de Nyquist experimentales obtenidos muestran la presencia de un doble domo, los cuales no se comportan como semicírculos ideales, lo que indica que la capa de óxido metálico formado no es completamente homogénea, además, a medida que se incrementa el tiempo de exposición de las probetas, el domo disminuye su tamaño, incrementando así la velocidad de corrosión. Se puede decir que el primer domo a frecuencias intermedias pasa de ser resistivo a capacitivo, por lo tanto la primera capa óxido metálico-electrolito pasa de ser una barrera física que impide el paso de electrones protegiendo el material, a una capa más porosa permitiendo la transferencia de carga con el metal. Por otra parte el segundo semicírculo representa la interface metal-óxido metálico. Estos dos arcos cambian a medida que aumenta el tiempo de exposición de las probetas en el medio salino. Es así como a los primeros días (21 y 63) para los testigos y las probetas con 10% de microsílíce el primer arco disminuye de tamaño y el segundo arco aparece abierto. De acuerdo con las características descritas de los diagramas de impedancia y su evolución durante el tiempo de exposición, puede decirse que el primer arco es característico del proceso de transferencia de carga en el metal en paralelo con la carga de la doble capa eléctrica. El segundo arco capacitivo estaría asociado al producto de corrosión o herrumbre que está en proceso de formación, la cual se consolida con el aumento del tiempo de exposición. Con el aumento de tiempo de exposición la herrumbre se estabiliza y se constituye en una barrera al paso de especies hacia la interface metálica.

Gráfica 5. Diagrama de Nyquist Experimentales a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



Fuente: autores del proyecto.

Para las probetas 4M y 5M el segundo arco aparece completamente abierto entre los días 63 y 98, lo que indica de procesos de difusión de especies pero debido a que el ensayo de impedancia no fue posible trabajarlo a más bajas frecuencias, no se logró mostrar el comportamiento Warburg.

Para el caso de las probetas 4M, 5M y 6M, la impedancia aumento con el transcurso del tiempo, dando como resultado un mejor comportamiento del hormigón con este porcentaje de adición a la difusión de cloruros; esto se explica desde el punto de vista de su acción puzolánica ya que hay una mayor formación de los silicatos de calcio hidratados (reacción puzolánica) que junto con los productos procedentes de las reacciones entre la sílice y los demás componentes del mortero mejoran la impedancia de la mezcla, es por esto que se presenta un arco a bajas frecuencias, el cual se debe a procesos que ocurren en la doble capa (acero-concreto).

Con el paso del tiempo se observa un aumento en la resistencia óhmica de la mezcla, lo cual se debe a la formación de silicatos, es decir con la adición del 10% de microsílíce, se tiene una mayor actividad puzolánica, en otras palabras, una mayor velocidad de reacción de la sílice con los compuestos del cemento para la correspondiente formación de los silicatos. También se presenta la disminución en los valores de R_p comparando los tres tipos de mezclas con y sin aditivo (ver Tabla 19), que indica un aumento en la corrosión del acero de refuerzo (Ver Tabla 20). Esto fue corroborado con los valores de potencial de circuito abierto muy negativos, los cuales fueron tomados con fines comparativos, a su vez la técnica de resistencia a la polarización presenta valores de R_p que igualmente son comparados con los R_p de EIS.

De acuerdo a los diagramas de EIS y datos de OPC, se inició la despasivación del concreto reforzado para cada uno de los diferentes tipos de mezclas entre los 118 y 164 días de exposición, confirmando que el proceso para la despasivación no se

presenta de manera súbita una vez que se alcanzan condiciones propicias, sino que resulta en forma paulatina hasta completarse.

Tabla 19. Valores de Rp para los diferentes tipos de mezcla obtenidos mediante la simulación en el software Zview.

DÍAS	Rp (ohm.cm ²)					
	4B	5B	6B	4M	5M	6M
21	347890	205360	306520	448870	731600	462460
63	193090	235190	372000	1374900	538820	468350
98	299330	391120	105780	8112000	2299200	306180
118	430370	699110	236570	>10 ⁸	1170300	482110
164	258870	110290	58142	1335500	374020	83837
196	605700	417170	50535	4179500	610280	77088
213	792840	214400	73098	36710	339070	112920

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 20. Densidades de corriente de corrosión obtenidas por EIS para los diferentes especímenes utilizando B= 0,026 V.

DÍAS	Densidad de corriente (μA/cm ²)					
	4B	5B	6B	4M	5M	6M
21	0,074	0,126	0,084	0,057	0,035	0,056
63	0,134	0,110	0,069	0,018	0,048	0,055
98	0,086	0,066	0,245	0,003	0,011	0,084
118	0,060	0,037	0,109	Despreciable	0,022	0,053
164	0,100	0,235	0,447	0,019	0,069	0,310
196	0,042	0,062	0,514	0,006	0,042	0,337
213	0,032	0,121	0,355	0,708	0,076	0,230

Fuente: autores del proyecto.

4.4.5.2. Diagramas de EIS experimentales y simulados

Para el correspondiente análisis de los espectros, se trabajó con el gráfico de Nyquist y de Bode por medio del software Zview 2.9, con el cual se determina la resistencia a la polarización de cada sistema.

Los diagramas de impedancia obtenidos en general, muestran un comportamiento capacitivo, en el que hay un proceso de transporte de materia a bajas frecuencias que enmascara a los procesos de disolución y adsorción. Se han obtenido diagramas de impedancia que dibujan una línea recta a elevadas frecuencias, atribuida a un proceso de difusión en la capa que recubre la superficie del metal. La línea se curva hacia el eje real a frecuencias intermedias, dibujando un cuarto de lemniscata. El diagrama se completa con una segunda línea recta a muy bajas frecuencias, y su presencia se atribuye a la difusión de alguna especie en la solución. ^[32]

Analizando las gráficas de Bode, se observan dos zonas: unas a altas frecuencias con pendiente aproximadamente igual a cero llamada la zona resistiva, la cual se refiere a la protección física y química, que ejerce la mezcla del concreto sobre el acero. La segunda zona (a bajas frecuencias), en donde la pendiente esta variando es la llamada zona capacitiva, la cual hace referencia a la propiedad de retardar la cinética de transferencia de los procesos de carga; esta pendiente puede relacionarse con la resistencia a la polarización, de tal manera que a mayor pendiente tendremos valores mayores de R_p .

Sobre la curva experimental se observa la curva de ajuste que surge del modelado con el circuito propuesto para el sistema acero/concreto. (Ver Anexo C Graficas 16 a 29).

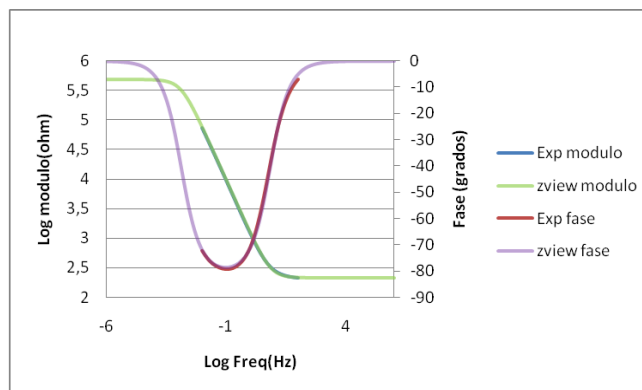
Con el paso del tiempo se pudo observar en los diagramas de Nyquist que el diámetro de las semicircunferencias aumento en unos intervalos de tiempo,

presentando un comportamiento resistivo en la interface metal-óxido metálico, lo cual está de acuerdo con lo establecido con la literatura, donde se afirma que a medida que transcurre el tiempo aumenta la resistencia a la corrosión.

Las Graficas aquí representadas incluyen también los datos simulados, además, se puede observar que hay una excelente concordancia entre los datos experimentales y los simulados.

Como se puede observar en la Gráfica 6, solo se manifiesta el efecto capacitivo de un elemento de fase constante, atribuible a la doble capa electroquímica formada en la interface acero/solución, un comportamiento estándar de este sistema.

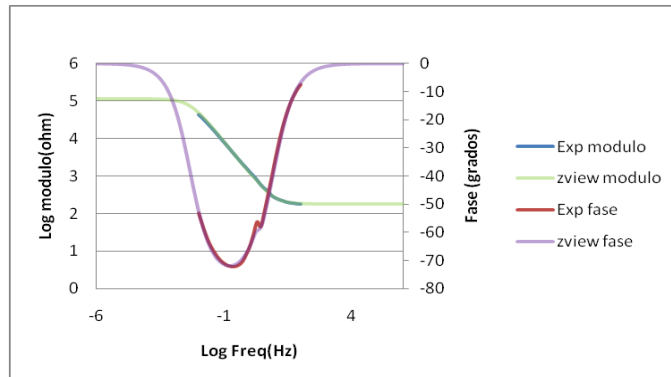
Gráfica 6. Bode con un CPE.



Fuente: autores del proyecto.

En la Grafica 7, aparecen dos bucles correspondientes a dos elementos de fase constante, que evidencian la presencia de dos interfaces; este comportamiento es típico de superficies metálicas con un óxido metálico aislante, poroso o discontinuo que pueden ser representadas mediante el circuito de la Figura 21.

Gráfica 7. Bode con dos CPE.



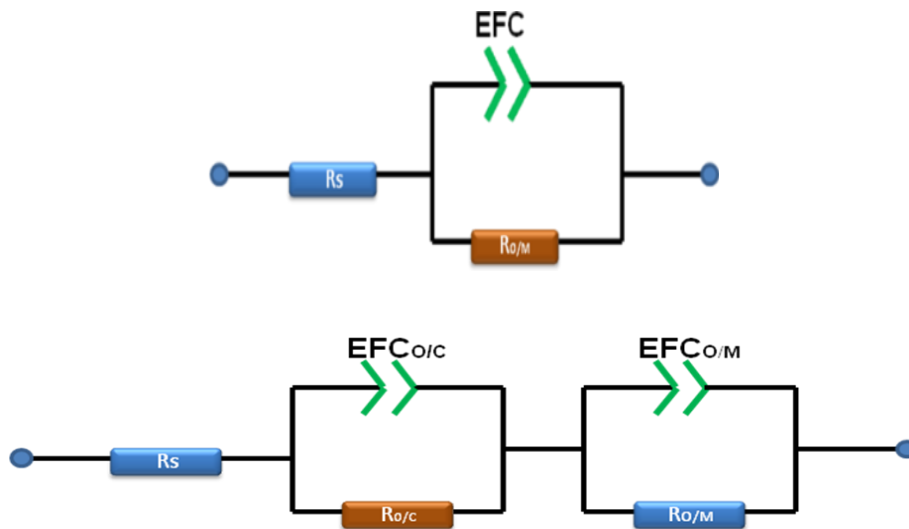
Fuente: autores del proyecto.

4.4.5.3. Circuitos equivalentes

Se propuso el circuito equivalente de la Figura 21, que describiera las propiedades de la doble capa electroquímica antes analizada, basándose en lo expuesto en la teoría y de acuerdo con lo encontrado experimentalmente.

Los valores para cada uno de los elementos que constituyen el circuito modelo, se calcularon a partir de los datos experimentales, los cuales fueron simulados con ayuda del software Zview 2.9. Este software permitió simular valores de frecuencia en un rango de 1×10^{-6} Hz a 1×10^6 Hz, lo que hizo posible completar los espectros facilitando su respectivo análisis.

Figura 21. Circuitos eléctricos que simulan el comportamiento electroquímico.



Fuente: autores del proyecto.

De acuerdo con los fenómenos electroquímicos observados en los ensayos de impedancia se describe el circuito de la siguiente manera:

- ❖ R_s : Resistencia del electrolito.
- ❖ $R_{o/c}$: Resistencia de la primera capa (metal- solución).
- ❖ $EFC_{o/c}$: Representa una resistencia y capacitancia interna de la primera capa (óxido metálico-solución).
- ❖ $R_{M/O}$: Resistencia de la doble capa electroquímica y es donde se lleva a cabo el intercambio iónico.
- ❖ $EFC_{M/O}$: Representa una resistencia y capacitancia de la doble capa (metal-óxido metálico)

El elemento CPE es utilizado en el modelo en lugar del capacitor para compensar la no homogeneidad en el sistema, también explica efectos de distribución y porosidad de la capa de óxido metálico.

Estos parámetros se calcularon mediante el fitting (ajuste) de los datos obtenidos de EIS con el circuito modelo y los resultados se muestran en el Anexo C (Tablas 33 a 39).

4.4.6. PULSOS GALVANOSTÁTICOS DE CORTA DURACIÓN (GPM)¹³

La interpretación de técnicas electroquímicas comunes como la polarización potenciodinámica, la extrapolación de Tafel, la resistencia a la polarización lineal y la EIS, cuando se aplican al sistema acero-concreto es compleja y está sujeta a debate continuo en la literatura especializada¹⁴, provocando dificultades para un entendimiento detallado de la interfaz acero-concreto, de su comportamiento electroquímico y su caracterización.

Las técnicas electroquímicas convencionales consideran el sistema acero-concreto como una entidad electroquímica única, v. gr. como una celda electroquímica ambientalmente expuesta en concreto sólido, lo cual no puede aplicarse indiscriminadamente para evaluar la velocidad de corrosión en concretos. Dada la tendencia de los sistemas acero/concreto a ser influenciados por gradientes de concentración, se ha sugerido recientemente que las medidas instantáneas de corrosión se deben realizar en un lapso de tiempo lo más corto

¹³ LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ, Evaluación de la velocidad de corrosión inducida por cloruros en hormigón armado con aditivo por medio de pulso galvanostático, TESIS Para optar al título profesional de: MAGISTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

¹⁴ BIRBILIS, N.; NAIRN, K. M. & FORSYTH, M. On the electrochemical response and interfacial properties of steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostático pulses. Electrochemical Acta Vol. 49, 2004; pp. 4331-4339.

posible; a este respecto, los datos de EIS son muy difíciles de interpretar para el caso del acero en el concreto, proporcionando algunas veces datos incompletos y que no se pueden agrupar en un único circuito equivalente. El monitoreo de EIS en el acero de refuerzo requiere la colección de datos en un amplio rango, siendo en el tramo de baja frecuencia donde las medidas conducen a largos períodos de tiempo y, por ende, a significativas alteraciones en las condiciones de electrodo, estas situaciones hacen desfavorable el monitoreo in situ con la técnica EIS . Consecuentemente, se ha adoptado una metodología para una rápida determinación del estado electroquímico del sistema bajo investigación, la cual es una técnica transiente que consiste en interpretar la respuesta de potencial del acero a la aplicación de un pulso de corriente que cumple ciertas características.¹⁵

Los pulsos permiten la medida directa de la constante de tiempo del sistema ($\tau=CR_p$) y la deducción, a partir de ella, de la velocidad de corrosión, inversamente proporcional a τ , en primera aproximación, es decir, inversamente proporcional a R_p .

Bajo condiciones galvanostáticas, el potencial de respuesta de un sistema electroquímico, aproximado por un circuito simple tipo Randles (circuito usado para interpretar la respuesta del pulso en los concretos en forma simplificada), para un paso de corriente está dado por la ecuación 20:

$$\eta_T = \Delta IR_{\Omega} + \Delta IR_p (1 - \exp(-\frac{t}{CR_p})) \quad (\text{Ecuación 20})$$

Donde η_T es el cambio total en el potencial del electrodo de trabajo, ΔIR_{Ω} es la caída ohmica en el concreto entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE), ΔIR_p es la polarización efectiva para un gran tiempo de carga, R_p es la resistencia a la polarización de las barras de acero (p.e. la razón $\Delta E / \Delta I$ entre

¹⁵ NEWTON, C. J. & SYKES J. M. A Galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. Corrosion Science Vol. 28, N° 11, 1988; pp. 1051-1074

la respuesta y la señal eléctrica), C es la capacitancia de la doble capa del metal y CR_p es la constante de tiempo τ simbolizada como τ para el proceso de corrosión.

Una vez la corriente es interrumpida, la carga adquirida por la doble capa es usada gradualmente en la reacción de corrosión. Si no es aplicada una corriente más adelante, entonces el potencial decae exponencialmente con el tiempo, esto es (ec. 21):

$$\frac{\eta_t}{\eta_{\max}} = \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \quad (\text{Ecuación 21})$$

Donde η_{\max} es la polarización máxima para el tiempo cuando la corriente es interrumpida, y η_t es la polarización para un tiempo t desde la interrupción de la corriente. Un análisis de la ecuación (21) proporciona un procedimiento para calcular R_p . Este se basa en las medidas directas de la constante de tiempo para el proceso de corrosión. De la ec. (21), se infiere que (ecs. 22 -24),

$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{CR_p}\right) \quad (\text{Ecuación 22})$$

Y, para:

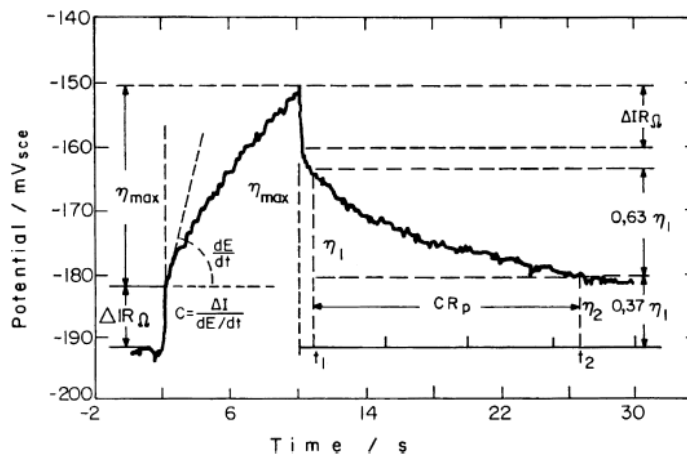
$$\Delta t = CR_p \quad (\text{Ecuación 23})$$

$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp(-1) \approx 0.37 \quad (\text{Ecuación 24})$$

Por lo tanto, la constante de tiempo para el proceso de corrosión, $\tau = CR_p$, puede ser determinada directamente midiendo el intervalo de tiempo necesario que requiere η_t para caer al 37% del valor inicial $0.37\eta_{t1}$ o para el 63% de haber ocurrido la caída (Figura 22).

En síntesis, en el presente proyecto se busca abordar el problema de la determinación de la velocidad de corrosión usando el planteamiento teórico antes expuesto.

Figura 22. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial



Fuente: GONZALEZ, J.A. et al. Op. cit. pp. 613.

4.4.6.1. Obtención de parámetros por el método de pulso.

4.4.6.1.1. Respuesta grafica de pulso corto. Las Graficas 8 a 13 representan los transientes típicos de la respuesta del potencial del acero en concreto a un pulso galvanostático, para las diferentes relaciones a/c sin y con adición de 10% de microsílíce. Se puede ver que la respuesta al pulso galvanostático del espécimen 4M es diferente a los demás tipos de mezcla, lo cual es detectable por, el tiempo de relajación de respuesta del pulso (eje abcisas) y por el grado de polarización alcanzado (eje ordenadas). Se aprecia el alto valor de polarización alcanzado por el espécimen 4M, el cual es muy similar al del espécimen 5M, valor que alcanza

los 570 milivoltios aproximadamente, comparado con valores de 550 mV (4B), 440 mV (5B), 450 mV (6M) y 475 mV (6B).

El comportamiento registrado por el método de pulso galvanostático en las mezclas con 10% de microsilice está en perfecta concordancia con lo esperado, en comparación con los especímenes Testigo, lo que demuestra la efectividad de la técnica para diferenciar entre estados pasivos y activos en el hormigón armado, tal como lo habían señalado diversos investigadores en el área de los concretos.^[33,34,35,36]

En las Tablas 21 a 26 se muestran los resultados obtenidos mediante el análisis morfológico de las curvas de pulso galvanostático para todas las mezclas a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.

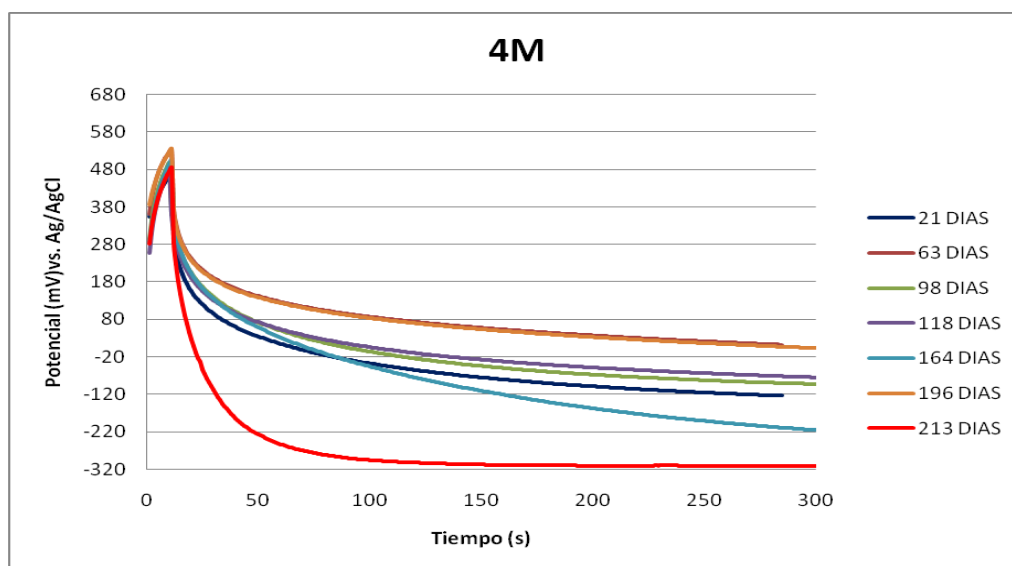
Los valores reportados en las Tablas 21 a 26 reflejan las pérdidas de resistencia a la polarización de los aceros de refuerzo por el deterioro de la capa pasiva ante el ataque por cloruros y el detrimento de propiedades en el material protector como lo es el concreto al aumentar la relación agua-cemento, debido a la cristalización de las sales en los poros del hormigón ocasionada por los extensos ciclos de humectación - secado.

Se puede observar como decae la resistencia a la corrosión con un paso de la relación a/c desde 0.4 hacia 0.5, y de 0.5 a 0.6, donde al final del período de monitoreo, la probeta 6B presentó mayores densidades de corriente de corrosión, aproximadamente $0,9585 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

El caso más crítico registrado por pulso galvanostático es, como era de esperarse, para las probetas de relación a/c 0.6, reflejando el avanzado estado de deterioro de estos especímenes comparado con los tipo 0.5 y sobre todo con los tipo 0.4. Esta condición representa la peor situación de durabilidad alcanzada por las probetas de la presente investigación.

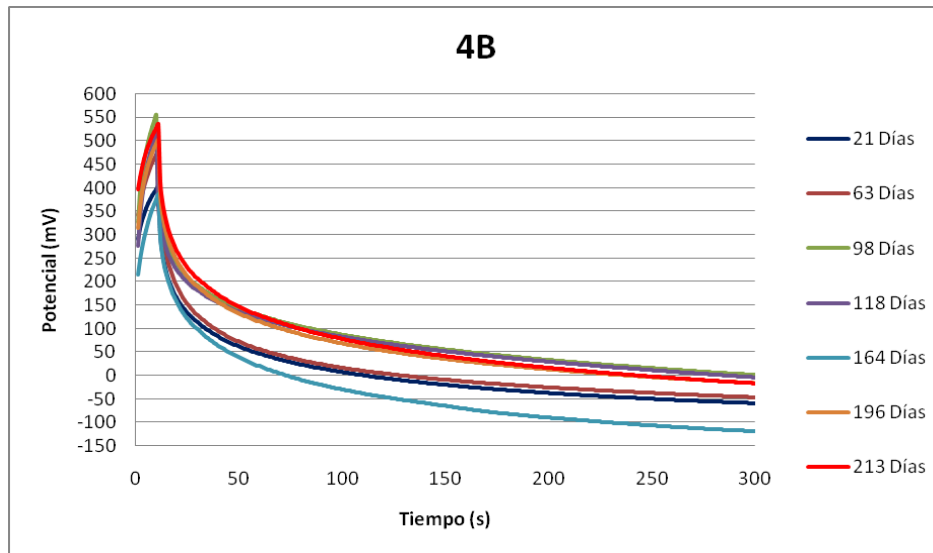
El análisis morfológico de las gráficas solamente permite obtener ciertas conclusiones como las antes expuestas en cuanto a grado de polarización alcanzado y tiempo de relajación, para determinar de manera preliminar y cualitativa el estado del electrodo por el método de pulso galvanostático. El parámetro morfológico no es fácil ni adecuado para cuantificar en forma exacta el estado de deterioro en pulso para la toma de decisiones y se requiere de ajustes de circuitos equivalentes para evitar errores de interpretación. Lo positivo de este análisis es que nos permite dejar ver la factibilidad del método conforme a lo esperado en las probetas de esta investigación ante el ataque por cloruros.

Gráfica 8. Respuesta a un Pulso Galvanostático para la probeta 4M a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



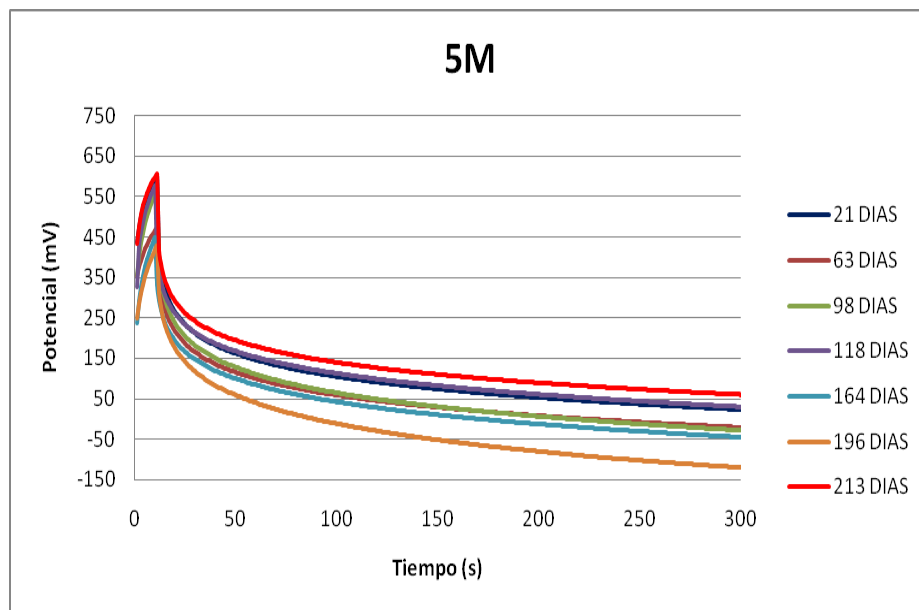
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 9. Respuesta a un Pulso Galvanostático para la probeta 4B a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



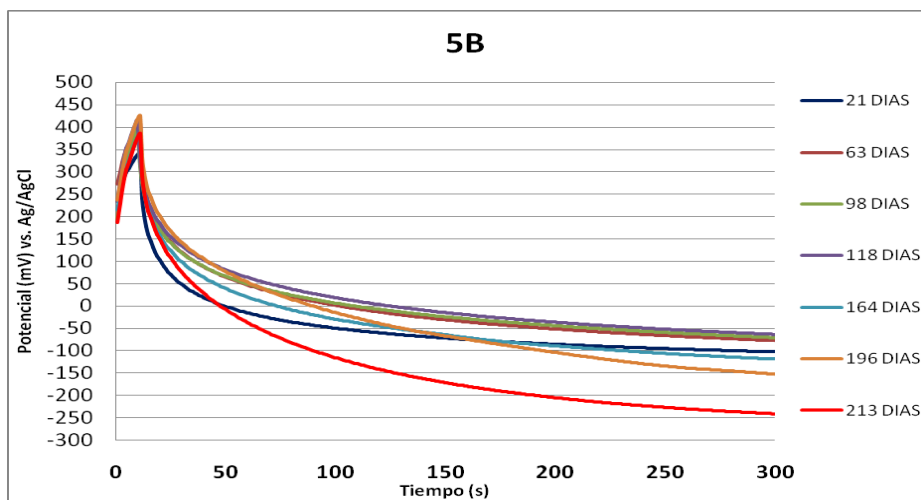
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 10. Respuesta a un Pulso Galvanostático para la probeta 5M a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



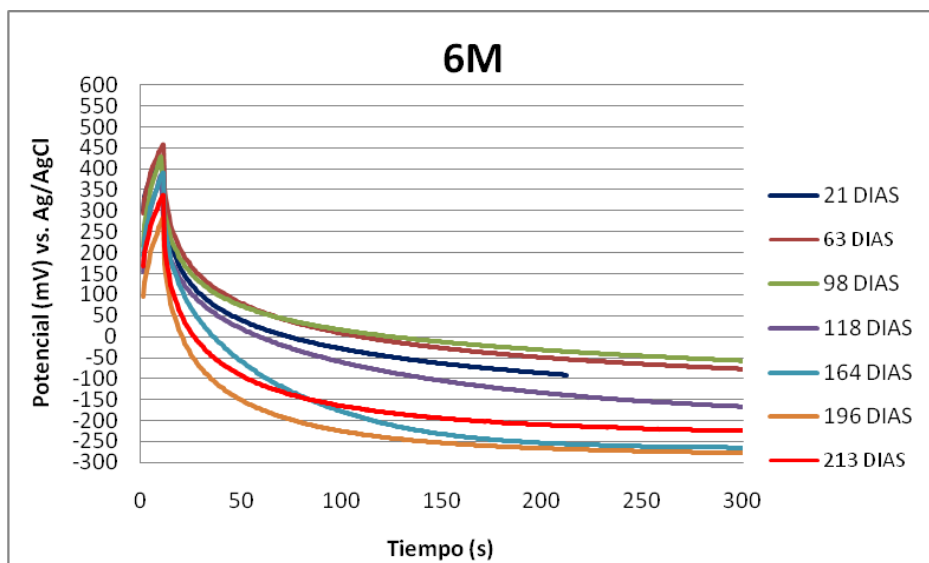
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 11. Respuesta a un Pulso Galvanostático para la probeta 5B a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



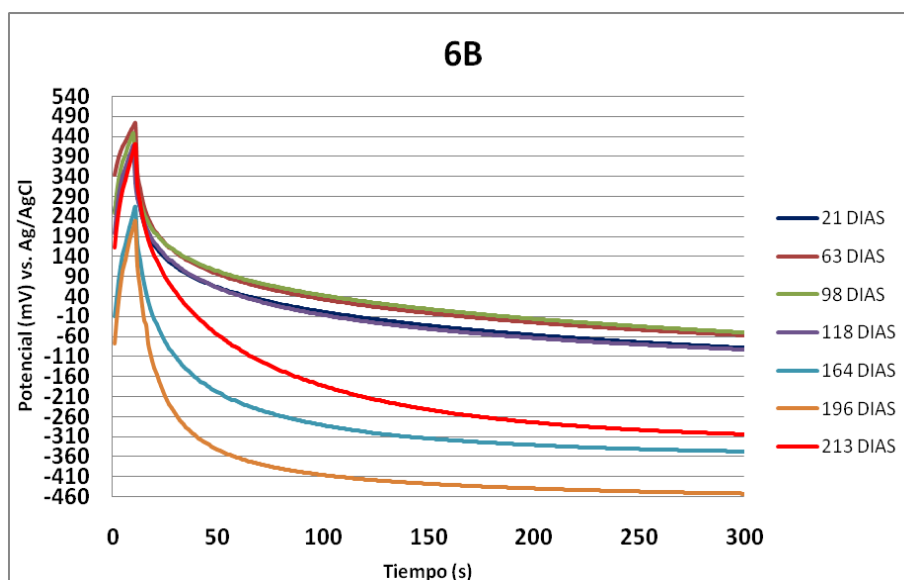
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 12. Respuesta a un Pulso Galvanostático para la probeta 6M a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 13. Respuesta a un Pulso Galvanostático para la probeta 6B a diferentes tiempos de exposición en NaCl al 3%.



Fuente: autores del proyecto.

Tabla 21. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 63 días de exposición.

63 DIAS	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)	Icorr (μA/cm ²)
4B	27930	2577	72	0,9308
5B	25698	2723	70	1,0117
6B	27995	3286	92	0,9287
4M	28460	5270	150	0,9135
5M	28257	4812	136	0,9201
6M	29653	2664	79	0,8767

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 22. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 98 días de exposición.

98 DIAS	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)	Icorr (μA/cm ²)
4B	28003	4249	119	0,9284
5B	26063	2992	78	0,9975
6B	27379	3834	105	0,9496
4M	29811	1878	56	0,8721
5M	32115	4857	156	0,8095
6M	27846	3016	84	0,9337

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 23. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 118 días de exposición.

118 DIAS	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)	Icorr (μA/cm ²)
4B	27581	5293	146	0,9426
5B	24548	2647	65	1,0591
6B	28614	2900	83	0,9086
4M	30650	2805	86	0,8482
5M	28488	5124	146	0,9126
6M	28755	2573	74	0,9041

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 24. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 164 días de exposición.

164 DIAS	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)	Icorr (μA/cm ²)
4B	28320	1553	44	0,9180
5B	28319	1553	44	0,9180
6B	31667	1042	33	0,8210
4M	37898	923	35	0,6860
5M	28176	4791	135	0,9227
6M	32915	1488	49	0,7899

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 25. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 196 días de exposición.

196 DIAS	Rp(ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)	Icorr (μA/cm ²)
4B	30597	3942	131	0,8497
5M	33647	1604	54	0,7727
6M	34066	6164	21	0,7632
4M	31146	7256	226	0,8347
5B	30904	1617	50	0,8413
6B	27470	1237	34	0,9464

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 26. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 213 días de exposición.

213 DIAS	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)	Icorr (μA/cm ²)
4B	34880	4931	172	0,7454
5M	34960	400	14	0,7436
6M	38310	1383	53	0,6786
4M	34920	200	7	0,7445
5B	31241	7938	248	0,8322
6B	27125	1400	38	0,9585

Fuente: autores del proyecto.

4.4.7. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EIS, RPL Y GP.

En la presente investigación los valores de la densidad de corriente de corrosión registrados por el método de resistencia a la polarización lineal, mostraron mayor variación comparada con la técnica GPM, No sorprende el hecho de haber encontrado los valores de densidad de corriente de corrosión medidos por LPR por debajo de los registrados por las otras técnicas electroquímicas de GPM y EIS,

porque, como ya se ha reportado en la literatura^{16,17}, éste es un comportamiento típico de la resistencia a la polarización lineal.

La técnica de resistencia a la polarización lineal tiende a mostrar resultados de velocidad de corrosión más bajos que los obtenidos por otras técnicas electroquímicas y esto se puede atribuir en parte, a la resistencia óhmica que ejerce la cobertura de concreto en el cilindro de prueba.

Los anteriores resultados hacen difícil detectar algún patrón de aumento o disminución entre GPM, EIS y LPR entre las mezclas sin y con microsílice variando la relación agua-cemento, dada las fluctuaciones presentes al aumentar el tiempo de investigación.

¹⁶ HLADKI, K.; CALLOW, L. & LAWSON, J. L. Corrosion rates from impedance measurements: an introduction. *British Corrosion Journal* Vol. 15, 1980; pp. 20-25.

¹⁷ LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ, Evaluación de la velocidad de corrosión inducida por cloruros en hormigón armado con aditivo por medio de pulso galvanostático, TESIS Para optar al título profesional de: MAGISTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

CONCLUSIONES

No se presentó una diferencia significativa entre los potenciales de corrosión (E_{corr}) durante el tiempo de exposición en NaCl al 3% de las mezclas con la misma relación agua-cemento (a/c), siendo menos resistentes a la corrosión las mezclas de $a/c = 0.6$, por su alta permeabilidad y las mezclas de $a/c = 0.4$ las más resistentes, presentando un tiempo de despasivación de 128 días para la mezcla 6B y de no despasivación para las mezclas 4M, de acuerdo al criterio de potenciales de la norma ASTM C 876.

En los resultados obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica se aprecia que los especímenes con microsilíce tienen un comportamiento más noble que el Testigo, apreciándose un comportamiento pasivo a excepción de la mezcla 6B que presenta corrientes de corrosión superiores a la corriente de pasivación.

La resistencia a la corrosión del acero embebido en concreto depende de la relación agua-cemento y de la presencia o no de adiciones minerales como la microsilíce, factores que influyen en la permeabilidad del concreto. Para la dosificación de las mezclas empleadas en esta investigación, influye más el factor de relación agua-cemento, que el reemplazo de cemento por material cementicio, ya que el oxígeno es necesario tanto para el fortalecimiento de la película pasivante, como para el deterioro de la misma por iones cloruro.

Se implementó una metodología para determinar el tiempo de despasivación del refuerzo del concreto, bajo condiciones cíclicas de ambiente salino utilizando técnicas electroquímicas, que pueden ser aplicadas para obtener un modelo predictivo de corrosión de estructuras de concreto, el cual permite establecer la expectativa de vida útil de la estructura.

Los valores de resistencia a la polarización (R_p) que se obtuvieron mediante medidas de pulso galvanostático corto, conllevan a velocidades de corrosión muy altas del orden de $0,686 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $0,913 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la mezcla 4M y de $0,821 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $0,949 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para las mezclas 6B, indicando un estado de activo del refuerzo tanto para la mezcla más resistente al ingreso de cloruros como la menos resistente.

El caso más crítico registrado por pulso galvanostático es, como era de esperarse, para las probetas de relación a/c 0.6, reflejando el avanzado estado de deterioro de estos especímenes comparado con los tipo 0.5 y sobre todo con los tipo 0.4. Esta condición representa la peor situación de durabilidad alcanzada por las probetas de la presente investigación.

Las corrientes de corrosión obtenidas a partir de las pendientes reales de Tafel, permite establecer una cierta tendencia a la disminución de la velocidad de corrosión a medida que disminuye la relación agua cemento.

La utilización de la microsílíce como reemplazo parcial de material cementicio tiene mayor influencia en la resistencia a la compresión de los hormigones para la

misma relación agua–cemento, donde se varía solo la cantidad de agua y se mantienen constantes los demás materiales de la mezcla, aumentando a medida que disminuye la relación agua-cemento, ya que las partículas de microsilíce llenan los poros del cemento densificando la matriz, disminuyendo la porosidad y permeabilidad de las mezclas de concreto.

Los cálculos de la densidad de corriente de corrosión encontrados a partir de las medidas de LPR, EIS, Tafel y polarización potenciodinámica, realmente no corresponden a las reacciones en la interfase metal/cemento, ya que se encuentran influenciados por la resistencia eléctrica de la mezcla de concreto.

RECOMENDACIONES

Realizar un análisis morfológico por SEM a las diferentes mezclas con adición de 10% de microsilíce, a diferentes días de curado para interpretar como se comporta la puzolana dentro de la pasta de cemento, principalmente como es el consumo de Ca(OH)_2 y la formación de silicato de calcio hidratado, para evaluar la estabilidad de la capa de óxido protectora.

Se hace necesario estudiar el periodo de curado del concreto mediante técnicas electroquímicas para determinar el tiempo al cual se alcanza la pasividad del refuerzo del concreto.

Realizar un estudio de la película pasiva que se presenta en el acero de refuerzo, utilizando la Técnica de difracción de rayos x con el objetivo de establecer información sobre los compuestos que la conforman.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. BAMFORTH, W. F. PRICE AND M. EMMERSON, International review of chloride ingress into structural concrete, Contractor Report 354, Edinburgh, Scotland, Transport Research laboratory, 1997.
2. ALVARO CIFUENTES PACHON. Análisis del comportamiento mecánico a edades tardías del concreto hidráulico con adición de cenizas volantes de Termopaipa. Tesis para optar título de: Ingeniero Civil. UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER, Bucaramanga, 2006.
3. HIGUERA NIÑO, Monica J. Caracterización de los procesos de corrosión presentes en un acero de refuerzo embebido en concreto bajo condiciones cíclicas de atmosfera salina controlada. Tesis, M.Sc Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2001.
4. K. Glass, N.R. Buenfeld. Chloride thresholds levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete: Proceedings International RILEM Workshop, 1995.
5. XINYING LU, CUILING LI, HAIXIA ZHANG. Relationship between the free and total chloride diffusivity in concrete, Journal Cement and Concrete Research, 2002.
6. MIGUEL ÁNGEL BERMÚDEZ ODRIÓZOLA. Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino: zona de carrera de mareas y zona sumergida. Tesis doctoral, Escuela técnica superior de ingenieros de caminos, canales y puertos. Madrid, octubre de 2007.

7. GÁLLIGO ESTÉVEZ, J. M. (1998). Los procesos de corrosión de las armaduras. En CEDEX. Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid: Ed.
8. CORDERO MARIELA. Estudio de la vida útil de estructuras de hormigón pretensado frente a corrosión por cloruros. Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Enginyeria de la Construcció. Barcelona, 2005.
9. ACI (2002). Protection of Metals in Concrete against Corrosion. ACI 222R. En ACI Manual of Concrete Practice 2002 Part 1. Materials and General Properties of Concrete. Detroit: Ed. American Concrete Institute.
10. BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION. (2000). Corrosion of steel in concrete. Digest 444 (parts 1 to 3). Londres: CRC.
11. S. T. Amaral and I. L. Müller, Electrochemical behavior of iron in NaOH 0.01 mol/L solutions containing variable amounts of silicate, Journal Brazilian Chem. Soc., Vol. 10, No. 3, pp. 214- 221, 1999.
12. M. Keddam, C. Andrade, X.R. Novoa, M.C. Pérez, C.M. Rangel and Takenouti, Electrochemical Behaviour of Steel Rebars in Concrete: Influence of Environmental Factors and Cement Chemistry, Electrochimica Acta, Vol. 46, pp. 3905-3912, 2001.
13. C. Andrade, C. Alonso, M. Izquierdo, X.R. Novoa and M.C. Pérez, Effect of Protective Oxide Scales in the Macrogalvanic Behaviour of Concrete Reinforcements, Corrosion Science, Vol.40, No. 8, pp. 1379-1389, 1998.
14. M. Saremi and E. Mahallati, A study on chloridedesp passivation of mild steel in simulated concrete pore solution, Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 1915-1921, 2002.

15. UHLIG, H.H. (1970). Corrosión y control de corrosión. Traducido por E. Aguilar. Bilbao: Ed. Urmo.
16. SANDBERG, P. (1998). Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete. Report TVBM-1015. Lund, Suecia: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.
17. SONG, G. y SHAYAN, A.. (1998). Corrosion of steel in concrete: causes, detection and prediction. State-of-the-art review. ARRB Transport Research Ltd., Review Report 4.
18. M. STERN AND A. L. GEARY. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. J. Electrochem. Soc. 104, 56, 1957.
19. M. ANDRADE, M. C. ALONZO AND J. A. GONZALEZ, Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM STP 1065, N. S. Berke, V. Chaker, and W. D. Whiting Eds., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 29, 1990.
20. I.L. KONDRATOVA. Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements. Science Direct, Received 18 September 2001; accepted 29 September 2003.
21. ASTM C876 - 09 Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete.
22. MIGUEL ÁNGEL BERMÚDEZ ODRIÓZOLA. Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino: zona de carrera de mareas y zona sumergida. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, octubre de 2007.
23. M. Pourbaix, in: Atlas of Electrochemical Equilibria, NACE, Houston, TX, 1974, p. 307.



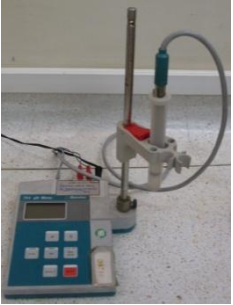



24. EMILIANO MORENO PÉREZ. Comportamiento Electroquímico del acero embebido en concreto. Tesis de Maestro en Ciencias con Especialidad e Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE-IPN México D.F. 2005, pp. 64-61.
25. DIGBY D. MACDONALD and BRUCE ROBERTS, A Potentiostatic Transient Study of the Passivation of Carbon Steel in 1N NaOH, *Electrochimica Acta*, Vol. 23, pp. 557-564, 1978.
26. I. Iwasaki and J. W. Jang. Rebar corrosion under simulated concrete conditions using galvanic current measurements, *Corrosion*, Vol. 47, No. 11, pp. 875-884, November 1991.
27. BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION (1998). Corrosion of reinforcement in concrete: electrochemical monitoring. Digest 434. Londres: CRC.
28. Manual de Inspección, Evaluación y diagnóstico de corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. DURAR, Red Temática del CYTED, 1997.
29. Red temática DURAR, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, CYTED (1997).
30. Cottis R., Turgoose S.: "Electrochemical Impedance and Noise". NACE Internacional, United States of America, (1999).
31. Yoon- Seok Choi, Jung-Gu Kim, Kwang-Myong Lee, "Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete". Science Direct, 31 August 2004.
32. PAZ PINILLA CEA. Corrosión del cobre en medio ácido y su inhibición mediante compuestos cíclicos nitrogenados. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2002.

33. BIRBILIS, N.; NAIRN, K. M. & FORSYTH, M. On the electrochemical response and interfacial properties of steel- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the steel-concrete system measured using galvanostatic pulses. *Electrochemical Acta* Vol. 49, 2004; pp. 4331-4339.
34. GONZALEZ, J. A.; COBO, A.; GONZÁLEZ, M. N. & FELIU, S. On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses. *Corrosión Science* Vol. 43, 2001; pp. 611-625.
35. NEWTON, C. J. & SYKES J. M. A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. *Corrosion Science* Vol. 28, N° 11, 1988; pp. 1051-1074.
36. LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ, Evaluación de la velocidad de corrosión inducida por cloruros en hormigón armado con aditivo por medio de pulso galvanostático, TESIS Para optar al título profesional de: MAGISTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

ANEXO A







EQUIPOS Y MATERIALES

Tabla 27. Descripción de los equipos empleados durante la elaboración del proyecto.

Equipo	Uso	Equipo	Uso
Balanza analítica  Mettler PB 3002	Medir pesos de reactivos.	Máquina Universal de ensayos  Trebel	Determinar la resistencia a la compresión de las probetas.
pH metro  pH 744 Meter	Medir el pH de la solución salina.	Equipo Potenciostato/Galvanostato GAMRY 	Medición de pruebas electroquímicas
Conductivímetro  Conductivity Meter Quick marca HACH Sension5	Medir y verificar la conductividad de la solución salina.	Plancha de calentamiento 	Preparación del puente salino (solución de agar-agar y KCl)

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 28. Descripción de los equipos empleados durante la elaboración del proyecto.

Equipo	Uso	Equipo	Uso
<p data-bbox="269 380 492 407">Pulidora de disco</p>  <p data-bbox="321 674 440 701">BUEHLER</p>	<p data-bbox="581 422 756 590">Preparación metalográfica del acero para análisis microestructura</p> <p data-bbox="662 604 675 625"> </p>	<p data-bbox="870 380 1092 407">Pulidora de disco</p> 	<p data-bbox="1208 422 1383 590">Preparación metalográfica del acero para análisis microestructura</p> <p data-bbox="1289 604 1302 625"> </p>
<p data-bbox="256 747 505 774">Cortadora de disco</p> 	<p data-bbox="581 789 756 957">Preparación metalográfica del acero para análisis microestructura</p> <p data-bbox="662 972 675 993"> </p>	<p data-bbox="829 747 1133 774">Montadora de Baquelita</p> 	<p data-bbox="1208 789 1383 957">Preparación metalográfica del acero para análisis microestructura</p> <p data-bbox="1289 972 1302 993"> </p>
<p data-bbox="293 1083 467 1110">Mesa de pulir</p> 	<p data-bbox="581 1125 756 1293">Preparación metalográfica del acero para análisis microestructura</p> <p data-bbox="662 1308 675 1329"> </p>	<p data-bbox="805 1083 1157 1146">Microscopio HIROX modelo KH 7700</p> 	

Fuente: autores del proyecto.

ANEXO B

SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Cemento

Figura 23. Reporte de calidad del cemento.

CEMEX COLOMBIA S.A., PLANTA BUCARAMANGA			
		km 4 Via Rio Negro Bucaramanga Colombia TEL (097) 6402600 / 31714, FAX (097) 6402599 / 31714	
REPORTE DE CALIDAD			
Referencia: CEMENTO PORTLAND TIPO 1 Reporte No. 2008BG-T1-40-01 Semana No. 40 Cemento despachado del 30 - 6 de Octubre 08 Fecha: 14-11-2008			
Análisis Químicos	Resultados	Requisitos Norma NTC 321	Observaciones
% SO ₃ % MgO	2.31	Máximo 3.5 Máximo 7.0	Cumple Cumple
Análisis físicos		Requisitos Norma NTC 121	Observaciones
Superficie específica Blaine (cm ² /g)	4113	Mínimo 2800	Cumple
Tiempos de fraguado Vicat (minutos)			
Inicial	119	Mínimo 45	Cumple
Final	179	Máximo 480	Cumple
Expansión en autoclave (%)	0.0025	Máximo 0.80	Cumple
Resistencia a compresión (kg/cm ²)			
3 días	165	Mínimo 80	Cumple
7 días	210	Mínimo 150	Cumple
28 días	264	Mínimo 240	Cumple
Observaciones: El cemento analizado cumple con la totalidad de los requisitos obligatorios establecidos para el cemento Portland Tipo 1 por las Normas NTC 121 y NTC 321. El presente reporte corresponde exclusivamente al cemento de la referencia y no a otros lotes de cemento de la misma procedencia.			
 María Claudia Carvajal Cabeza Coordinador Aseguramiento de Calidad			

Fuente: CEMEX Colombia S.A.

Agregado

Análisis granulométrico de los agregados.

Tabla 29. Resultados de los análisis de gravimetría para los agregados empleados en la investigación.

GRAVEDADES ESPECIFICAS		
	Agregado Fino	Agregado Grueso
Real	2,69	2,7
Aparente	2,56	2,6
Aparente s.s.s	2,65	2,67
	Agregado Fino	Agregado Grueso
Peso unitario suelto	1560 kg/m ³	1530 kg/m ³
Peso unitario compactado	1600 kg/m ³	1590 kg/m ³
Absorción %	2	1,5
Porcentaje de vacios %	35	38

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 30. Análisis granulométrico del agregado fino.

Análisis granulométrico: agregado fino				
TAMIZ	PESO RETENIDO (gramos)	% RETENIDO	% RETENIDO ACUMULADO	% QUE PASA
4	0			
8	0			
16	156,2	15,62	15,62	84,38
30	335,2	33,52	49,14	50,86
50	271,7	27,17	76,31	23,69
100	134,1	13,41	89,72	10,28
FONDO	100,9	10,09	99,81	0,19
TOTAL	998,1	99,81	PESO MUESTRA	1000 gramos
MODULO DE FINURA: 2,3				

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 31. Análisis granulométrico del agregado grueso.

Análisis granulométrico: agregado grueso				
TAMIZ	PESO RETENIDO (gramos)	% RETENIDO	% RETENIDO ACUMULADO	% QUE PASA
¾	0			
½	757,6	10,82	10,82	89,18
¾	3681,6	52,59	63,41	36,59
4	2560,8	36,58	99,99	0,01
FONDO				
TOTAL	7000		PESO MUESTRA	7000 gramos
TAMAÑO MÁXIMO: ¾				

Fuente: autores del proyecto.

Agua

Figura 24. Reporte de calidad del agua.

MUNICIPIO:		BUCARAMANGA		AÑO:		2008								
		Parámetros Físicoquímicos												
PARAMETROS	No. Muestras Físicoquímicas	Cloro residual mg Cl ₂ /L	Turbiedad UNT	Color aparente UPC	pH Unidades	Clor y Sabor 0: Aceptable 1: No Aceptable	Aluminio mg A/L	Alcalinidad mg CaCO ₃ /L	Dureza mg CaCO ₃ /L	Cloruros mg Cl/L	Sulfatos mg SO ₄ /L	Hierro mg Fe/L	Nitratos mg NO ₃ /L	Nitritos mg NO ₂ /L
MES														
Enero	90	0,98	0,79	4,1	7,36	0	0,06	51,1	64,8	3,1	22,7	0,09	1,4	0,00
Febrero	87	0,93	1,1	4,6	7,29	0	0,06	50,3	66,4	3,6	24,8	0,07	1,3	0,00
Marzo	90	0,97	1,7	9,0	7,28	0	0,09	47,5	63,1	2,7	22,0	0,16	1,5	0,00
Abril	90	0,88	0,94	5,0	7,16	0	0,06	42,8	63,3	3,0	27,1	0,08	1,4	0,00
Mayo	93	0,99	1,7	11,3	7,12	0	0,17	41,6	65,8	2,5	32,5	0,15	2,0	0,00
Junio	90	1,03	1,1	5,8	7,23	0	0,10	45,1	59,8	2,4	24,6	0,12	1,7	0,00
Julio	93	0,98	1,1	2,5	7,33	0	0,08	45,1	60,1	2,7	21,6	0,10	1,7	0,00
Agosto	93	1,01	1,2	3,2	7,27	0	0,07	48,0	64,4	2,7	22,3	0,07	1,9	0,00
Septiembre	90	1,09	1,3	3,4	7,12	0	0,11	40,9	58,8	3,3	25,2	0,06	1,4	0,00
Octubre	93	1,07	1,1	3,1	7,10	0	0,08	42,6	60,9	2,3	26,0	0,03	1,9	0,00
Noviembre	90	1,03	1,5	8,6	7,17	0	0,13	47,2	75,1	2,6	31,3	0,09	2,1	0,00
Diciembre	90	1,00	1,1	6,0	7,28	0	0,11	42,7	56,5	2,0	19,2	0,08	2,1	0,00
PROMEDIO	91	1,00	1,2	5,6	7,23	0	0,09	45,4	63,2	2,7	24,9	0,09	1,7	0,00
RES. 2115/07	3/día	0,3-2,0	2	15	6,5-9,0	ACEP	0,2	200	300	250	250	0,3	10	0,1

Fuente: www.amb.com.co.

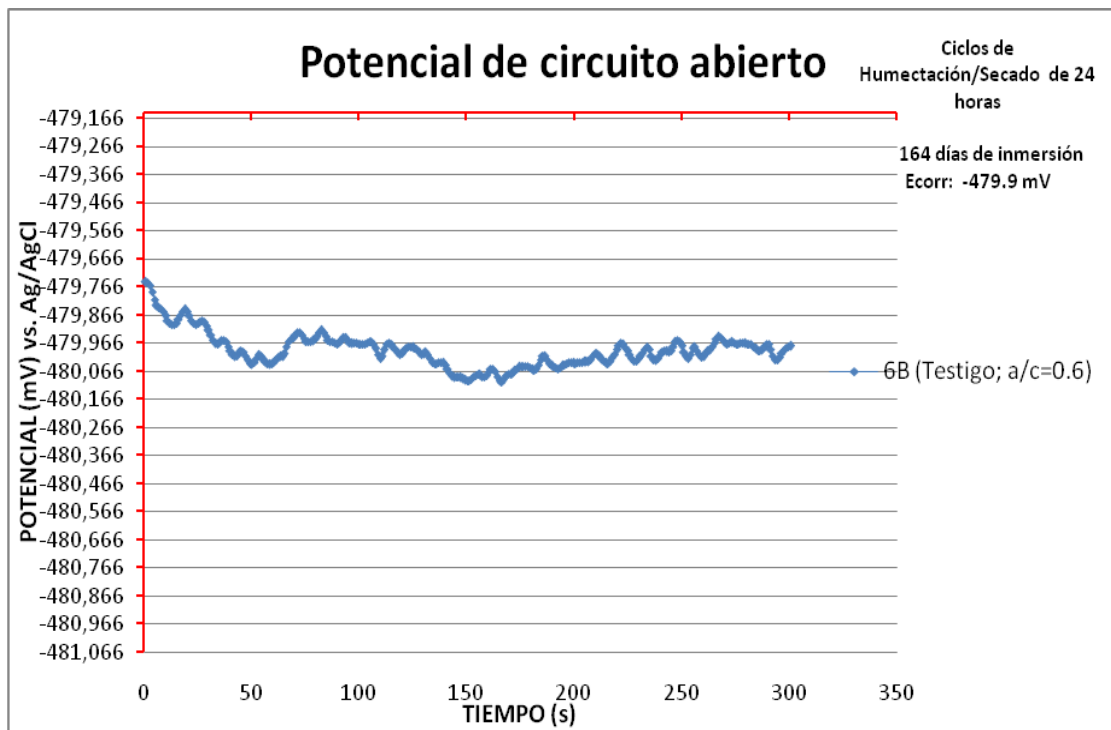
ANEXO C

MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Potencial de circuito abierto

En la Gráfica 14, se presenta las medidas de potencial de circuito abierto de una de las probetas Testigo de relación agua/cemento = 0.6, a los 164 días de inmersión en la solución salina.

Gráfica 14. Representación de las medidas de Potencial de circuito abierto.



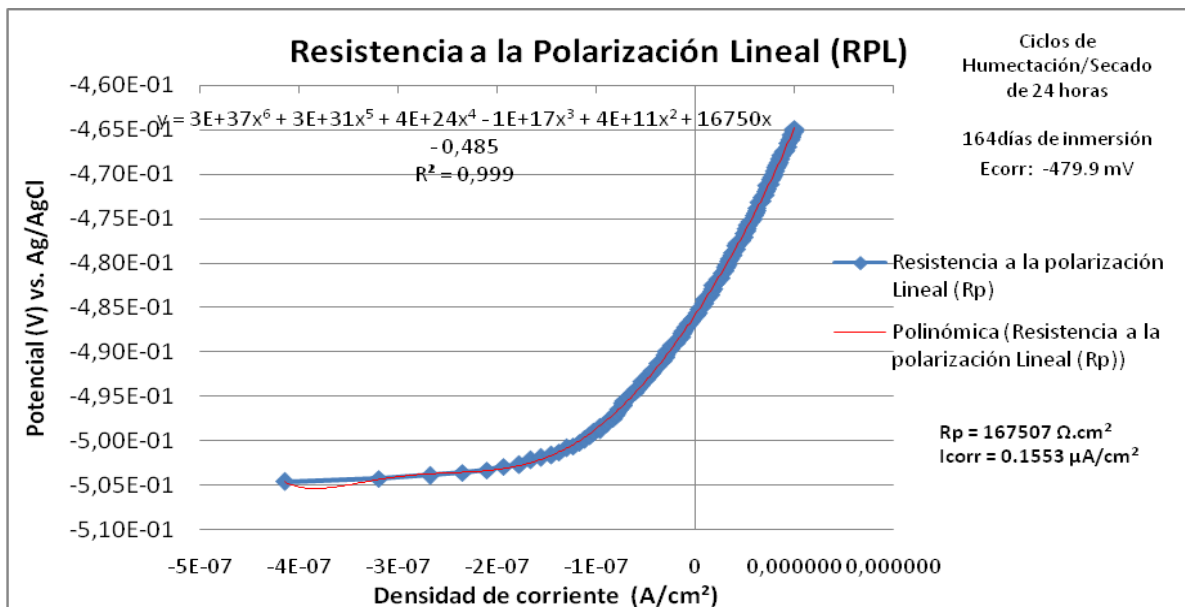
Fuente: autores del proyecto.

Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

Al potencial de corrosión, la derivada de la curva $E = f(i)$ es igual a R_p y el valor de la corriente externa i es igual a cero. Entonces, el valor de la resistencia de polarización se obtiene del polinomio como el coeficiente de grado 1. En la Gráfica 15, se representa las medidas de Resistencia a la polarización lineal de una de las probetas Testigo de relación agua/cemento = 0.6, a los 164 días de inmersión en la solución salina.

Aquí R_p es la resistencia a la polarización, en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, para simplificar los cálculos, algunos investigadores en los concretos usan la ecuación de Stern – Geary, con un valor constante B , igual a 26 mV para aceros en corrosión y 52 mV para aceros pasivos.

Gráfica 15. Calculo de la Resistencia a la Polarización Lineal.



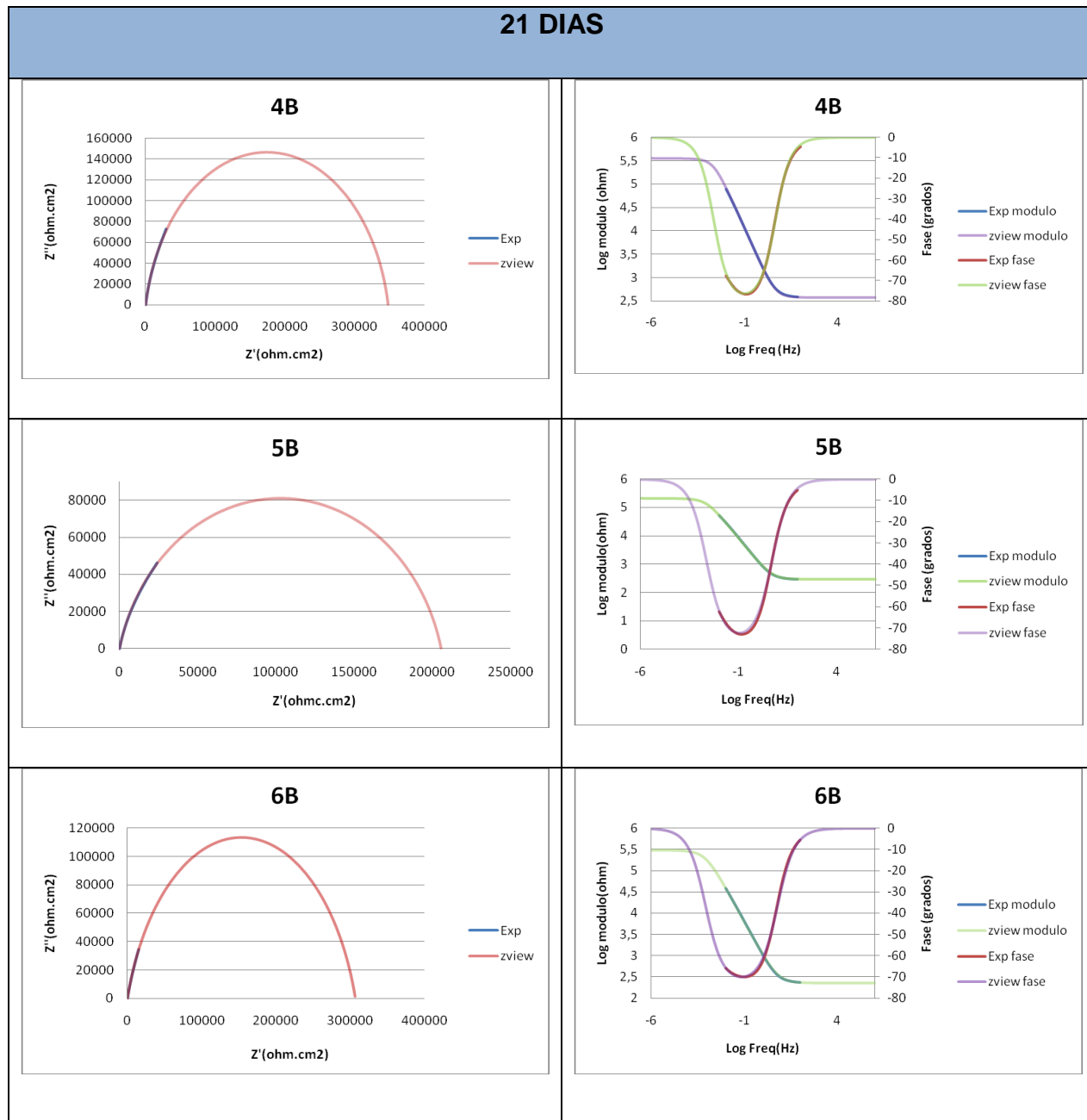
Fuente: autores del proyecto.

Tabla 32. Medidas del Potencial de circuito abierto (OCP) de los especímenes (milivoltios vs. SHE).

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (mV) vs. SHE						
TIEMPO DE INMERSIÓN (DÍAS)	a/c = 0.4		a/c = 0.5		a/c = 0.6	
	4M	4B	5M	5B	6M	6B
1	64,85	-49,15	56,85	81,85	-42,15	15,85
15	73,85	59,85	49,85	47,85	-16,15	25,85
21	65,85	88,85	65,85	70,85	25,85	57,85
42	67,85	23,85	108,85	36,85	71,85	26,35
49	70,85	69,85	62,85	71,85	45,85	42,85
57	81,85	72,35	72,85	69,85	79,85	45,85
63	78,85	56,85	37,85	35,85	55,85	35,85
70	82,85	40,85	69,85	-17,15	4,85	33,85
98	95,85	53,85	104,85	56,85	62,85	50,45
118	79,85	21,55	30,45	82,75	44,35	9,85
153	-26,948	-68,242	-82,89	-107,612	-109,65	-154,963
178	74,006	40,34	52,106	4,292	-183,424	-204,313
187	68,166	28,217	5,15	-51,009	-174,691	-277,103
196	48,513	23,991	3,639	-39,995	-43,442	-111,034
213	12,337	-19,285	-53,683	-76,525	-144,62	-62,422
224	-6,85	-27,15	-101,15	-99,55	-191,15	-205,45

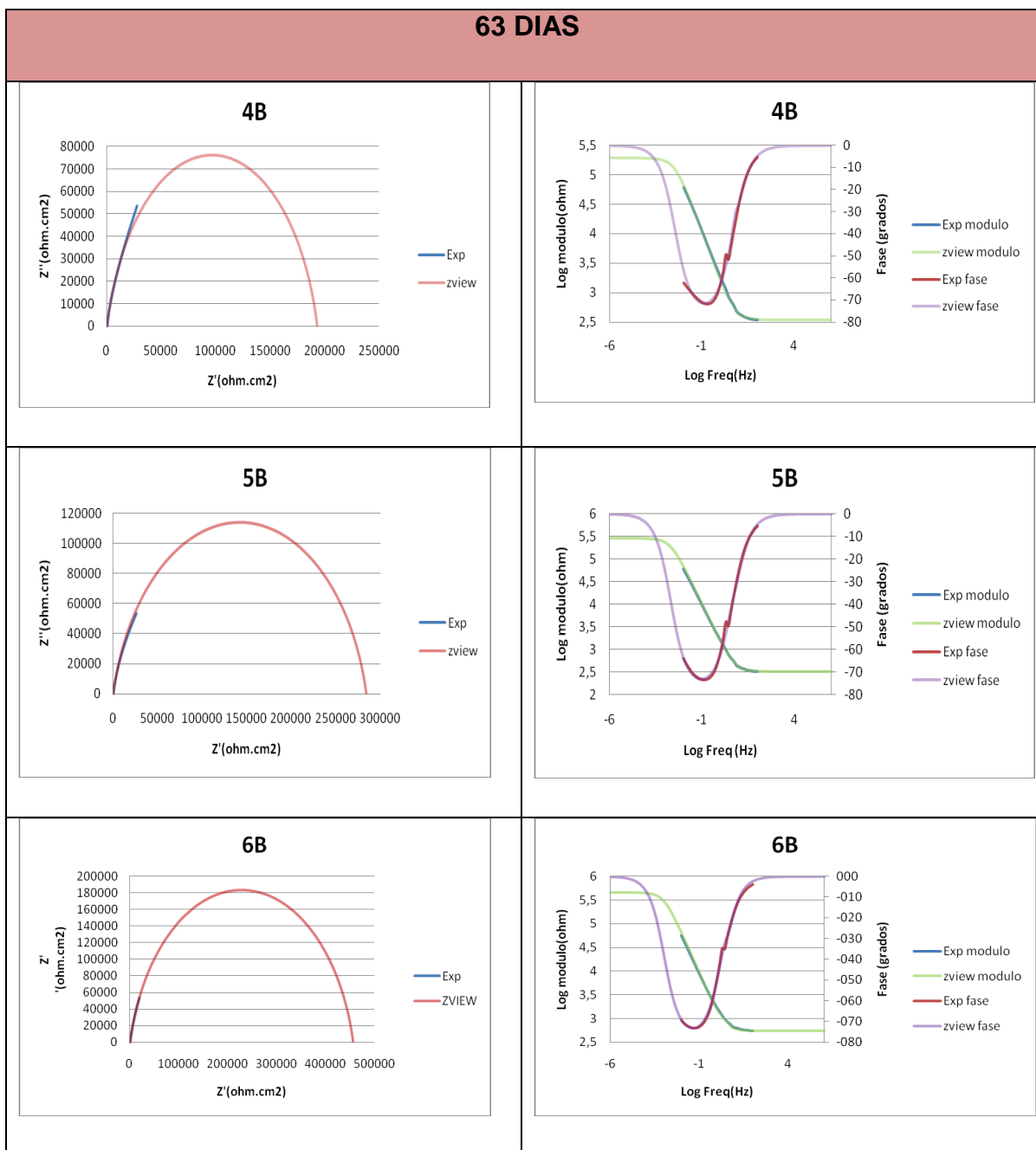
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 16. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simulados de los testigos a 21 días exposición. (Sobre la curva experimental se observa la curva de ajuste que surge del modelado con el circuito propuesto para el sistema acero/concreto.)



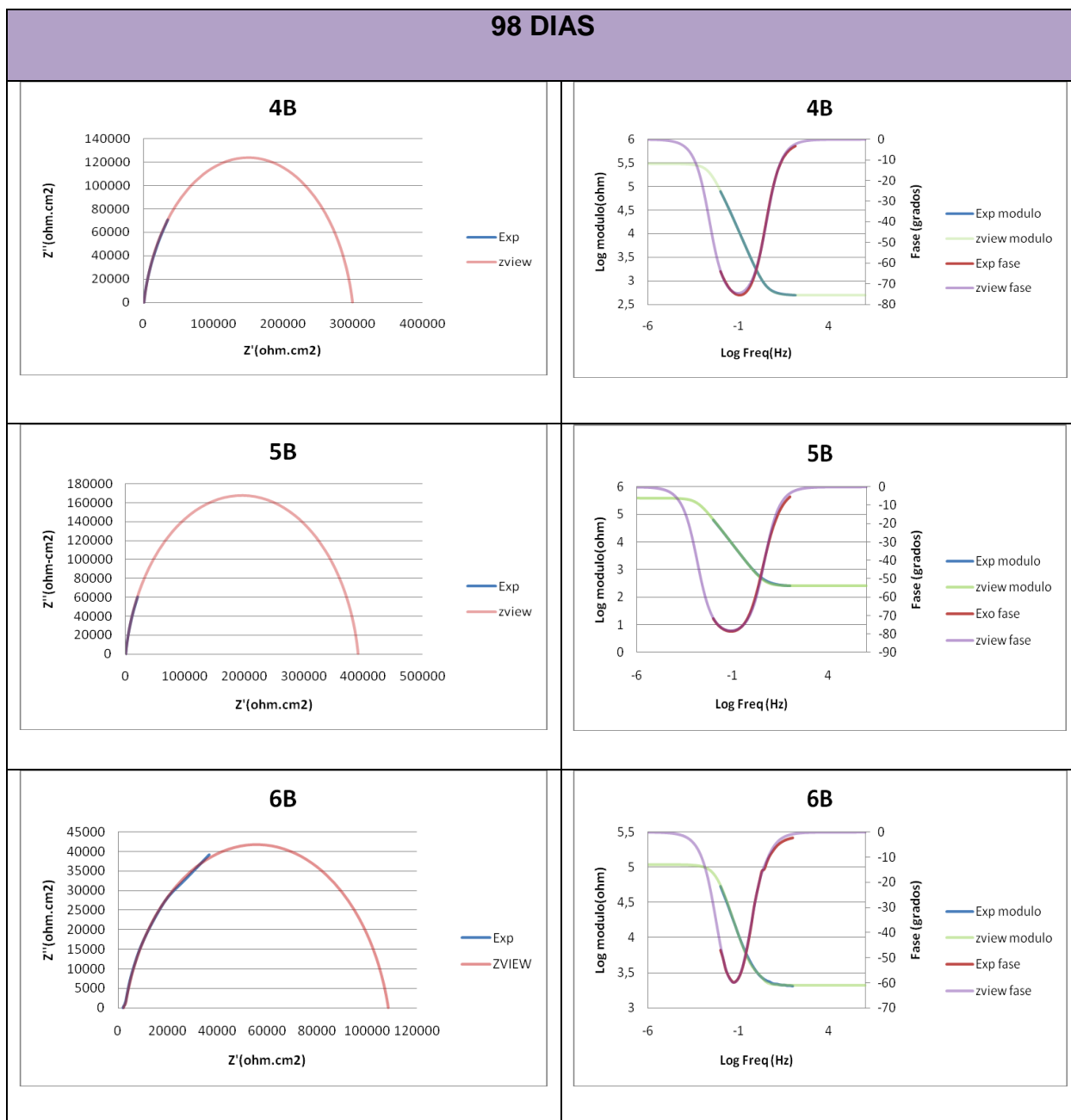
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 17. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simulados de los testigos a 63 días de exposición.



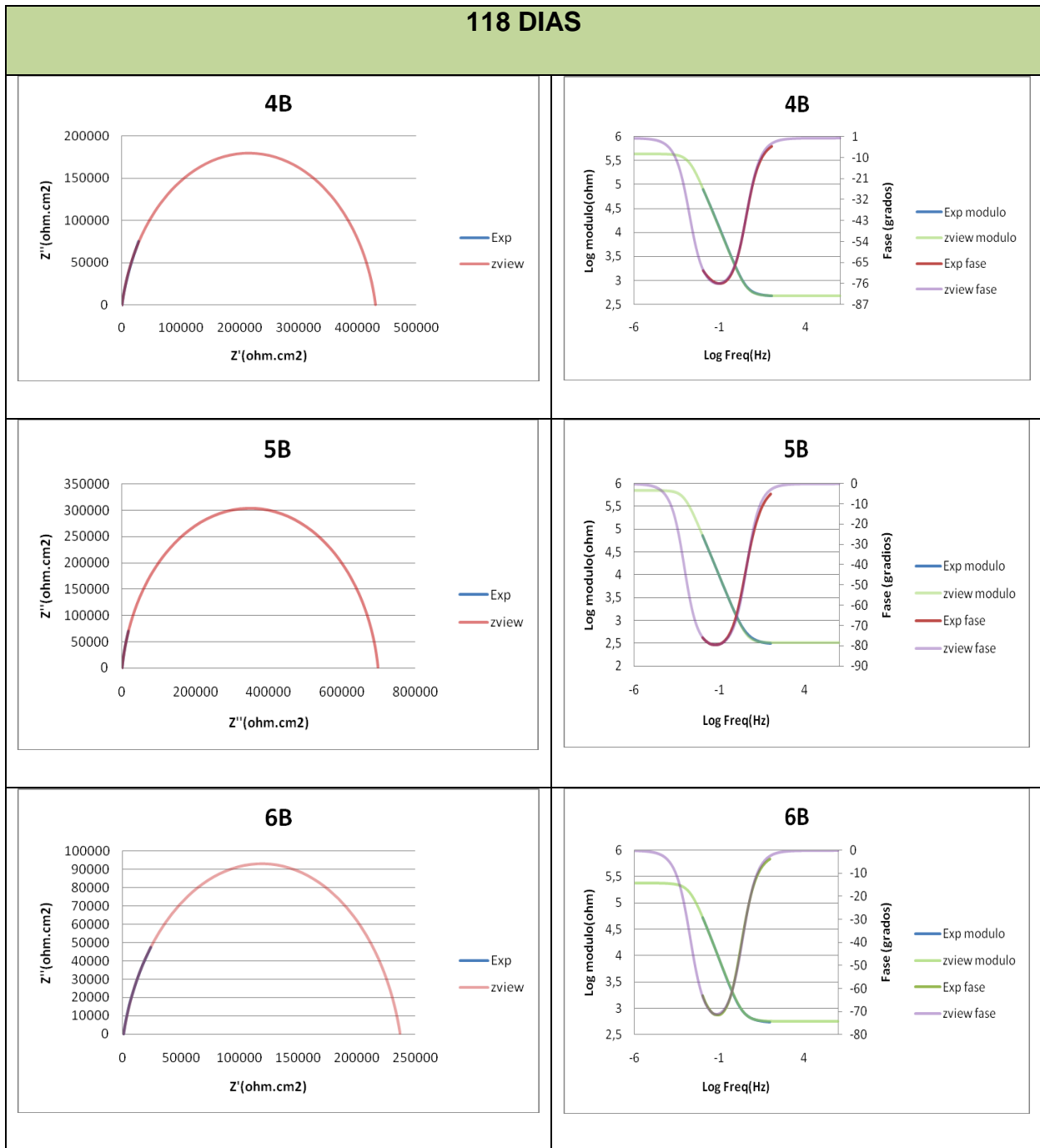
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 18. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de los testigos a 98 días de exposición.



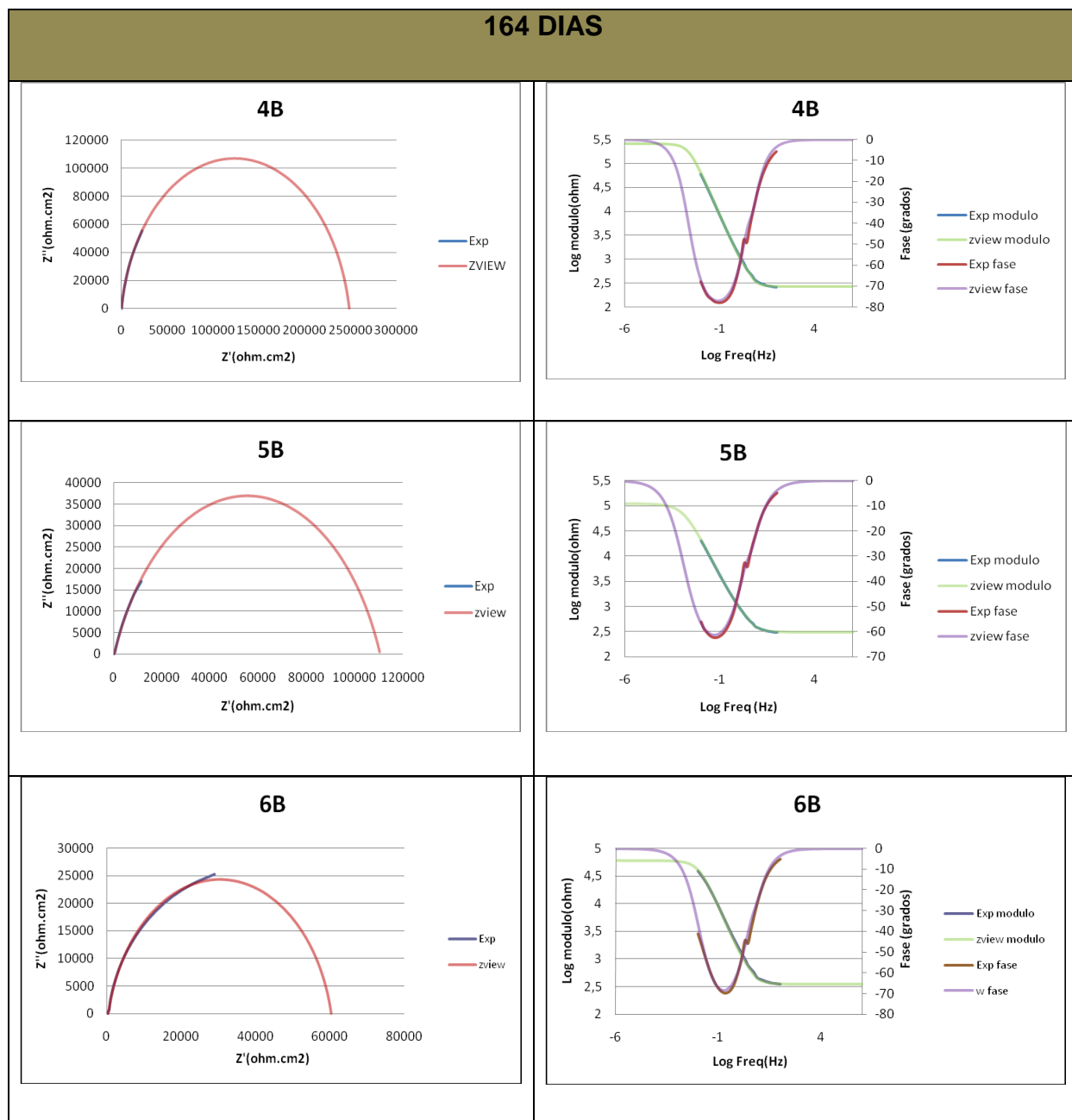
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 19. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de los testigos a 118 días de exposición.



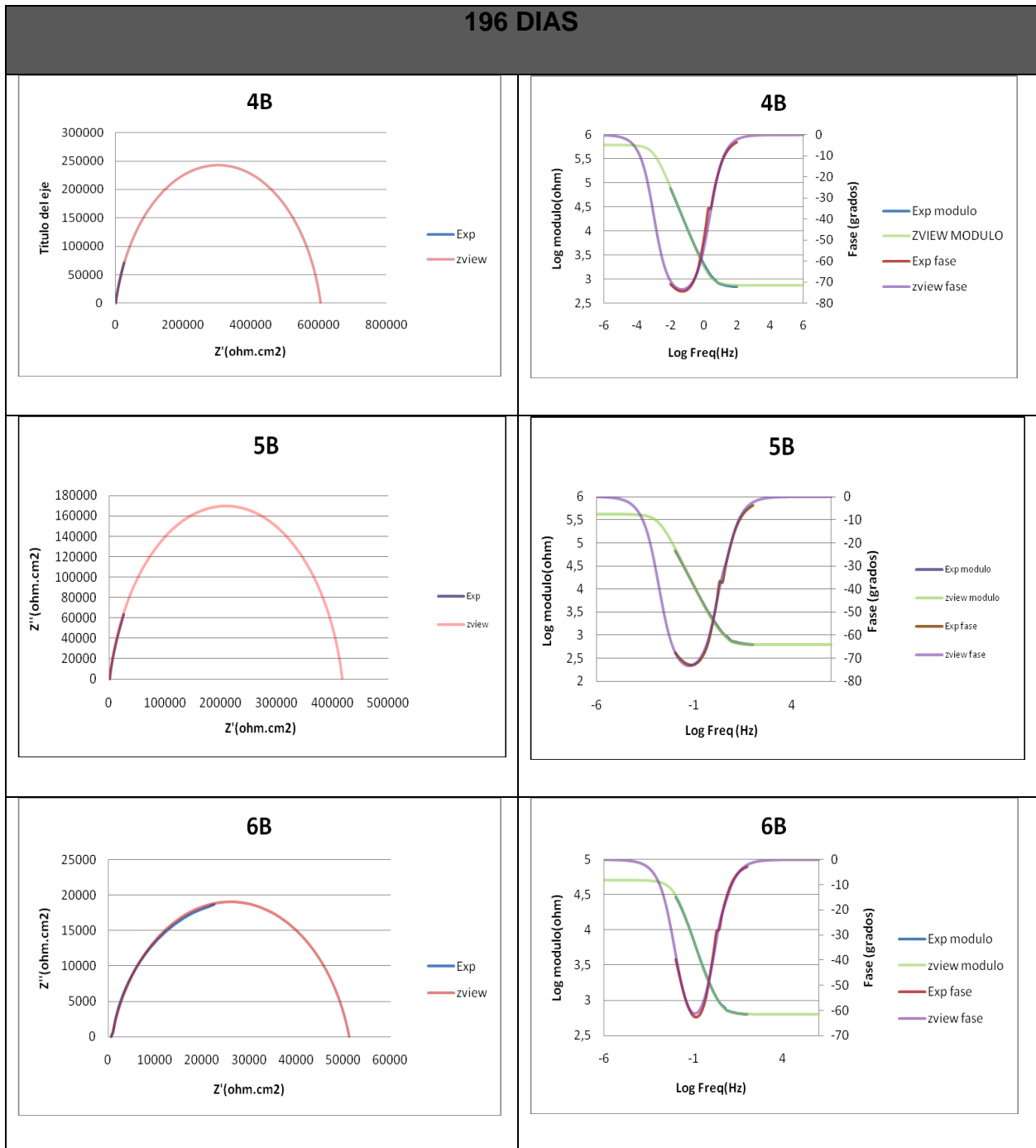
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 20. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de los testigos a 164 días de exposición.



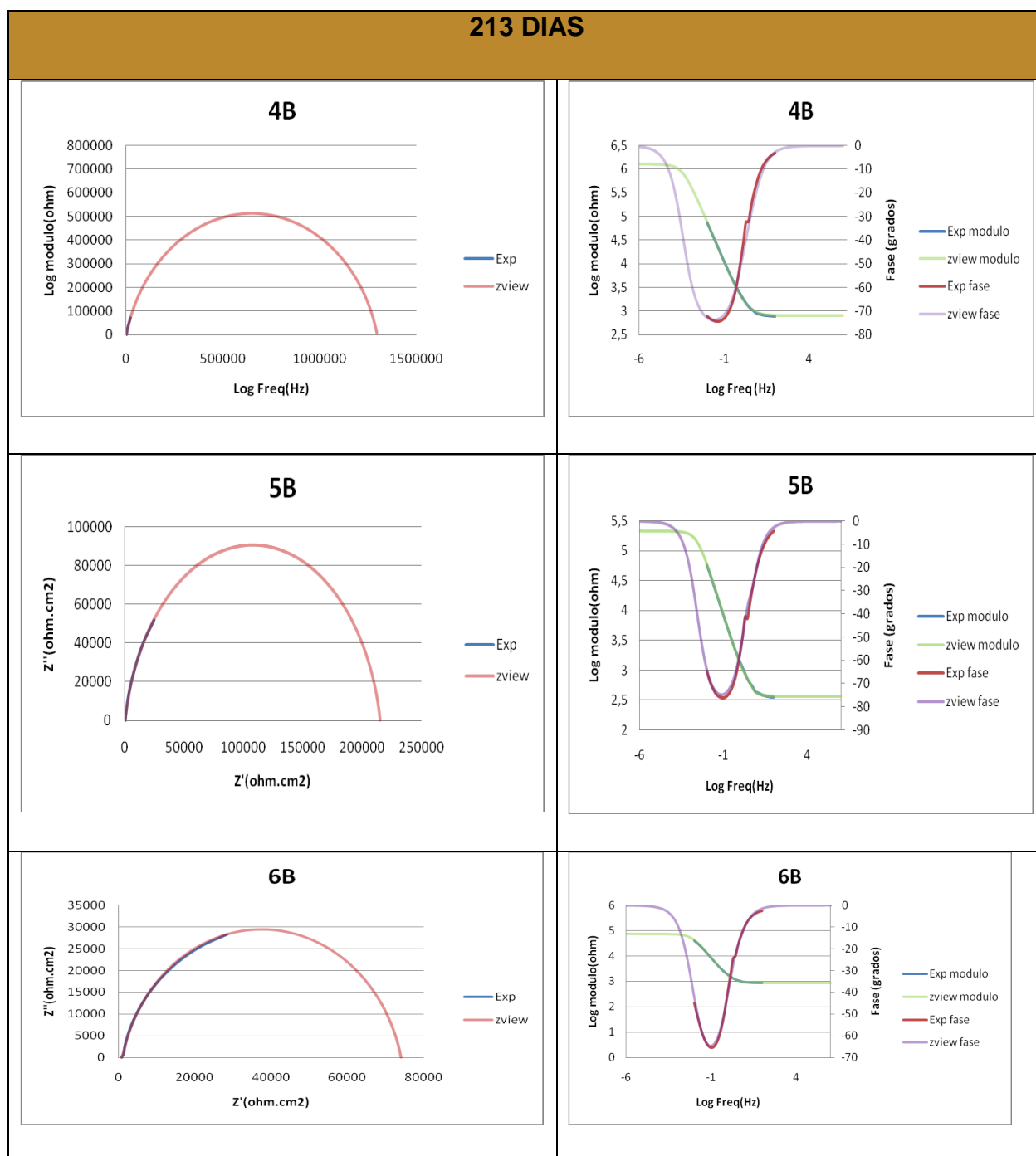
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 21. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de los testigos a 196 días de exposición.



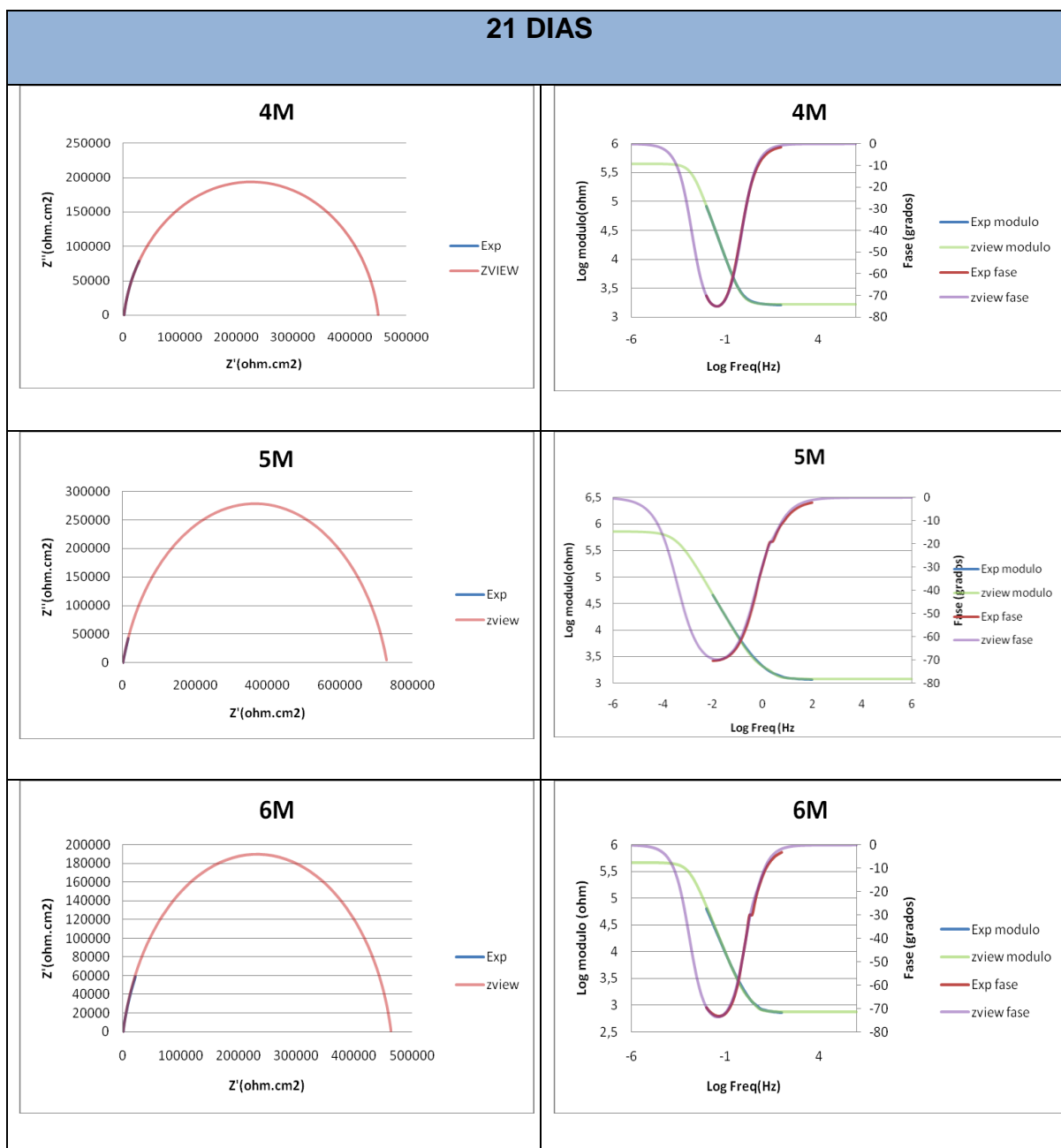
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 22. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de los testigos a 213 días de exposición.



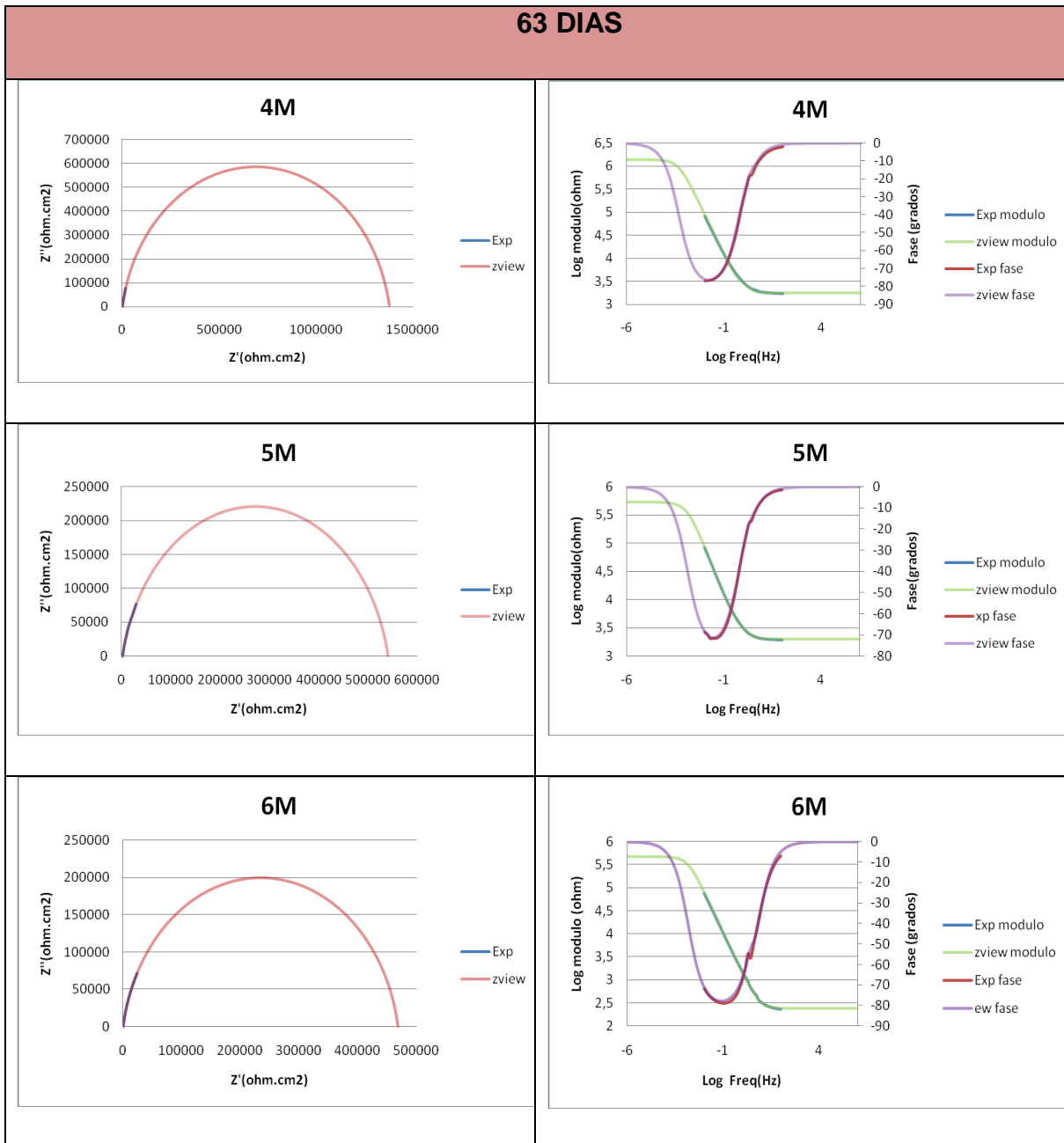
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 23. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsíllice a 21 días de exposición. (Sobre la curva experimental se observa la curva de ajuste que surge del modelado con el circuito propuesto para el sistema acero/concreto.)



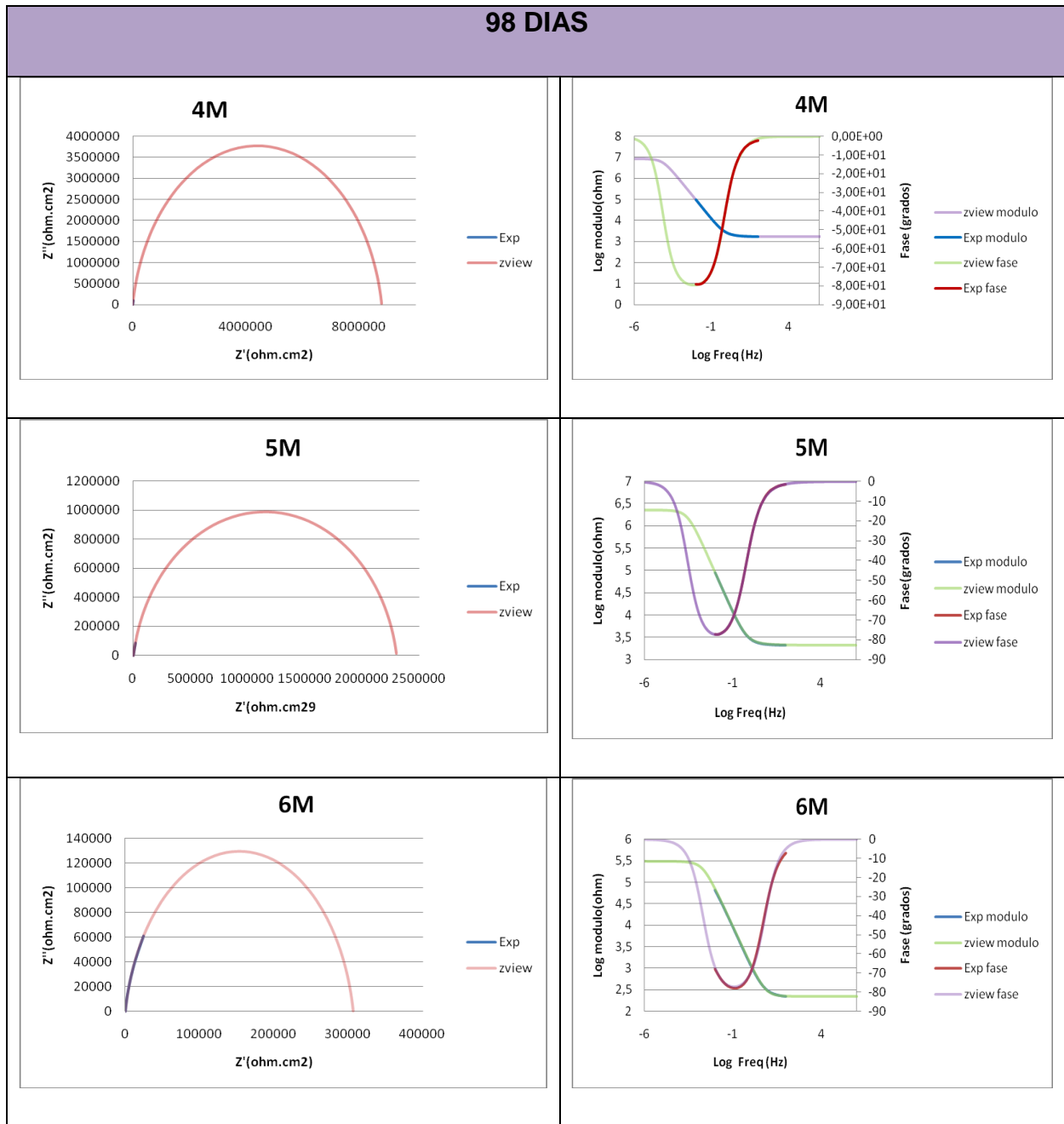
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 24. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsílíce a 63 días de exposición.



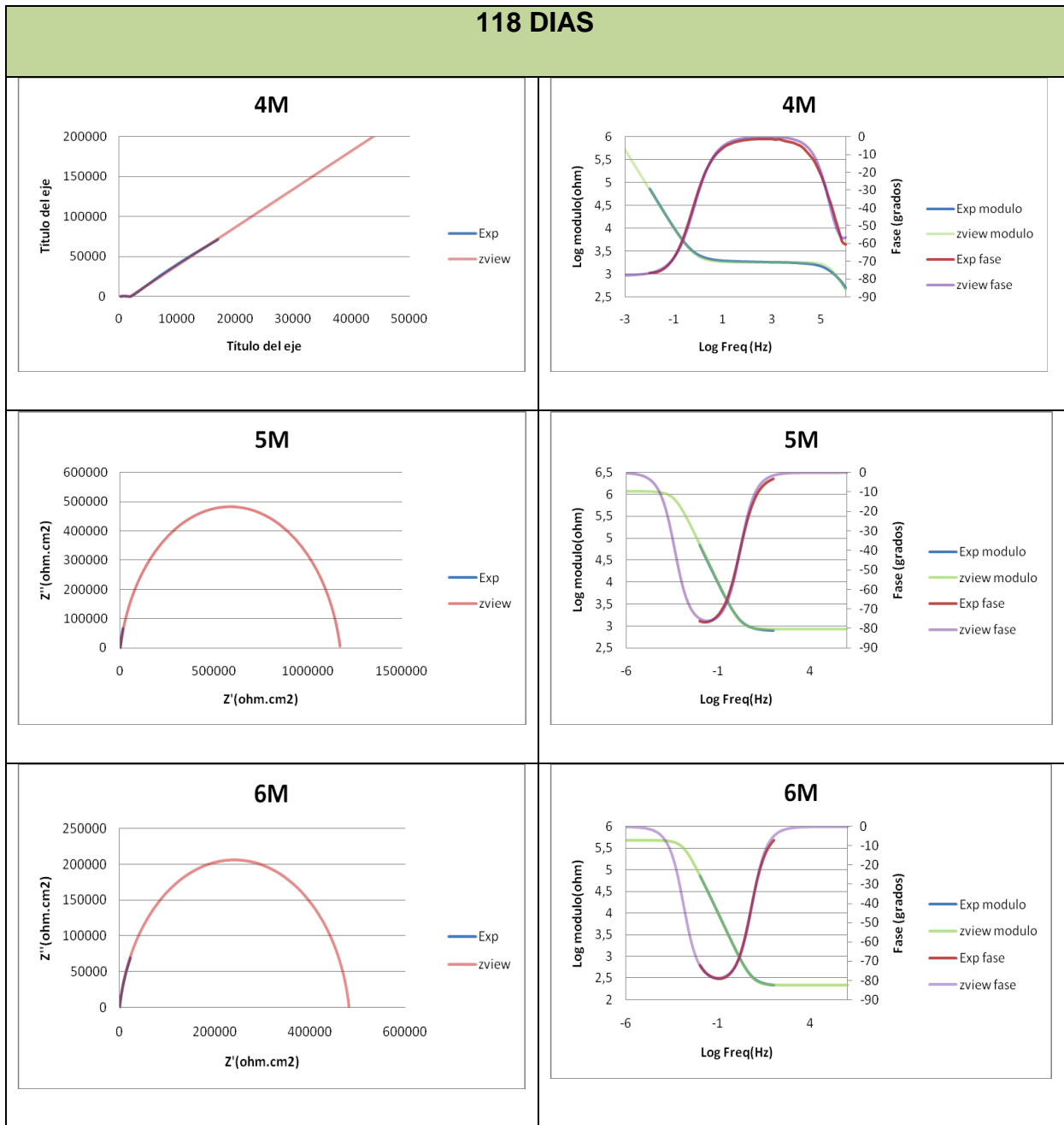
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 25. Diagramas Nyquist experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsílíce a 98 días de exposición.



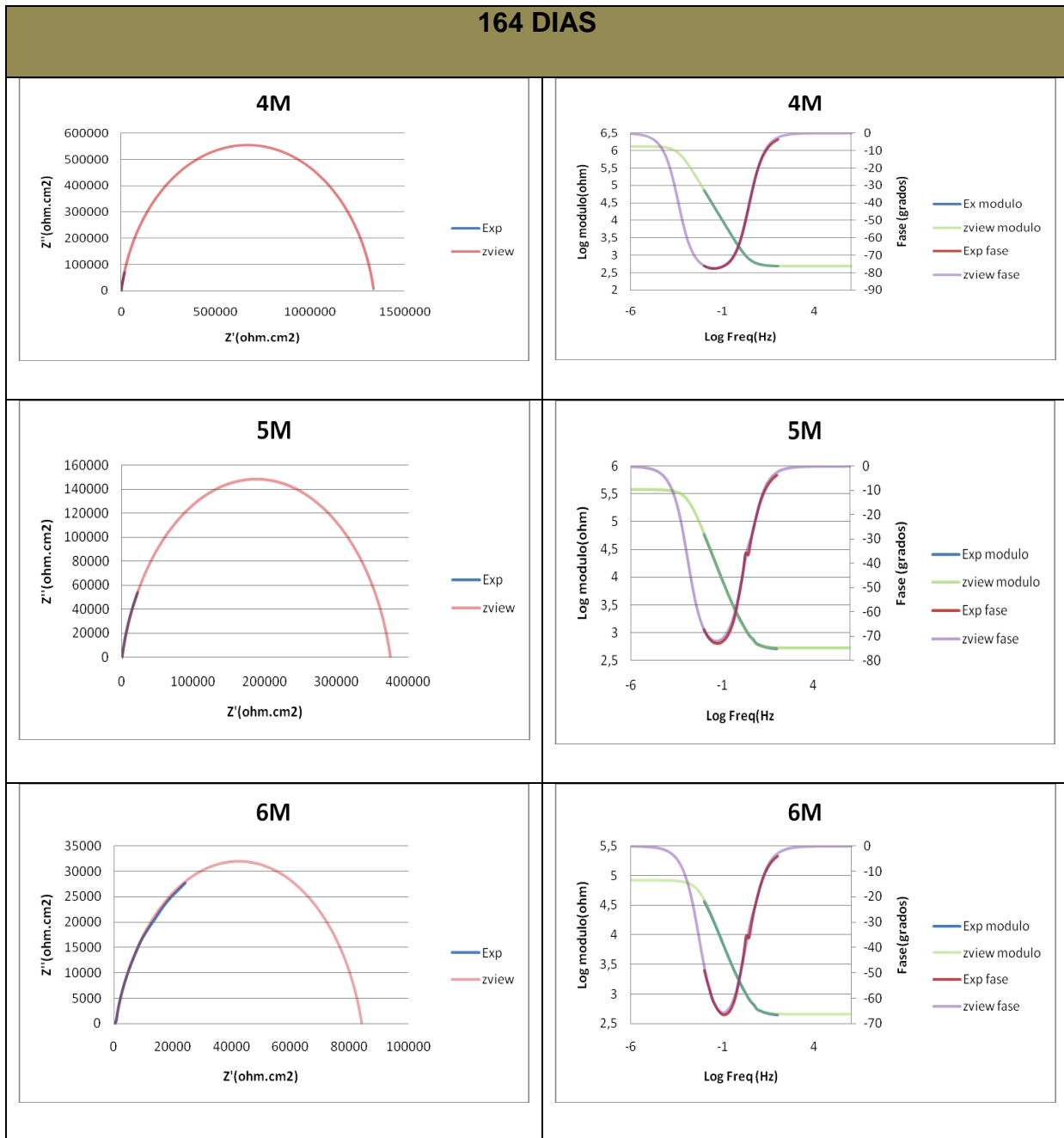
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 26. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsílíce a 118 días de exposición.



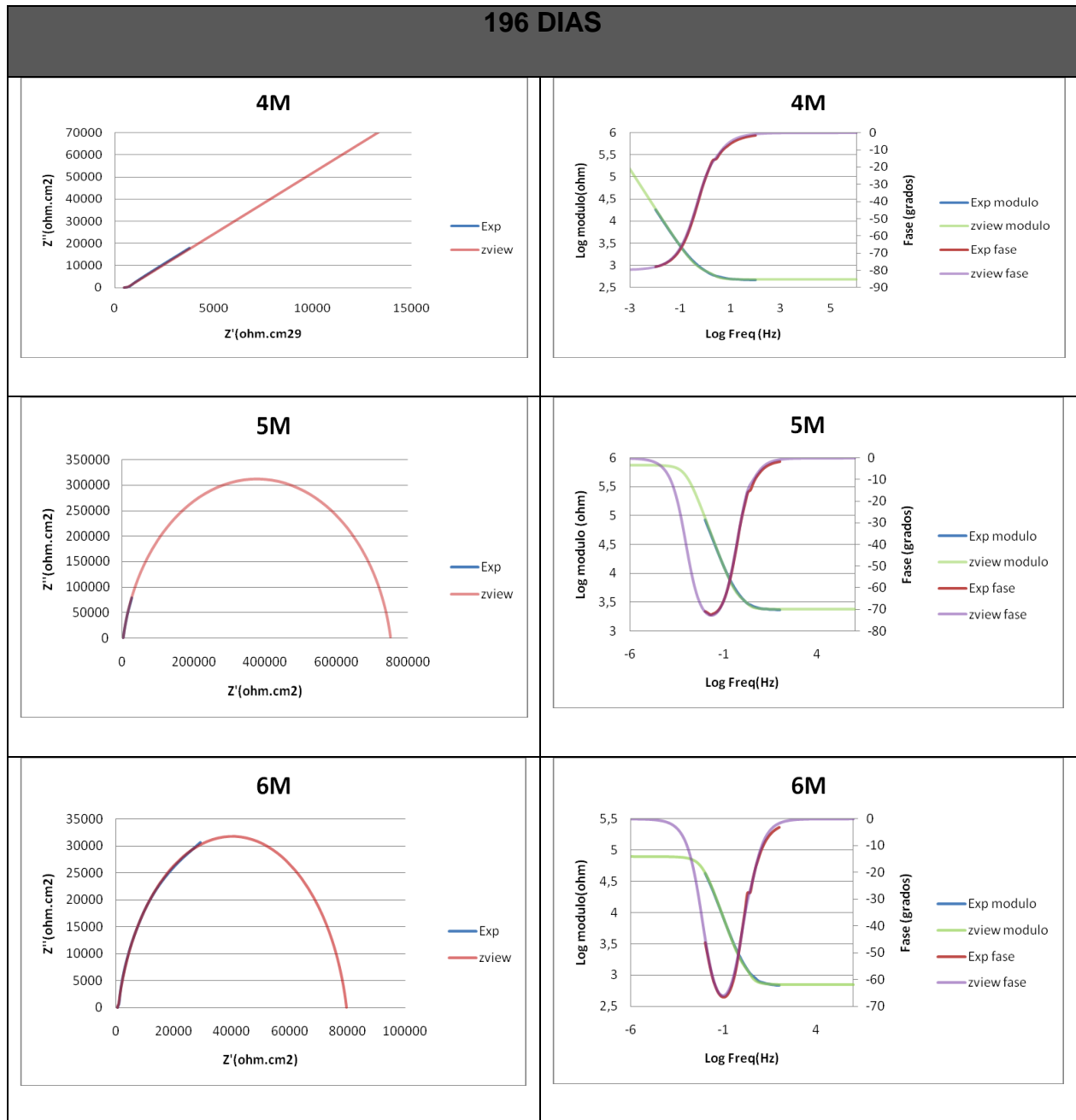
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 27. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsílíce a 164 días de exposición.



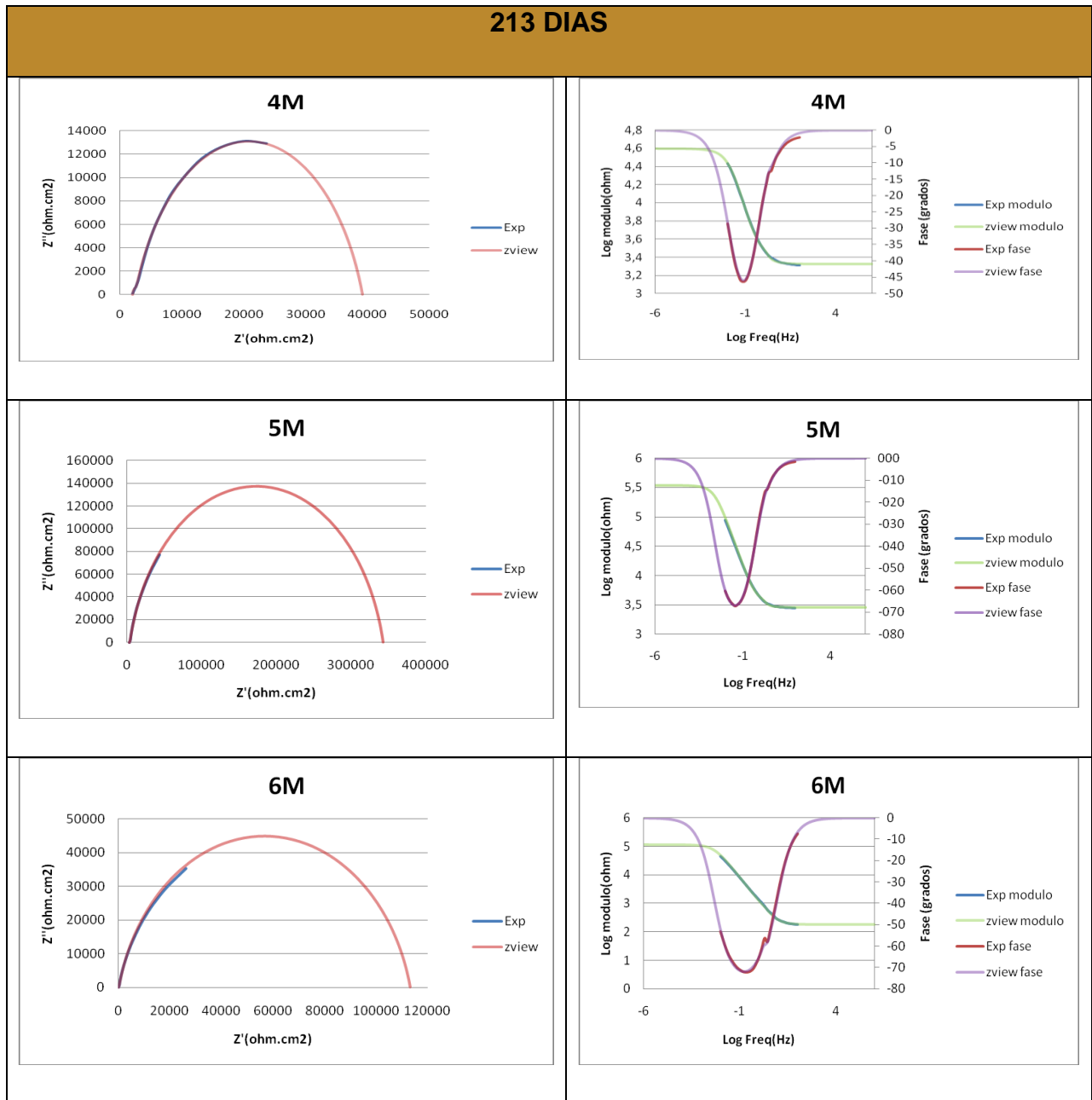
Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 28. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsílíce a 196 días de exposición.



Fuente: autores del proyecto.

Gráfica 29. Diagramas Nyquist y Bode experimentales y simuladas de las probetas con 10% de microsílíce a 213 días de exposición.



Fuente: autores del proyecto.

Tabla 33. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 22 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
21	4B	378,2	1,35E-04	347890	-	-
	5B	285,4	1,80E-04	2,05E+05	-	-
	6B	222,1	2,36E-04	306520	-	-
	4M	1665	1,41E-04	448870	-	-
	5M	1198	2,57E-08	352,8	2,03E-04	731600
	6M	746,3	1,61E-08	262,8	1,58E-04	462460

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 34. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 63 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
63	4B	345,5	1,43E-06	42,03	1,35E-04	193090
	5B	322,6	4,36E-08	107,1	1,53E-04	235190
	6B	557,6	5,51E-09	229,5	1,70E-04	372000
	4M	1,74E+03	1,32E-07	553	1,38E-04	1,37E+06
	5M	1998	2,73E-07	465,7	1,27E-04	538820
	6M	242,6	6,60E-09	120,1	1,45E-04	468350

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 35. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 98 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
98	4B	493,2	1,32E-04	299330	-	-
	5B	264,3	1,81E-04	391120	-	-
	6B	2108	6,81E-08	542,7	1,49E-04	105780
	4M	1750	7,40E-05	1291	5,52E-05	8,81E+06
	5M	2066	1,39E-03	1005	0,90389	2299200
	6M	222,9	1,65E-04	306180	-	-

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 36. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 118 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁹ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁹ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
118	4B	482,7	1,34E-04	430370	-	-
	5B	327	1,69E-04	699110	-	-
	6B	556,7	1,81E-04	2,37E-05	-	-
	4M	158,4	3,90E-09	1671	1,55E-04	>10 ⁸
	5M	834,2	1,59E-04	1170300	-	-
	6M	216,9	1,60E-04	482110	-	-

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 37. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 164 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁹ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁹ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
164	4B	269,6	5,98E-09	139,2	1,77E-04	258870
	5B	306,4	2,13E-08	110,8	3,53E-04	110290
	6B	355,3	6,37E-09	151,2	1,65E-04	58142
	4M	2108	6,81E-08	542,7	1,49E-04	1,06E+05
	5M	534	5,31E-09	217,7	1,67E-04	374020
	6M	450,3	1,36E-08	150,7	2,01E-04	83837

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 38. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 196 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
196	4B	753,7	1,30E-04	605700	-	-
	5B	621,2	9,01E-09	217,8	1,39E-04	417170
	6B	627,9	2,58E-07	132	2,10E-04	50535
	4M	474,1	1,83E-07	142,3	6,01E-04	>10 ⁸
	5M	2371	2,76E-07	655,7	1,26E-04	610280
	6M	712,8	4,47E-08	245,8	1,87E-04	77088

Fuente: autores del proyecto.

Tabla 39. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 213 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	ROM/CONCRETO (ohm-cm ²)	CPE (X10 ⁻⁶ F/cm ²)	RO/M (ohm-cm ²)
213	4B	790,4	5,32E-09	272,2	1,36E-04	792840
	5B	366,1	7,41E-09	168,8	1,82E-04	214400
	6B	879,9	8,61E-08	207,5	1,83E-04	73098
	4M	2110	7,46 E-7	395,2	1,93E-04	36710
	5M	2846	2,65E-07	594,1	1,07E-04	339070
	6M	179	2,36E-08	70,43	1,84E-04	112920

Fuente: autores del proyecto.