

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS EN EL ACERO DE REFUERZO DEL CONCRETO EN UN
AMBIENTE ACUOSO CON CLORURO Y SULFATO**

JOHN MILTON CASAS ARCHILA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS EN EL ACERO DE REFUERZO DEL CONCRETO EN UN
AMBIENTE ACUOSO CON CLORURO Y SULFATO**

JOHN MILTON CASAS ARCHILA

Trabajo de Grado realizado para optar el título de Ingeniero Químico

Director

M.Sc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO

Codirector:

Ing. MSC HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

A, Custodio Vásquez Quintero Ing. Msc en Metalurgia, por haberme guiado y dirigido durante el tiempo de desarrollo de esta investigación, y por la confianza depositada en mi.

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

A la Escuela de Ingeniería Química, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, las cuales me brindaron la oportunidad de desarrollar esta investigación.

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

A mi madre y a mi familia por apoyarme siempre y brindarme la oportunidad de pertenecer a esta importante Universidad.

DEDICATORIA

A Dios por guiarme día a día y ser mi motor en buenos y malos momentos.
A mi madre Luz Marina Archila quien me ha brindado todo su apoyo, cariño, amor y compañía durante toda mi vida, es la mujer que más amo y admiro, gracias a ella le debo todo lo que soy y seré.

A mi abuelita Flor de María Amezcuita, quien es para mí como mi segunda madre, la que me corrigió y me enseñó a afrontar las buenas y malas experiencias que día a día nos trae la vida.

A mi abuelo Juan Bautista Archila., por todo sus sabios consejos, que aunque está al lado de Dios, se que está muy feliz por el logro obtenido por su nieto preferido.

A mi novia Deisy Patricia Reyes Rodríguez quien me ha brindado su cariño, apoyo y comprensión durante el desarrollo de este proyecto.

A mi familia, la que siempre ha estado cuando he tenido tropiezos, me ha ayudado a levantarme una y otra vez, estoy muy orgulloso de pertenecer a ella y espero cumplir todas las expectativas que tienen sobre mí.

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

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS	15
1.1 OBJETIVO GENERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN DE LOS SULFATOS	16
2.2 CONTROL DEL ATAQUE DE SULFATOS	18
2.3 ATAQUE QUÍMICO POR CLORUROS	19
2.4 ACTIVIDAD DEL ION CLORURO	20
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	22
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	22
3.2.1 Matriz de Diseño Experimental	22
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO	23
3.3.1 Caracterización y Preparación del Electrodo de Trabajo	24
3.3.2 Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo	25
3.3.3 Electrodo de Referencia	25
3.4 DOSIFICACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CONCRETO	25
3.5 DESCRIPCIÓN DE LA NOMENCLATURA	26
3.6 FABRICACIÓN DE PROBETAS	26
3.7 EXPOSICIÓN DE LOS CILINDROS DE CONCRETO REFORZADOS A CICLOS DE HUMECTACIÓN/SECADO EN AMBIENTE DE SULFATOS CON CLORUROS	27

3.8 ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	28
3.9 VARIACIÓN EN LA MASA	28
3.10 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	28
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
4.1 ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL TORÓN	30
4.2 ENSAYO DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	30
4.2.1 Variación de la Resistencia a la Compresión Durante el Tiempo de Exposición en Ambiente con Cloruro y Sulfato	32
4.3. ENSAYO DE PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA	33
4.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	34
4.4.1 Potencial De Circuito Abierto (OPC)	34
4.4.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	36
4.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	38
4.4.3.1 Modelo del Circuito eléctrico equivalente:	40
4.4.3.2 Determinación de las densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) por EIS: La densidad de corriente de corrosión se calculo mediante la ecuación de Stern Geary (Ecuación 6) y los respectivos valores de los coeficientes de Taffel.	41
4.4.4 Pulso Galvanostático (GPM)	42
4.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EIS, RPL Y GPM	44
CONCLUSIONES	46
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Corrosión electrolítica del refuerzo en concreto expuesto a cloruros y humedad.	20
Figura 2. Electrodo de trabajo.	24
Figura 3. Probetas expuestas al ataque de sulfatos y cloruros.	28
Figura 4. Celda electroquímica y distribución de los electrodos en la probeta de concreto.	29
Figura 5: Variación de la resistencia a la compresión para cada uno de los especímenes con el tiempo de exposición.	32
Figura 6: Porcentajes de pérdida de la masa para cada tipo de probeta durante el tiempo de exposición.	33
Figura 7. Potencial de corrosión vs. Tiempo de exposición en sulfatos y cloruros.	35
Figura 8. Densidades de corriente de corrosión obtenidas mediante mediciones de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	37
Figura 9. Diagramas experimentales de los especímenes obtenidos para cada periodo de monitoreo.	39
Figura 10. Circuito eléctrico equivalente usado en el proceso de fitting de los espectros de impedancia.	40
Figura 11: Densidades De Corriente De Corrosión Obtenidas Mediante Mediciones De Espectroscopia De Impedancia Electroquímica (EIS)	41
Figura 12. Densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) obtenidas mediante el análisis morfológico de las curvas de pulso Galvanostático corto, para las diferentes relaciones a/c en ambiente acuoso con cloruro (3% NaCl) y sulfatos (3000 y 6000 ppm Na ₂ SO ₄).	43

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Requisitos para concreto expuesto a soluciones con sulfatos.	18
Tabla 2. Relación de la cantidad de probetas fabricadas para las pruebas mecánicas y electroquímicas realizadas a cada tipo de mezcla.	23
Tabla 3. Dosificación de las mezclas de concreto.	26
Tabla 4. Nomenclatura de los especímenes.	26
Tabla 5. Composición química del acero de refuerzo (electrodo de trabajo).	30
Tabla 6. Resultados del ensayo de resistencia a la compresión.	31

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A: EQUIPOS Y MATERIALES.....	50
ANEXO B: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	51
ANEXO C: PORCENTAJE PÉRDIDA DE MASA Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	55
ANEXO D: PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	56
ANEXO E. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	80

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN EL ACERO DE REFUERZO DEL CONCRETO EN UN AMBIENTE ACUOSO CON CLORURO Y SULFATO*

AUTOR: CASAS ARCHILA John Milton**

DESCRIPCION

El objetivo principal del presente trabajo fue evaluar la densidad de corriente de corrosión del acero de refuerzo, en hormigón expuesto en un ambiente agresivo de NaCl al 3% y Na₂SO₄ a 3000 ppm y 6000 pm. Para la fabricación de los especímenes de concreto se diseñaron tres tipos de mezcla de relación agua-cemento 0.4, 05 y 06. En cada espécimen se embebieron dos varillas de acero al carbono de aproximadamente 2.7 mm de diámetro como electrodos de trabajo y una varilla de acero inoxidable ASIS-SAE 304 de aproximadamente 4.5 mm de diámetro como electrodo auxiliar.

Los especímenes de estudio fueron inmersos en soluciones con concentraciones de sulfato las cuales contenían además 3% de NaCl en peso, bajo ciclos de humectación-secado de 24 horas durante 180 días. La evaluación de la corrosión se realizó empleando las técnicas electroquímicas de potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal, espectroscopia de impedancia electroquímica y pulso Galvanostático. Los resultados obtenidos muestran que el grado de corrosión del acero de refuerzo del concreto expuesto a los dos diferentes medios en estudio es más severo en la solución de 6000 ppm de Na₂SO₄, lo cual está de acuerdo con lo encontrado en la literatura.

* Trabajo de grado

**Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Química. Director. Custodio Vásquez Quintero. Codirector. Hugo Armando Estupiñan Duran

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CORROSION BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES IN CONCRETE REINFORCING STEEL IN AN ENVIRONMENT WITH AQUEOUS CHLORIDE AND SULFATE*

AUTHOR: CASAS ARCHILA John Milton**

DESCRIPTION

The main objective of this study was to evaluate the current density of corrosion of steel reinforcement in concrete exposed in an aggressive environment of 3% NaCl and Na₂SO₄ at 3000 ppm and 6000 ppm. For the manufacture of concrete specimens were designed three types of mixture of water-cement ratio 0.4, 0.5 and 0.6. In each specimen, they stepped two rods of carbon steel of approximately 2.7 mm diameter as working electrode and a stainless steel rod AISI-SAE 304, approximately 4.5 mm in diameter auxiliary electrode.

The study specimens were immersed in solutions with sulfate concentrations which also contained 3% NaCl by weight under wetting-drying cycles of 24 hours for 180 days. The evaluation of corrosion was carried out using electrochemical techniques of open circuit potential, linear polarization resistance, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic pulse. The results show that the degree of corrosion of concrete reinforcing steel exposed to two different media under study is more severe in the 6000 ppm solution of Na₂SO₄, which agrees with the findings in the literature.

* Work of degree

Faculty Of Physicochemical Engineerings. School Of Chemical Engineering. The director. Custodio Vásquez Quintero. Joint manager. Hugo Armando Estupiñan Duran

INTRODUCCIÓN

En la literatura se menciona como agentes agresivos a los cloruros y sulfatos. Los iones sulfato son iones agresivos que intervienen en la degradación del hormigón, lo cual puede permitir que el acero del armado quede expuesto al medio, originándose así su corrosión. El ión sulfato (SO_4^{2-}) se encuentra principalmente en las aguas de mar, en las aguas residuales industriales en forma de disolución diluida de ácido sulfúrico.^{1, 2}

La corrosión del acero de refuerzo del concreto es un gran problema en todos los países, incluyendo a Colombia, ya que la gran mayoría de edificaciones, puentes, muelles, etc., se construyen utilizando este material.

El objetivo de esta investigación fue hacer una comparación entre la norma ASTM C 876-91, que establece un pronóstico en cuanto a la probabilidad de ocurrencia del fenómeno de corrosión y la determinación de la densidad de corriente de corrosión mediante técnicas electroquímicas.

Toda esta información permitirá, con el uso de modelos específicos, diseñar obras en concreto armado durables, y reparar adecuadamente las ya existentes, lo que repercutirá en una disminución en las pérdidas económicas que actualmente está causando el fenómeno de la corrosión en nuestro país.

¹ Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado. Durar, Red temática del CY-TED ISBN 980-296-541-3. 1997.

² Zhang, Tiewei; Odd E. Gjørsv, Electrochemical Method for accelerated Testing of Chloride Diffusivity in Concrete, Cement and Concrete Research, V. 24 N. 8, 1994, pp 1534-1548.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la densidad de corriente de corrosión del sistema acero-concreto en ambientes con sulfatos y cloruros por medio de Resistencia a la polarización lineal, Espectroscopia de Impedancia electroquímica y Pulso galvanostático.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el efecto que tiene la relación agua-cemento en la corrosión del acero de refuerzo del concreto en ambientes con sulfatos y cloruros.
- Evaluar el efecto que tiene la concentración de sulfatos y la relación agua cemento en las propiedades como son la masa y la resistencia a la compresión.

2. MARCO TEÓRICO

El agua de mar contiene sulfatos y ataca el concreto; además de la acción química, la cristalización de las sales dentro de los poros del concreto puede producir rupturas debidas a la presión ejercida por los cristales de sal.

2.1 MECANISMOS DE REACCIÓN DE LOS SULFATOS

El mecanismo de la reacción química del ion sulfato como sustancia agresiva consiste en la formación de una sal fuertemente expansiva, que produce la fisuración y agrietamiento del concreto. En realidad, una solución de sulfato ataca el cemento, puesto que el sulfato reacciona con el Ca(OH)_2 y con los hidratos de aluminato de calcio. Los productos de la reacción, yeso y sulfoaluminato de calcio, tienen un volumen mucho mayor que los compuestos que reemplazan, de modo que su reacción con los sulfatos produce expansión y ruptura del concreto. La reacción entre el sulfato de sodio y el Ca(OH)_2 se puede expresar como se indica a continuación:



HIDROXIDO	SULFATO DE SODIO	YESO	HIDROXIDO
DE CALCIO			DE SODIO

En el agua que fluye, el Ca(OH)_2 se puede lixiviar completamente, pero, si se acumula el NaOH se logra el equilibrio y se deposita únicamente parte del SO_3 como yeso.

acompañado de expansión del concreto, como se observa en las pruebas de inmersión en sulfatos que se llevan a cabo en el laboratorio. Esta característica del agua de mar se debe primordialmente a la presencia en ella de grandes cantidades de cloruros que inhiben la expansión: los sulfoaluminatos de calcio y el yeso son más solubles en solución clorurada que en agua y por lo tanto, son lixiviados por el agua de mar, mientras que en el laboratorio permanecen en su sitio y en consecuencia, causan expansión. Este comportamiento nos ofrece otro ejemplo de la dificultad que existe para relacionar los resultados de las pruebas de laboratorio con el desempeño en condiciones reales de exposición.³

2.2 CONTROL DEL ATAQUE DE SULFATOS

El Reglamento Nacional de Construcciones (RNC), el Código del ACI y el Código Europeo ENV 206, establecen 4 niveles agresivos para los concretos expuestos a la reacción de sulfatos, que pueden encontrarse como sulfatos solubles en el suelo o en el agua, según se expresa en resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Requisitos para concreto expuesto a soluciones con sulfatos.

TIPO DE EXPOSICIÓN A LOS SULFATOS	SULFATOS (SO ₄) EN AGUA (p.p.m)	RELACIÓN AGUA/CEMENTO (a/c) RECOMENDADA	f'c MINIMO
Despreciable	0 a 150
Moderada	150 a 1500	0.5	280
Severa	1500 a 10000	0.45	315
Muy severa	> 10000	0.45	315

Fuente: autor del proyecto.

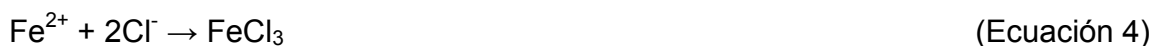
³ <http://www.concrete.0catch.com/Capitulo51.htm>.

En el caso del agua de mar, se le considera como de moderada agresividad pese a su contenido de sulfatos porque en el concreto dentro del agua no existe oxígeno lo que limita la condición de oxidación y además los sulfatos se encuentran combinados con los cloruros.

2.3 ATAQUE QUÍMICO POR CLORUROS

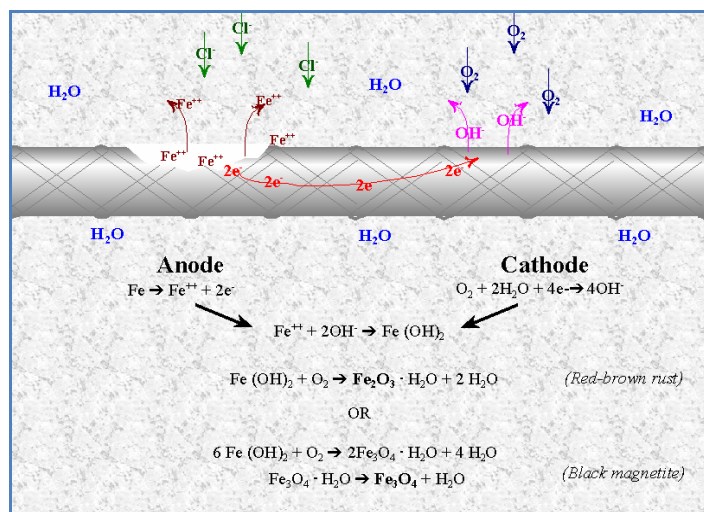
Por lo general, el concreto proporciona a los materiales embebidos en él una protección adecuada contra la corrosión. Sin embargo, es un hecho aceptado que la corrosión del acero es un fenómeno electroquímico y para que esto ocurra debe haber presencia de oxígeno conjuntamente con soluciones acuosas de sales, bases o ácidos. EL acero de refuerzo no se oxida en el concreto debido a la alta alcalinidad de la pasta de cemento (pH=12.5). Pero si por alguna razón se reduce la alcalinidad aproximadamente a pH=10, es probable que se presente corrosión. Consecuentemente la corrosión no se produce en el concreto seco, pues está impedido el proceso electrolítico, tampoco ocurre en el concreto saturado de agua debido a la falta de oxígeno.

La corrosión por cloruros, se debe al ion cloruro presente en el agua o en la niebla marina, que actúa como un catalizador para la oxidación, tomando parte activa en la reacción. Al oxidar al acero para formar el ion complejo cloruro férrico, $(FeCl_2)^-$, arrastra este ion inestable en la solución, donde reacciona con los iones hidroxilo disponibles para formar hidróxido de hierro, $Fe(OH)_2$ que libera iones cloro y consume iones hidroxilo como se muestra en las siguientes reacciones:



Los electrones liberados en la reacción de oxidación fluyen a través del acero hasta la superficie catódica. De este proceso resulta una concentración de ion cloruro y una reducción del pH que favorece la ruptura continua de la película de óxido pasivante. En la Figura 1, se observa el mecanismo de corrosión del acero embebido en concreto ante el ataque por cloruros.

Figura 1. Corrosión electroquímica del refuerzo en concreto expuesto a cloruros y humedad.



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

2.4 ACTIVIDAD DEL ION CLORURO

En el concreto el ion cloruro se encuentra combinado químicamente, adsorbido físicamente o en estado libre. Únicamente la parte de cloruro no combinado es la responsable de la corrosión del refuerzo. Se estima que aproximadamente el 0,4% del cloruro, con respecto al peso del cemento puede llegar a combinarse.

La difusión del ion cloruro en el concreto se reduce por la capacidad del cemento para combinarlo química o físicamente, en cuanto reacciona con los productos de hidratación. Los componentes del cemento que reaccionan son el aluminato tricálcico $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) que forma cloro-aluminatos cálcicos de composición aproximada: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, reaccionando también el ferroluminato tetra cálcico, (C_4FA) ó $4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{OAl}_2\text{O}_3$ con la formación del cloro ferrito cálcico, de composición: $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En 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 y dos concentraciones de Na₂SO₄. Se estableció el efecto que tiene la relación agua/cemento como reemplazo parcial del cemento y la concentración de Na₂SO₄ en la densidad de corriente de corrosión del acero de refuerzo del concreto. Para la realización de este trabajo se llevo a cabo la siguiente metodología experimental:

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para este fin se recurrió a los diferentes medios, como libros, artículos, revistas, Internet, bases de datos, investigaciones y la interacción de información con el grupo de investigaciones en corrosión de la UIS (GIC).

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se consideraron para este trabajo 3 relaciones agua/cemento (a/c- 0.4, 0.5 y 0.6) y 2 concentraciones de sulfato (3000 ppm Na₂SO₄ y 6000 ppm Na₂SO₄).

3.2.1 Matriz de Diseño Experimental

Para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas y la variable dependiente (Densidad de corriente de corrosión) se elaboró un diseño experimental de 2², para los ensayos de corrosión lo cual permitió con un

número mínimo de ensayos obtener la máxima información posible sobre el proceso estudiado, y así poder realizar la experimentación requerida.

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 de 5000 psi.

Tabla 2. Relación de la cantidad de probetas fabricadas para las pruebas mecánicas y electroquímicas realizadas a cada tipo de mezcla.

ENSAYO	CANTIDAD DE PROBETAS DE CONCRETO (2 electrodos de trabajo en cada probeta de concreto)					
	3000 ppm de Na ₂ SO ₄ + 3% NaCl			6000 ppm de Na ₂ SO ₄ + 3% NaCl		
	a/c =	a/c =	a/c =	a/c =	a/c =	a/c =
	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.6
Compresión	3	3	3	3	3	3
Electroquímicas	2	2	2	2	2	2

Fuente: autor del proyecto.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

Para realizar el diseño de las mezclas de concreto, se seleccionó y caracterizó el cemento, la arena y la grava con base en las normas ICONTEC 77,⁴ ICONTEC 176⁵ e ICONTEC 237⁶, realizando además los ensayos de caracterización de

⁴ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Tamizado de materiales granulados (agregados o áridos). Bogotá: ICONTEC. 2p.ii. (ICONTEC 77).

⁵ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar la densidad y absorción de agregados gruesos. Bogotá: ICONTEC. 2p. (ICONTEC 176).

⁶ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar el peso específico y la adsorción de agregados finos. Bogotá: ICONTEC. 1p.ii. (ICONTEC 237).

agregados fino y grueso (arena y grava). Los resultados se muestran en el anexo B.

3.3.1 Caracterización y Preparación del Electrodo de Trabajo

Como electrodo de trabajo o acero de refuerzo del concreto 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 fue de aproximadamente 2.7 mm. En la Figura 2 se observan las figuras del material. La preparación de los electrodos de trabajo (acero de refuerzo del concreto) comprendió la aplicación de pintura epóxica catalizada con poliamida, para limitar el área de trabajo a 3.52 cm² (exposición al ataque por cloruros). El análisis de la composición química se realizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa. Los datos se observan en la Tabla 5.

Figura 2. Electrodo de trabajo.

	
<p>Torón grado A 250.</p>	<p>Preparación superficial del electrodo de trabajo y aplicación del recubrimiento para la limitar el área de trabajo para los ensayos electroquímicos.</p>

Fuente: autor del proyecto.

3.3.2 Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo

Para la celda electroquímica se utilizó como contraelectrodo varillas de acero inoxidable AISI-SAE 304 de aproximadamente 4.5 mm de diámetro y 15 cm de largo, las cuales se embebieron en el centro de las probetas de concreto.

3.3.3 Electrodo de Referencia

Para la celda electroquímica se utilizó un electrodo de plata/ cloruro de plata (Ag/AgCl).

Los electrodos de trabajo y contraelectrodos fueron pulidos con lija No 400 y 600 e inmediatamente desengrasados con alcohol etílico, para asegurar su buen estado superficial, tal y como se indica en la norma ASTM G 1-90.

3.4 DOSIFICACIÓN DE LAS MEZCLAS DE CONCRETO

El diseño de las mezclas de concreto se realizó siguiendo las recomendaciones de las notas técnicas de Tecnoconcreto S.A, empleando 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.

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 3.

Tabla 3. Dosificación de las mezclas de concreto.

MATERIALES (kg/m ³)	TIPO DE MEZCLA		
	a/c = 0,4	a/c = 0,5	a/c = 0,6
Cemento	525	525	525
Arena	787	787	787
Grueso	848	848	848
Agua	210	262,5	315

Fuente: autor del proyecto.

3.5 DESCRIPCIÓN DE LA NOMENCLATURA

Para la identificación de los parámetros de estudio, se asignó una nomenclatura a cada espécimen (Tabla 4), 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).
- A: Espécimen expuesta a una concentración de 3000 ppm de Na₂SO₄
- B: Espécimen expuesto a una concentración de 6000 ppm de Na₂SO₄

Tabla 4. Nomenclatura de los especímenes.

3000 ppm Na ₂ SO ₄ + 3% NaCl			6000 ppm Na ₂ SO ₄ + 3% NaCl		
a/c= 0,4	a/c= 0,5	a/c= 0,6	a/c= 0,4	a/c= 0,5	a/c= 0,6
4 ^a	5A	6A	4B	5B	6B

Fuente: autor del proyecto.

3.6 FABRICACIÓN DE PROBETAS

Se fabricaron probetas de concreto con una sección cilíndrica de 7.5 cm de diámetro y 15 cm de altura aproximadamente, mediante la utilización de moldes de

PVC. Para la elaboración de las probetas se siguieron las pautas de la norma ICONTEC 92.⁷

Se embebieron los electrodos de trabajo y contraelectrodo en la mezcla de concreto, el contraelectrodo se ubico en el centro de la probeta de concreto y a los extremos un electrodo de trabajo para un total de dos electrodos de trabajo por cada probeta de concreto. El electrodo de referencia para la configuración de la celda electroquímica se ubico de forma externa con compartimiento separado de Luggin para disminuir la caída óhmica ocasionada por el recubrimiento de concreto de 10 mm que contenían los electrodos de trabajo.

Se desmontaron al siguiente día (24 horas/tiempo de fraguado) 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 cada una de las respectivas piletas o recipiente que contenían las soluciones de 3000 ppm de Na_2SO_4 + NaCl al 3%, y 6000 ppm de Na_2SO_4 + NaCl al 3%.

3.7 EXPOSICIÓN DE LOS CILINDROS DE CONCRETO REFORZADOS A CICLOS DE HUMECTACIÓN/SECADO EN AMBIENTE DE SULFATOS CON CLORUROS

Para la realización de las pruebas de laboratorio se prepararon dos medios con sulfatos; una solución de 3000 ppm de Na_2SO_4 con 3% NaCl en peso, y una solución de 6000 ppm de Na_2SO_4 con 3% NaCl en peso, luego se sumergieron las probetas de concreto en las respectivas soluciones sometiéndolas a ciclos de humectación-secado de 24 horas cada uno.

⁷ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar la masa unitaria de los agregados. Bogotá: ICONTEC. 1969. 2p. il. (ICONTEC 92).

Figura 3. Probetas expuestas al ataque de sulfatos y cloruros.



Fuente: autor del proyecto.

3.8 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 VARIACIÓN EN LA MASA

Se tomaron registros del peso de las probetas de concreto al finalizar su etapa de curado y cada 30 días desde la primera inmersión en las soluciones de 3.5% de NaCl con 3000 y 6000 ppm de Na₂SO₄ con ciclos de humectación y secado.

3.10 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Los ensayos electroquímicos se realizaron teniendo presente la norma ASTM G 59-91.

- Se realizó el montaje de la celda electroquímica.

- Se hicieron los ensayos de potencial de corrosión (E_{corr}), LPR, EIS y Pulso Galvanostático.
- Elaboración y análisis de curvas.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/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 analítica conductora de 3000 ppm de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ con 3% de concentración en peso y 6000 ppm de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ al 3%. Las pruebas se realizaron de forma periódica.

Celda electroquímica. Consta de un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y electrodo de referencia, los cuales se especificaron anteriormente. La distribución de los electrodos en la probeta y la configuración de la celda para pruebas electroquímicas se puede observar en las Figura 4.

Características de la solución analítica:

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

Figura 4. Celda electroquímica y distribución de los electrodos en la probeta de concreto.



Fuente: autor del proyecto.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 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. La composición química del torón se expone en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición química del acero de refuerzo (electrodo de trabajo).

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO (%)	DESVIACION 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 ENSAYO DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Los resultados obtenidos para cada tipo de mezcla, a los 14 y 28 días de curado, se pueden observar en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados del ensayo de resistencia a la compresión.

MEZCLA (a/c)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (PSI)	
	14 DÍAS	28 DÍAS
0.6	1782	3029
0.5	2464	4205
0.4	3496	5727

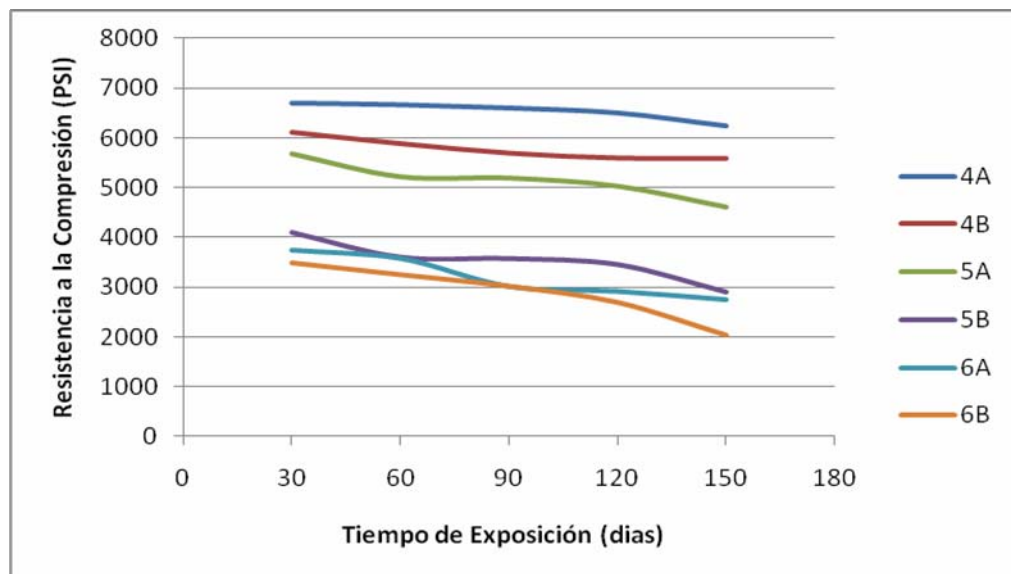
Fuente: autor del proyecto.

En la Tabla 6 se observa la influencia de la relación agua/cemento (a/c) sobre la resistencia a la compresión desarrollada de 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.

Las mezclas de relación agua/cemento de 0.6 presentan una resistencia a la compresión baja en comparación con las de 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.

4.2.1 Variación de la Resistencia a la Compresión Durante el Tiempo de Exposición en Ambiente con Cloruro y Sulfato

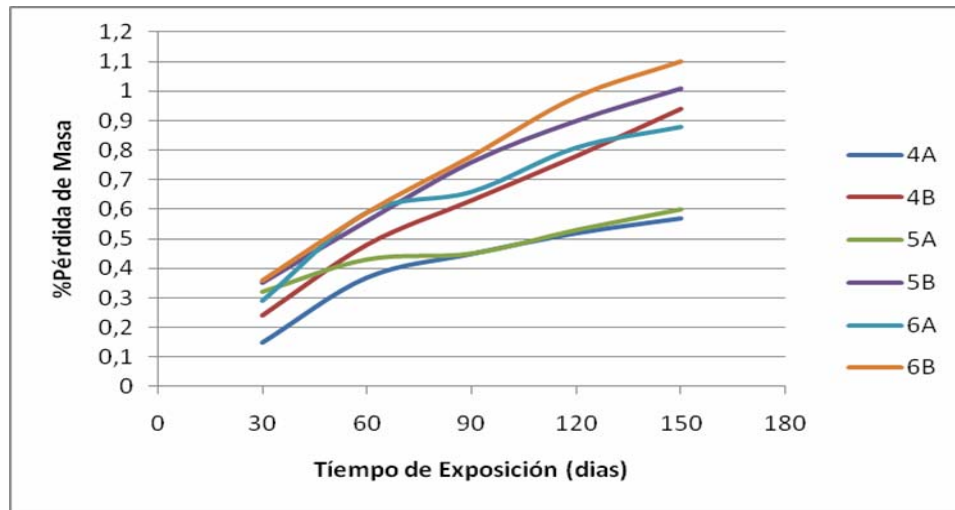
Figura 5: Variación de la resistencia a la compresión para cada uno de los especímenes con el tiempo de exposición.



En la figura 5 se observa que sigue el comportamiento esperado al ir disminuyendo periódicamente la resistencia a la compresión en cada unas de las relaciones a/c y concentraciones de sulfato de sodio, esto se debe a que los iones sulfatos atacan de una manera muy agresiva al concreto de los especímenes, provocando daños en la micro estructura y desprendimiento del gel, después de este ataque, por lo que en la pasta de cemento comienza a incrementarse el porcentaje de variación pérdida de masa por la formación de los poros y grietas por parte de la posible formación de etringita.

4.3. ENSAYO DE PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA

Figura 6: Porcentajes de pérdida de la masa para cada tipo de probeta durante el tiempo de exposición.



Fuente: autor del proyecto

Como se observa en la figura 6, el porcentaje de pérdida de masa aumenta de acuerdo con lo visto en la literatura, esto se debe al ataque químico que experimenta el concreto por el ion sulfato, aumentando su porosidad, ocasionando con esto que disminuya su masa y disminuya su resistencia a la compresión. En cuanto a las relaciones a/c y concentración de sulfatos cabe anotar que en la concentración de 3000 ppm y una relación a/c de 0.4, dicho espécimen presentó una menor caída en el porcentaje de pérdida de masa, esto se debe posiblemente a la poca formación de etringita ya que la concentración es menor a la de 6000 ppm, en cambio en la concentración de 6000 ppm presenta un mayor aumento del porcentaje de pérdida de masa.

4.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Los principales parámetros electroquímicos que caracterizan el proceso de corrosión del acero de refuerzo, son el potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), los cuales para esta investigación fueron monitoreados periódicamente, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fue determinada a partir de la ecuación de Stern-Geary de acuerdo a la siguiente expresión:⁸

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (\text{Ecuación 6})$$

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,⁹ 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}).

4.4.1 Potencial De Circuito Abierto (OPC)

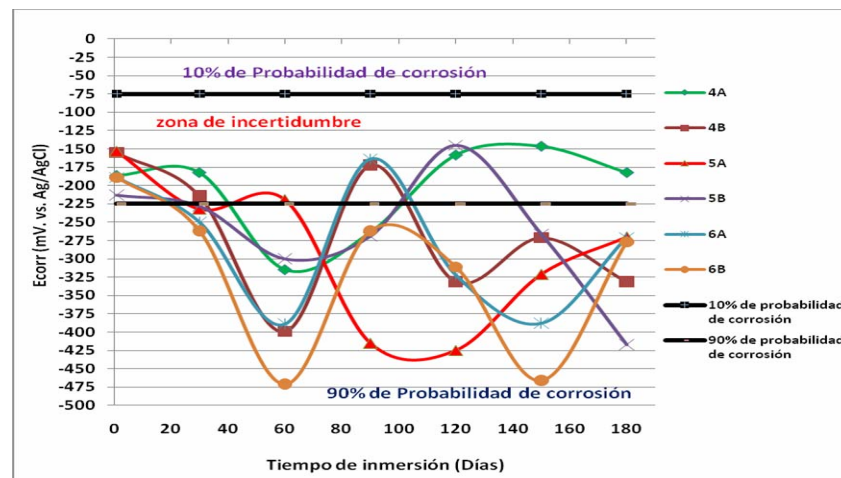
Las medidas de potencial en circuito abierto se interpretaron siguiendo la norma ASTM C 876-91 "Standard Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete". En la Figura 5 se presenta el comportamiento de

⁸ M. STERN AND A. L. GEARY. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. J. Electrochem. Soc. 104, 56, 1957.

⁹ M. ANDRADE, M. C. ALONZO AND J. A. GONZALEZ, Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTN STP 1065, N. S. Berke, V. Chaker, and W. D. Whiting Eds., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 29, 1990.

los potenciales a circuito abierto realizadas al acero embebido en los diferentes tipos de mezclas, los datos que se reportan corresponden al promedio de 2 o 3 mediciones para cada espécimen.

Figura 7. Potencial de corrosión vs. Tiempo de exposición en sulfatos y cloruros.



Fuente: autor del proyecto.

Los potenciales de corrosión (E_{corr}) de todos los especímenes durante los primeros 30 días de exposición se mantuvieron en la zona de incertidumbre de acuerdo con el criterio de la ASTM C 876, esto se debe a la película pasiva que se formó durante la etapa de curado de las probetas, que con el transcurso del tiempo de exposición se presentaron oscilaciones de los mismos hasta los 180 días.

Se observaron caídas de potencial repentinas, este comportamiento se puede interpretar como picaduras en la superficie del acero, debido a que al formarse una de estas se genera una zona anódica muy pequeña, en la cual se presenta una diferencia de potencial considerable, ya que en el área que está siendo

corroída el potencial es menor con respecto al resto del material creándose zonas activo-pasivas de ahí estas caídas y la posible recuperación del E_{corr} , los fenómenos de corrosión solo se realizan en esta zona y el resultado es un deterioro localizado del material.

Se presentó una influencia importante del estado pasivo del material respecto a la relación agua/cemento (a/c), en donde para los especímenes 6A y 6B, a mayor paso del tiempo su tendencia es de ser más negativos lo que indica de acuerdo con la norma ASTM C 876 que se tiene una probabilidad de 90% de que se esté corroyendo el acero. Una resistencia electroquímica mayor al efecto del medio agresivo la presentaron los especímenes de 4A y 4B con potenciales de -186 a -182 milivoltios con una incertidumbre de presentar corrosión, y de -155 a -331 milivoltios con una incertidumbre y un 90% de presentar corrosión. A los 180 días de exposición en las mezclas de a/c 0.6 se reportaron los potenciales más negativos con valores de -271 y -277 milivoltios.

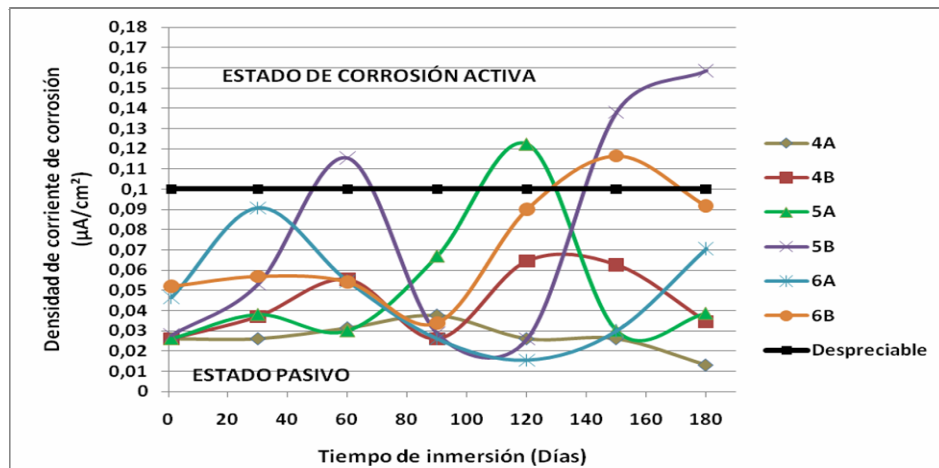
4.4.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

Las mediciones y la interpretación de esta técnica se realizó siguiendo lo establecido en 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 (Ecuación 6) y con los respectivos valores de coeficientes de Tafel.

En la Figura 8 y en el anexo D (Tablas 17 y 18), se muestran los resultados obtenidos del electrodo más representativo embebido en los diferentes tipos de mezcla, durante 180 días de exposición en NaCl al 3% con 3000 ppm y 6000 ppm

de Na_2SO_4 , se puede observar que el electrodo embebido en la mezcla de relación agua-cemento igual a 0.4 (4A y 4B), es el que presentó menores densidades de corriente de corrosión (mayor R_p) en comparación con los demás especímenes, reflejando un estado pasivo de corrosión de acuerdo con el criterio de densidades de corriente propuesto por Andrade et.al., y Rodríguez et.al., donde I_{corr} superiores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ normalmente indican corrosión activa (Anexo D/Tabla 15).

Figura 8. Densidades de corriente de corrosión obtenidas mediante mediciones de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)



Fuente: autor del proyecto.

Se puede observar una tendencia, que a medida que se aumenta la relación agua-cemento (a/c), la densidad de corriente es mayor, presentando una menor disolución anódica las probetas expuestas a 3% NaCl + 3000 ppm de Na_2SO_4 (4A, 5A y 6A), se propone que a bajas relaciones agua - cemento, como las probetas 4A 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.

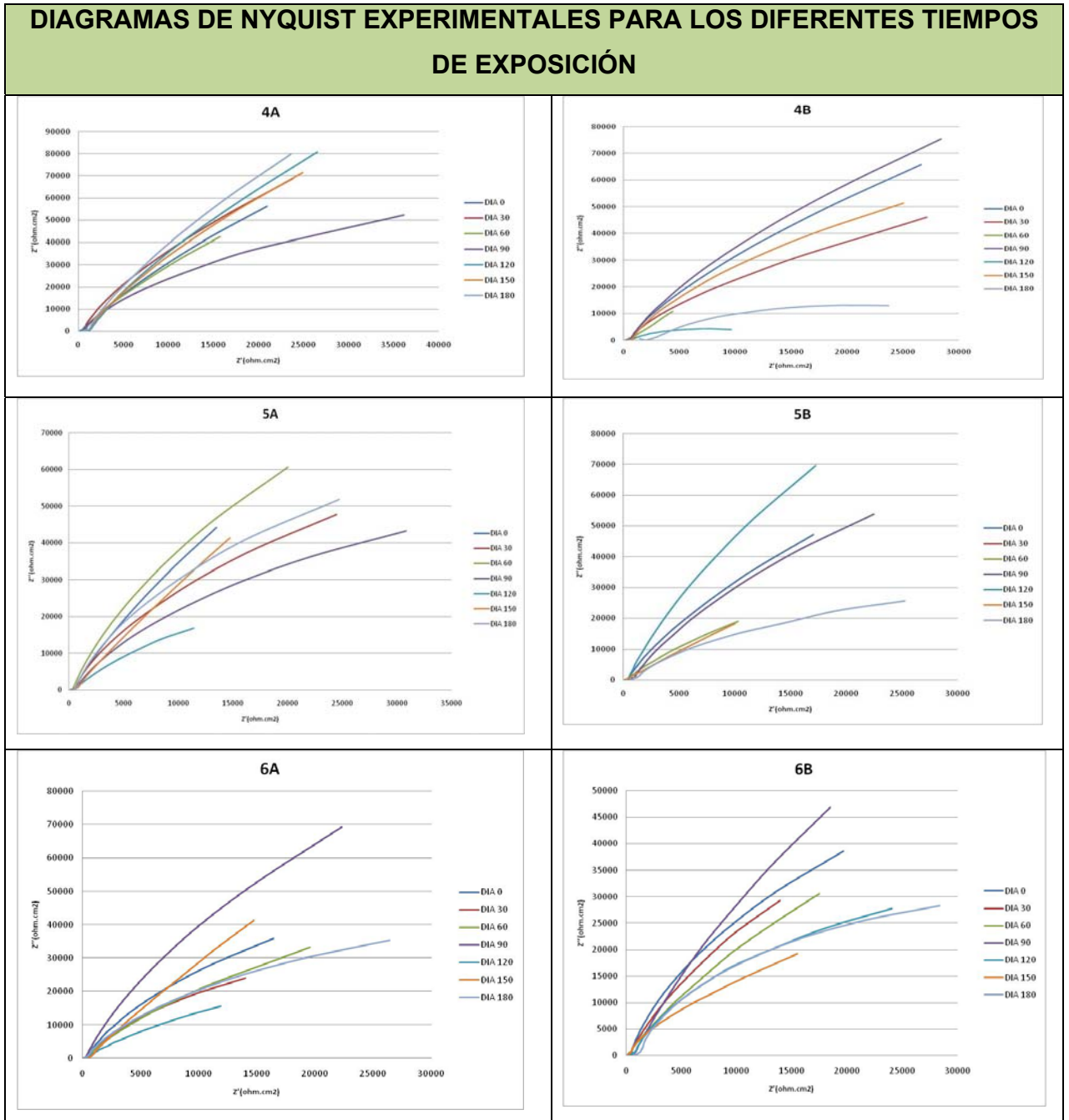
La explicación de la baja resistencia a la corrosión (ataque de cloruros y sulfatos) para las probetas 6A y 6B se debe a la alta permeabilidad que presentan este tipo de mezclas, aumentando el ingreso o paso tanto de los iones cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), como del oxígeno (O_2) a través del recubrimiento de concreto hacia el acero de refuerzo. Se puede inferir que las probetas 5B y 6B presentaron una tendencia marcada a una despasivación del acero de refuerzo a partir de los 150 días de exposición, ya que la R_p disminuyó y se mantuvo constante de forma notoria registrando valores de 188.312 a 164.107 ohm.cm^2 para 5B y de 223134 a 283.593 para 6B (Ver anexo D, Tablas 17y 18).

4.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia desde 10000 Hz hasta 0.01Hz, con una señal sinusoidal AC de 20 mV y 7 puntos por década. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7 donde se compara el espectro de impedancia para un acero libre de óxidos (Decapado) expuestos a los dos diferentes medios de ataque.

Estos espectros se analizaron con el Software Zview (Zview impedance software). Los diagramas de Nyquist obtenidos (simulados) muestran la presencia dos constantes de tiempo representadas en dos domos (Ver anexo D/Figuras 16 a 29), los cuales no son círculos perfectos; lo cual indica que las capa de óxido formada durante el tiempo de exposición no son completamente homogéneas, se observa que a medida que disminuye la relación a/c , se incrementa la R_p y los semicírculos aumentan su tamaño.

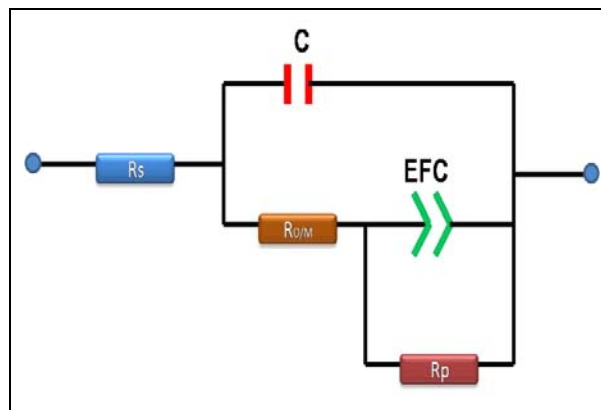
Figura 9. Diagramas experimentales de los especímenes obtenidos para cada periodo de monitoreo.



Fuente: autor del proyecto.

4.4.3.1 Modelo del Circuito eléctrico equivalente: El modelo del circuito equivalente usado para simular la respuesta de la interfase acero-concreto se muestra en la figura 10.

Figura 10. Circuito eléctrico equivalente usado en el proceso de fitting de los espectros de impedancia.



Fuente: autor del proyecto en base a: M.B. Valcarce, M. Vázquez. Carbon steel passivity examined in solutions with a low degree of carbonation: The effect of chloride and nitrite ions. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 313–321.

La mayoría de los espectros obtenidos en interfases acero-solución alcalina o acero-concreto se ven como un semicírculo incompleto, este semicírculo se forma a bajas frecuencias y tiene cierto grado de depresión con respecto al eje real, este comportamiento se puede describir con el circuito antes mencionado que contiene al CPE.¹⁰

El circuito antes descrito sirvió para ajustar los diagramas de impedancia obtenidos en una solución salina con sulfatos para acero decapado, la finalidad de usar el circuito con el elemento de fase constante es poder determinar la

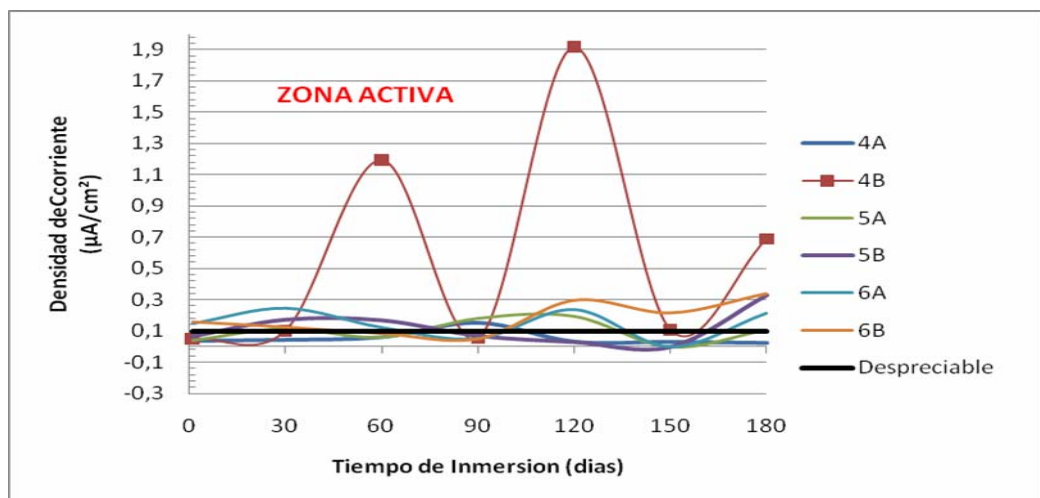
¹⁰ V. Feliu, J. A. Gonzalez, C. Andrade, and S. Feliu, Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. experimental evidence and theoretical predictions, *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 6, pp. 975-993, 1998.

resistencia a la transferencia de carga o R_p en un semicírculo incompleto que además exhibe cierta depresión con respecto con respecto al eje imaginario.¹¹

En el anexo D de presenta las tablas 21 a 27, donde muestran los valores correspondientes a cada uno de los elementos del circuito obtenidos del análisis de los espectros de impedancia.

4.4.3.2 Determinación de las densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) por EIS: La densidad de corriente de corrosión se calculo mediante la ecuación de Stern Geary (Ecuación 6) y los respectivos valores de los coeficientes de Taffel.

Figura 11: Densidades De Corriente De Corrosión Obtenidas Mediante Mediciones De Espectroscopia De Impedancia Electroquímica (EIS)



Fuente: autor del proyecto

Según el criterio DURAR y el de Andrade y colaboradores, densidades de corriente de corrosión menores a $0,1 \mu A/cm^2$ indican un estado de pasivación y

¹¹ Wioleta Agata Pyć Field performance of epoxy-coated reinforcing steel in Virginia bridge decks, A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at the Virginia Polytechnic Institute and State University, September 1998.

valores mayores a este un estado activo. Los datos mostrados indican que a los 180 días de exposición las probetas 4B y 6B presentaron las mayores densidades de corriente de corrosión, lo cual está de acuerdo a lo esperado para el espécimen 6B de relación a/c 0.6 de mayor porosidad y expuesto a mayor concentración de sulfato (6000 ppm de Na₂SO₄). En cuanto al tipo 4B no se esperaba ese comportamiento en el sentido de su baja relación agua/cemento. No se muestra un patrón de aumento o disminución de las I_{corr} con el tiempo de exposición para cada una de las probetas, esto se cree que se deba a los extensos ciclos de humectación/secado de 24 horas los cuales aceleran el proceso de degradación del concreto como del acero de refuerzo por el ion sulfato y cloruro, pero debido a las fluctuaciones de las medidas se podría decir que se está formado sobre el acero de refuerzo una capa de óxido protectora, teniendo en cuenta que este material se embebió en las mezclas libre de óxidos superficiales.

Se muestra una diferencia en el comportamiento electroquímico al variar la concentración de sulfato para la misma relación agua/cemento.

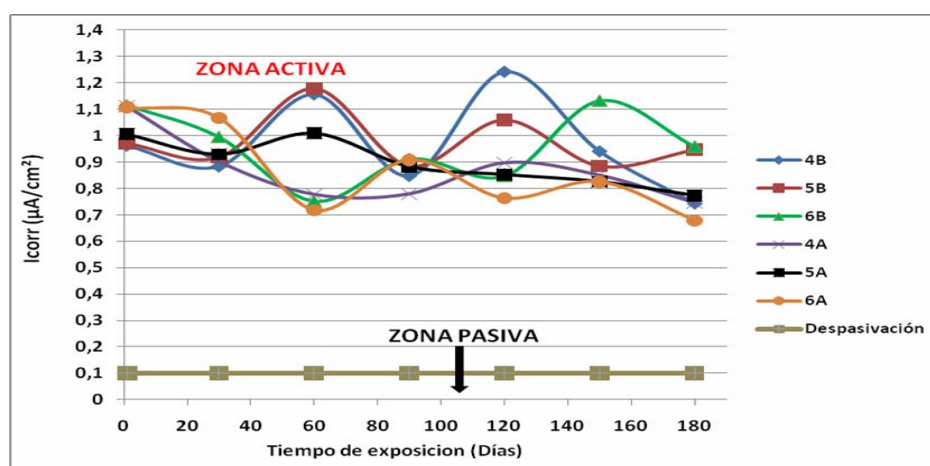
4.4.4 Pulso Galvanostático (GPM)

Se utilizó una amplitud del pulso de 10μA/cm² de intensidad y 10 s de duración. Esta es la amplitud recomendada en la literatura internacional sobre la aplicación de pulsos en concretos.¹² 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 obtenidas en laboratorio.

¹² Zapata Orduz, Luis Eduardo. EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN INDUCIDA POR CLORUROS EN HORMIGÓN ARMADO CON ADITIVOS POR MEDIO DE PULSO GALVANOSTÁTICO. Tesis para optar al título profesional de: Magister en Ingeniería de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2008.

La Figura 12 representa las densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) obtenidas de la respuesta del potencial del acero en concreto a un pulso Galvanostático, para las diferentes relaciones a/c y condiciones de exposición de las probetas.

Figura 12. Densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) obtenidas mediante el análisis morfológico de las curvas de pulso Galvanostático corto, para las diferentes relaciones a/c en ambiente acuoso con cloruro (3% NaCl) y sulfatos (3000 y 6000 ppm Na₂SO₄).



Fuente: autor del proyecto.

En la Figura 12, se puede observar como decaen las propiedades de durabilidad ante la corrosión, con un paso de la relación a/c desde 0.4 hacia 0.5, y de 0.5 hacia 0,6, donde al final del período de monitoreo, la probeta **6B** alcanzó una mayor densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) $0,959126 \mu A/cm^2$ comparado con los $0,678664 \mu A/cm^2$ obtenidos en la condición tipo **6A** para esta misma relación a/c y diferente concentración de sulfato de sodio.

El caso más crítico de corrosión se presentó por pulso galvanostático con la relación a/c de 0.6 y expuesto a ambiente con cloruro (3% NaCl) y sulfatos (6000 ppm de Na₂SO₄). Esta condición representa la peor situación de durabilidad alcanzada por las probetas de la presente investigación, reflejando el avanzado

estado de deterioro de los especímenes tipo B comparado con los tipo A. En las Tablas 19 y 20 (anexo d) están registrados los datos obtenidos en cada una de las probetas de la investigación.

En las Tablas 19 y 20 (anexo d), también muestra que hay correspondencia entre los valores de resistencia a la polarización para una misma relación a/c y la concentración de Na_2SO_4 , esto es, los menores valores registrados de resistencia a la polarización se encontraron en los especímenes expuestos a 6000 ppm de Na_2SO_4 (tipo B).

4.5 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EIS, RPL Y GPM

Los especímenes con mejor comportamiento electroquímico mostrado a partir del análisis de las técnicas electroquímicas OPC, LPR, EIS y GPM fueron para la relación a/c de 0.4.

Los valores de la densidad de corriente de corrosión medidos 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 medidos por las otras técnicas electroquímicas de GPM y EIS, porque, como ya se ha reportado en la literatura,^{13,14} éste es un comportamiento típico en el cual las mediciones realizadas con baja amplitud de señal presentan resultados similares.

¹³ HLADKI, K.; CALLOW, L. & LAWSON, J. L. Corrosion rates from impedance measurements: an introduction. British Corrosion Journal Vol. 15, 1980; pp. 20-25.

¹⁴ 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.

Sin embargo la técnica de resistencia a la polarización lineal tiende a mostrar resultados de I_{corr} 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, con la cual se dificulta hacer un discernimiento con esta técnica.

CONCLUSIONES

En los especímenes durante los 180 días de exposición en los dos medios agresivos se presentó una influencia determinante de la relación agua/cemento, tanto en los potenciales de corrosión como en las densidades de corriente de corrosión, presentando un mejor comportamiento contra la corrosión los especímenes de relación 0.4, debido a la menor porosidad en la matriz cementicia.

En el porcentaje de pérdida de masa, se presentó una influencia tanto de la relación agua/cemento como la concentración de sulfatos, esto se observa en los especímenes de 6000 ppm y a/c 0.6, dando el mayor valor de 1.10.

Se presentó una menor influencia de la concentración de sulfato de sodio en comparación con el efecto de la relación agua/cemento, teniendo que los especímenes con relación a/c 0.6 registraron potenciales más negativos, ubicando todos los especímenes con una probabilidad de corrosión del 90%.

En las medidas de densidad de corriente de corrosión no se detectó ningún patrón claro entre las técnicas cuantitativas LPR, EIS y GPM con respecto al incremento de Na_2SO_4 , sólo se destacaron los factores de relación a/c. Así mismo, las diferencias encontradas entre las medidas electroquímicas de los especímenes tipo A y su respectivo homólogo (tipo B), son atribuidas a la a la posible formación de etringita.

Los ensayos de EIS Y GPM, permiten realizar un mejor análisis del estado de la varilla de acero en el concreto, ya que permiten separar los procesos corrosivos del acero respecto a la esta estabilidad de los productos de corrosión y de la caída

óhmica del concreto. Esto se evidencia por los altos niveles mostrados por de Rp por RPL, los cuales son incorcondantes con los obtenidos por EIS Y GPM.

BIBLIOGRAFÍA

- A.B. YILMAZ. The effects of sulphate ion on concrete and reinforced concrete. PERGAMON, Vol. 27, No 8, pp. 1271-1279, 1997. Elsevier Science Ltd.
- BALTAZAR, Miguel. ALMERAYA, Facundo. Corrosión del acero inoxidable 304 como refuerzo en concreto expuesto a cloruros y sulfatos. Scientia Et Technica, Septiembre, vol. XXXI, numero 036, Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira, Colombia, 2007, pp. 353-357.
- Cottis R., Turgoose S.: "Electrochemical Impedance and Noise". NACE Internacional, United States of America, (1999).
- EMILIANO MORENO PÉREZ. Comportamiento electroquímico del acero embebido en concreto. Tesis Para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE – IPN México D.F. 2005.
- K. Aït Mokhtar, J-M. Loche, H. Friedmann, Steel corrosion in reinforced concrete, Report n°2-2, Concrete in marine environment, LEPTAB, Université La Rochelle, Av. Michel Crépeau, F 17042 La Rochelle cedex 1, FRANCE.
- M.A. BALTAZAR ZAMORA, F. ALMERAYA CALDERÓN. Evaluación de la cinética de corrosión del acero de refuerzo en hormigón expuesto en solución de Na_2SO_4 al 3.5%. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba, Octubre 8 de 2006.

- M.A. Pech-Canul. Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere. *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 491–498.
- M.A.B. Zamora, Monitoring of corrosion Potential and Mechanical Resistance of Contaminated Concrete Exposed to a Chlorinated Environment. *PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA*, ISSN 1647-1571, Received 25 April 2008; accepted 23 October 2008.
- Macdonald DD., El-Tantawy Y. A., Rocha-Filho R.C., Urquidi-Macdonald M. SHRP-ID/UFR-91524, “Evaluation of electrochemical impedance techniques for detecting corrosion on rebar in reinforced concrete”. Strategic Highway Research Program, Washington, DC (1994).

ANEXOS

ANEXO A: EQUIPOS Y MATERIALES

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
Conductivimetro  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: autor del proyecto.

ANEXO B: SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES


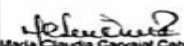
Cemento. Se utilizó cemento Portland Tipo I. Los análisis de composición química se realizaron por la Técnica de Espectrometría de Fluorescencia de rayos X, los cuales se presentan en la Tabla 11; a su vez, los análisis físicos fueron suministrados por el fabricante y son relacionados en la Figura 1, cumpliendo con las normas NTC 121 y 321, para un cemento portland tipo I.

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: autor del proyecto.

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. 49 Cemento despachado del 30 - 6 de Octubre 08 Fecha: 14-11-2008			
Análisis Químicos	Resultados	Requisitos Norma NTC 321	Observaciones
% SO ₃	2.31	Máximo 3.5	Cumple
% MgO		Máximo 7.0	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.			
 Maria Claudia Carvajal Cabeza Coordinador Aseguramiento de Calidad			

Fuente: CEMEX Colombia S.A.

Agregados. Los agregados finos y gruesos fueron suministrados por PREVESA. La caracterización de ellos se realizó 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 las Tablas 12, 13 y 14.

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: autor del proyecto.

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: autor del proyecto.

Análisis granulométrico del agregado grueso.

Análisis granulométrico: agregado grueso				
TAMIZ	PESO RETENIDO (gramos)	% RETENIDO	% RETENIDO ACUMULADO	% QUE PASA
$\frac{3}{4}$	0			
$\frac{1}{2}$	757,6	10,82	10,82	89,18
$\frac{3}{4}$	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: $\frac{3}{4}$				

Fuente: autores del proyecto.

Agua. Se utilizó agua potable suministrada por el acueducto de Bucaramanga, bajo los requisitos de la norma ASTM C 94. En la Figura 2 se relaciona su análisis químico, el cual es realizado por la misma empresa.

Reporte de calidad del agua.

MUNICIPIO:		BUCARAMANGA		AÑO:		2008								
PARAMETROS		Parámetros Físicoquímicos												
MES	No. Muestras Físicoquímicas	Cloro residual mg Cl ₂ /L	Turbiedad UNIT	Color Aparente UPC	pH Unidades	Clor y Sabor O: 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	Nitros mg NO ₂ /L	Nitros mg NO ₃ /L
Enero	90	0,98	0,79	4,1	7,36	0	0,06	51,1	64,6	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	46,4	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: PORCENTAJE PÉRDIDA DE MASA Y RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Porcentaje de pérdida de masa.

PROBETA	PORCENTAJE DE PERDIDA DE MASA				
	30 días	60 días	90 días	120 días	150 días
4 ^a	0,15	0,37	0,45	0,52	0,57
4B	0,24	0,48	0,63	0,78	0,94
5 ^a	0,32	0,43	0,45	0,53	0,60
5B	0,35	0,56	0,76	0,90	1,01
6 ^a	0,29	0,59	0,66	0,81	0,88
6B	0,36	0,59	0,78	0,98	1,10

Fuente: autor del proyecto.

Resistencia a la compresión para las diferentes relaciones (a/c) y diferentes concentraciones de sulfatos.

PROBETA	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (psi)				
	30 días	60 días	90 días	120 días	150 días
4A	6688	6655	6590	6493	6233
4B	6123	5893	5700	5600	5592
5A	5681	5221	5194	5032	4610
5B	4100	3604	3576	3456	2904
6A	3733	3571	3019	2922	2759
6B	3478	3243	3010	2687	2031

Fuente: autor del proyecto.

ANEXO D: PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Criterio de mediciones de potencial de circuito abierto (OPC)

El criterio de interpretación de la ASTM C 876 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. 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.^{15, 16} En la Tabla 14 se muestra la interpretación de la norma.

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.

Criterio de Densidades de corriente de corrosión

Rodríguez et.al., y Andrade et.al., proponen la Tabla 15.

¹⁵ BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION. (2000). Corrosion of steel in concrete. Digest 444 (parts 1 to 3). Londres: CRC.

¹⁶ 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.

Criterio de interpretación de las densidades de corriente de corrosión.

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Grado de Corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1 - 0.5	Moderado
0.5 - 1	Elevada
> 1	Muy elevada

Fuente: autor del proyecto.

Potencial de circuito abierto (OPC)

En la Tabla 16 se presentan los resultados de las mediciones de potencial de circuito abierto obtenidos durante 180 días de exposición a sulfatos y cloruros.

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

POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (mV) vs. Ag/AgCl						
TIEMPO DE INMERSIÓN (DÍAS)	a/c = 0.4		a/c = 0.5		a/c = 0.6	
	4^a	4B	5A	5B	6A	6B
1	-186	-155	-153	-213	-189	-189
30	-182	-214	-232	-228	-250	-262
60	-315	-399	-219	-300	-389	-471
90	-264	-172	-415	-269	-164	-262
120	-158	-331	-425	-145	-322	-311
150	-146	-271	-321	-266	-388	-466
180	-182	-331	-270	-417	-271	-277

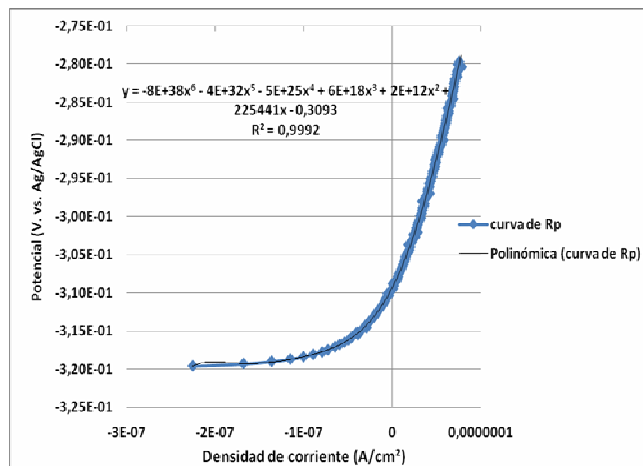
Fuente: autor del proyecto.

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 Figura 12, se representa la medida de Resistencia a la polarización lineal de una de las probetas de relación agua/cemento = 0,5, a los 60 días de inmersión en la solución de 6000 ppm de Na_2SO_4 + 3% NaCl.

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. En la Tabla 17 y 18 se presentan los resultados obtenidos en la investigación.

Calculo de la Resistencia a la Polarización Lineal.



Fuente: autor del proyecto.

R_p obtenidos para los diferentes especímenes expuestos a sulfatos y cloruros (ohm.cm² vs. Ag/AgCl).

RESISTENCIA A LA POLARIZACION LINEAL (ohm.cm²) vs. Ag/AgCl						
TIEMPO DE INMERSIÓN (DÍAS)	a/c = 0.4		a/c = 0.5		a/c = 0.6	
	4A	4B	5A	5B	6A	6B
1	1.000.000	1.000.000	1.000.000	932.916	560.099	500.383
30	1.000.000	700.671	684.498	489.446	286.434	456.728
60	829.878	469.459	866.081	225.441	477.095	480.280
90	692.531	1.000.000	388.134	905.883	1.000.000	766.329
120	1.000.000	402.924	212.410	1.000.000	167.507	288.769
150	1.000.000	415.327	866.081	188.312	866.081	223.134
180	2.000.000	752.486	674.351	164.107	368.618	283.593

Fuente: autor del proyecto.

Densidades de corriente de corrosión (I_{corr}) obtenidas para los diferentes especímenes expuestos a sulfatos y cloruros (μA/cm² vs. Ag/AgCl).

DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN (μA/cm²) vs. Ag/AgCl						
TIEMPO DE INMERSIÓN (DÍAS)	a/c = 0.4		a/c = 0.5		a/c = 0.6	
	4A	4B	5A	5B	6A	6B
1	0,026	0,026	0,026	0,0286	0,046	0,052
30	0,026	0,037	0,038	0,0531	0,091	0,057
60	0,031	0,055	0,030	0,1152	0,054	0,054
90	0,037	0,026	0,067	0,0294	0,026	0,034
120	0,026	0,064	0,122	0,0263	0,015	0,090
150	0,026	0,063	0,030	0,1381	0,030	0,116
180	0,013	0,034	0,038	0,1584	0,070	0,092

Fuente: autor del proyecto.

Resultados obtenidos por el análisis morfológico de las curvas de pulso Galvanostático corto, para las diferentes relaciones a/c en ambiente acuoso con cloruro (3% NaCl) y sulfatos (3000 ppm Na₂SO₄).

Tiempo de Exposición (Días)	Probetas	Rp (ohm.cm ²)	Cdl(μF/cm ²)	τ (s)	Icorr(μA/cm ²)
1	4A	23383	3421	80	1,1119
	5A	25855	3868	100	1,0056
	6A	23474	2769	65	1,1076
30	4A	28834	3256	94	0,9017
	5A	27969	1037	29	0,9295
	6A	24349	1889	46	1,0678
60	4A	33472	8903	298	0,7767
	5A	25755	2873	74	1,0094
	6A	36238	1269	46	0,7174
90	4A	33389	2546	85	0,7787
	5A	29460	2511	74	0,8825
	6A	28614	3215	92	0,9086
120	4A	28980	3312	96	0,8972
	5A	30503	918	28	0,8523
	6A	34066	616	21	0,7632
150	4A	30597	4248	130	0,8497
	5A	31497	5365	169	0,8254
	6A	31497	5366	169	0,8255
180	4A	34888	4929	172	0,7452
	5A	33647	3179	107	0,7727
	6A	38310	1383	53	0,6786

Fuente: autor del proyecto.

Resultados obtenidos por el análisis morfológico de las curvas de pulso Galvanostático corto, para las diferentes relaciones a/c en ambiente acuoso con cloruro (3% NaCl) y sulfatos (6000 ppm Na₂SO₄).

Tiempo de Exposición (Días)	Probetas	Rp (ohm.cm ²)	Cdl(μF/cm ²)	τ (s)	Icorr(μA/cm ²)
1	4B	27001	3555	96	0,96291
	5B	26773	2875	77	0,97114
	6B	23305	2145	50	1,11562
30	4B	29395	2585	76	0,88448
	5B	28295	2191	62	0,91887
	6B	26120	2144	56	0,99538
60	4B	22479	3336	75	1,15660
	5B	22077	1947	43	1,17765
	6B	34558	1331	46	0,75235
90	4B	30630	2807	86	0,84882
	5B	29351	4190	123	0,88581
	6B	28508	4068	116	0,91201
120	4B	20930	286	6	1,24220
	5B	24548	2607	64	1,05912
	6B	30684	1662	51	0,84735
150	4B	27615	2064	57	0,94151
	5B	29361	1873	55	0,88552
	6B	22963	784	18	1,13225
180	4B	34924	544	19	0,74447
	5B	27471	1237	34	0,94646
	6B	27108	1438	39	0,95912

Fuente: autor del proyecto.

Los anteriores valores reflejan las pérdidas de resistencia a la polarización (Rp) soportadas por los aceros de refuerzo al aumentar la relación a/c (menor barrera protectora ante el ingreso del patógeno) de la mezcla, experimentando detrimento de propiedades en el material protector como lo es el concreto para el acero ante el ataque por cloruros y sulfatos.

Espectroscopia de impedancia electroquímica

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 1 día de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
1	4 A	391	6,8E-5	905,2	1,0E-4	640350
	5 A	337	9,6E-5	666,1	1,3E-4	620280
	6 A	244	1,0E-4	450,2	1,6E-4	178650
	4 B	288	3,7E-5	196,2	9,9E-5	524590
	5 B	278	8,7E-5	673,7	1,2E-4	393230
	6 B	266	1,0E-4	741,4	1,3E-4	162320

Fuente: autor del proyecto.

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 30 días de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
30	4 A	303	3,2E-5	103	1,1E-4	559070
	5 A	318	8,7E-5	1026	1,0E-4	225820
	6 A	194	1,0E-4	267	2,2E-4	106510
	4 B	288	6,1E-5	691	9,6E-5	260350
	5 B	228	8,3E-5	489	1,1E-4	151210
	6 B	224	1,2E-4	567	1,8E-4	204730

Fuente: autor del proyecto.

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 60 días de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
60	4 A	325	6,1E-5	90	1,6E-4	407330
	5 A	252	7,6E-5	244	1,1E-4	425930
	6 A	232	8,5E-5	733	1,3E-4	213090
	4 B	89	3,0E-9	100	1,9E-4	21770
	5 B	247	7,7E-5	93	3,1E-4	154640
	6 B	135	5,1E-5	91	1,7E-4	299310

Fuente: autor del proyecto.

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 90 días de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
90	4 A	92	1,2E-9	203	1,4E-4	166700
	5 A	467	4,9E-5	164,	1,1E-4	144540
	6 A	209	6,8E-5	169,	9,3E-5	504440
	4 B	474	5,2E-5	187	8,3E-5	493550
	5 B	548	6,5E-5	995	1,1E-4	371700
	6 B	635	5,7E-5	252	1,4E-4	496010

Fuente: autor del proyecto.

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 120 días de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
120	4 A	1146	6,6E-5	1145	6,7E-5	740750
	5 A	323	9,1E-5	371	2,9E-4	134660
	6 A	199	9,3E-5	454	2,6E-4	110230
	4 B	503	7,7E-5	331	2,7E-4	13562
	5 B	309	7,5E-5	339	9,8E-5	838260
	6 B	467	7,1E-5	638	1,4E-4	87296

Fuente: autor del proyecto.

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 150 días de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
150	4 A	728	5,3E-5	1085	8,5E-5	769500
	5 A	408	6,6E-5	575	1,5E-4	> 10E8
	6 A	408	6,6E-5	576	1,4E-4	> 10E8
	4 B	520	7,1E-5	790	1,1E-4	246040
	5 B	245	9,8E-5	627	2,5E-4	> 10E8
	6 B	194	1,1E-4	208	1,5E-4	119460

Fuente: autor del proyecto.

Valores correspondientes a los diferentes elementos del circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia, medidos en acero decapado en una solución con cloruro y sulfato a 180 días de inmersión.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	C	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(F/cm ²)	(ohm-cm ²)
180	4 A	715	5,6E-5	1271	7,8E-5	969880
	5 A	375	8,4E-5	846	1,1E-4	242240
	6 A	192	8,7E-5	905	1,0E-4	122430
	4 B	2126	5,0E-5	802	1,6E-4	37692
	5 B	747	5,8E-5	558	1,5E-4	79716
	6 B	886	5,9E-5	455	1,3E-4	76411

Fuente: autor del proyecto.

Icorr(μA/cm²) obtenidas a diferentes tiempos de exposición de los especímenes, por la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), comparados con el criterio DURAR.17

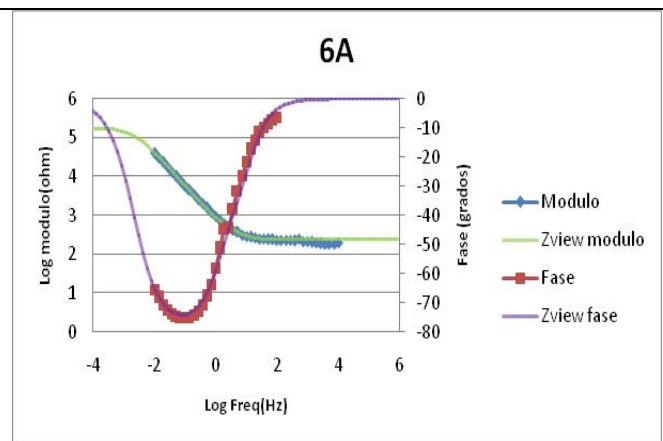
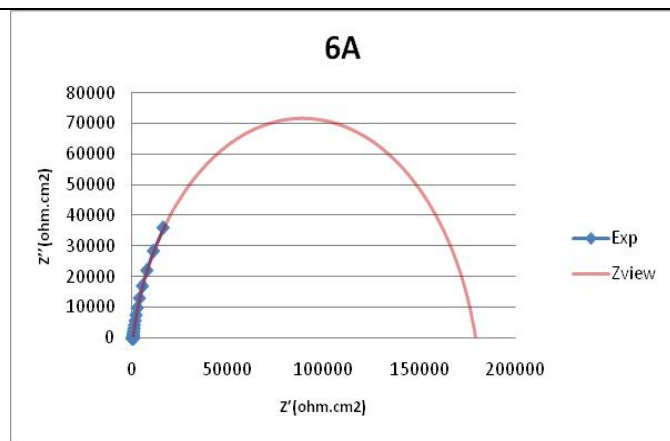
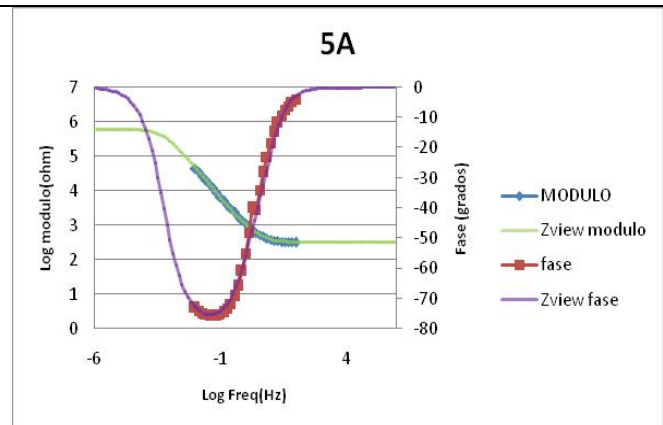
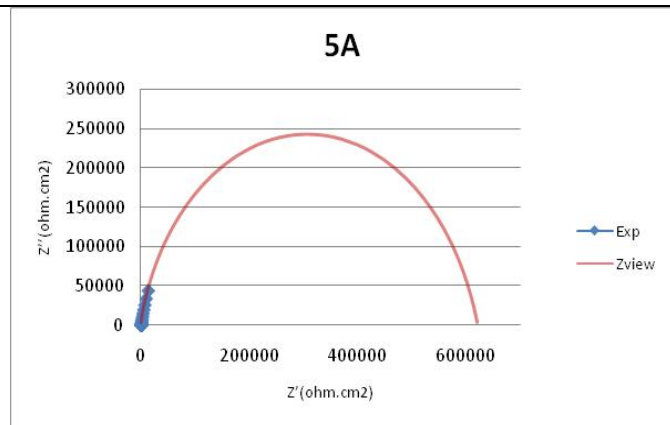
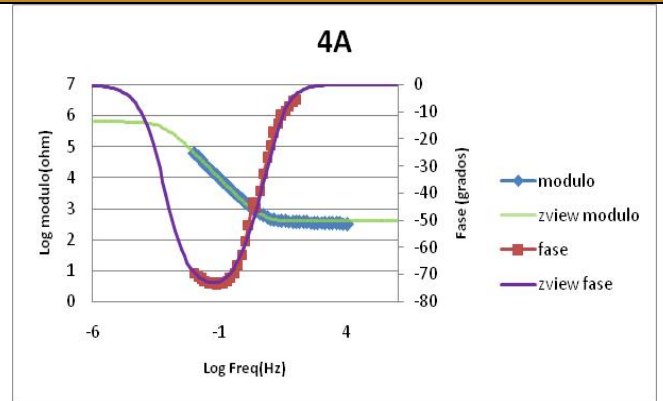
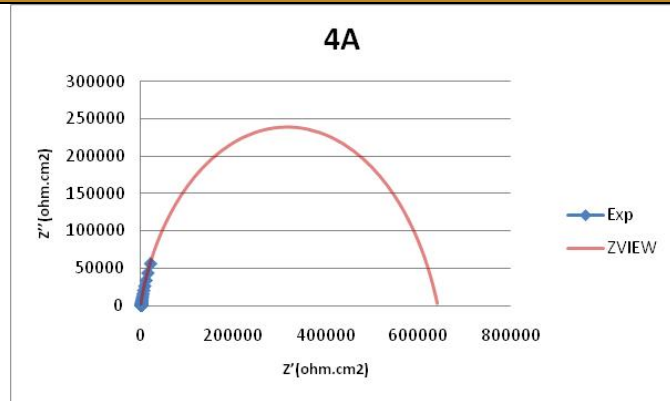
Tiempo de Exposición (Días)	Icorr (μA/cm ²) obtenidas por EIS					
	4A	4B	5 ^a	5B	6A	6B
1	0,0406	0,0495	0,0419	0,0661	0,1470	0,1602
30	0,0465	0,0999	0,1151	0,1719	0,2441	0,1269
60	0,0638	1,1943	0,0610	0,1681	0,1220	0,0869
90	0,1560	0,0526	0,1799	0,0699	0,0515	0,0524
120	0,0350	1,9171	0,1931	0,0310	0,2358	0,2978
150	0,0338	0,1057	Despreciable	Despreciable	Despreciable	0,2176
180	0,0268	0,6898	0,1073	0,3270	0,2123	0,3403

Fuente: autor del proyecto.

¹⁷ Red temática DURAR, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado, CYTED (1997).

Diagramas de Nyquist – Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 1 día de exposición.

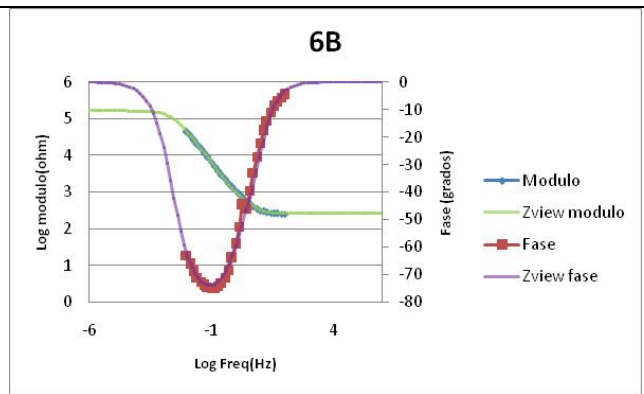
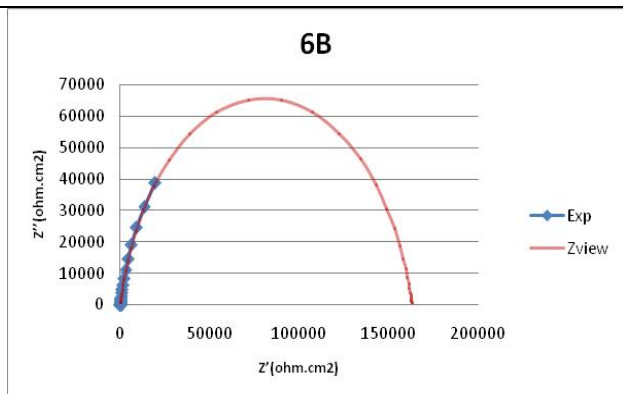
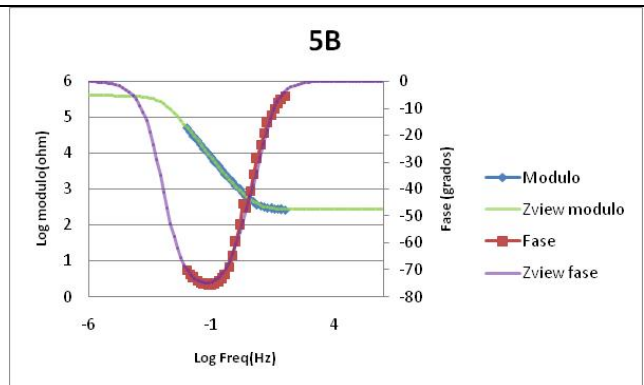
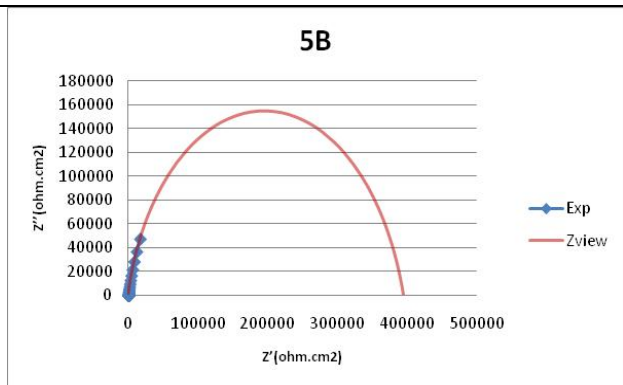
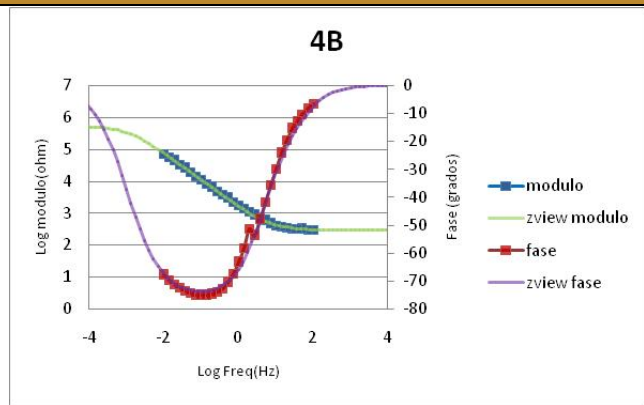
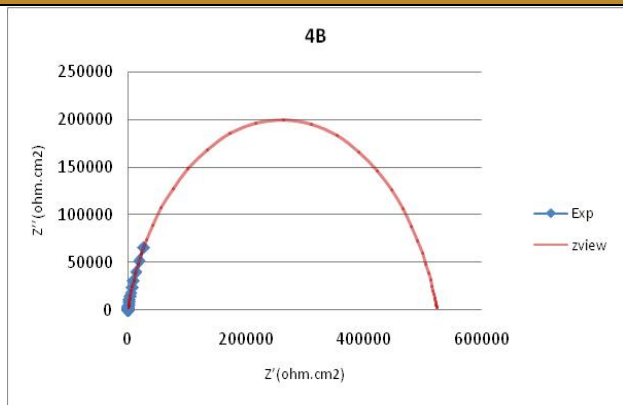
1 DIA DE EXPOSICIÓN



Fuente: autor del proyecto.

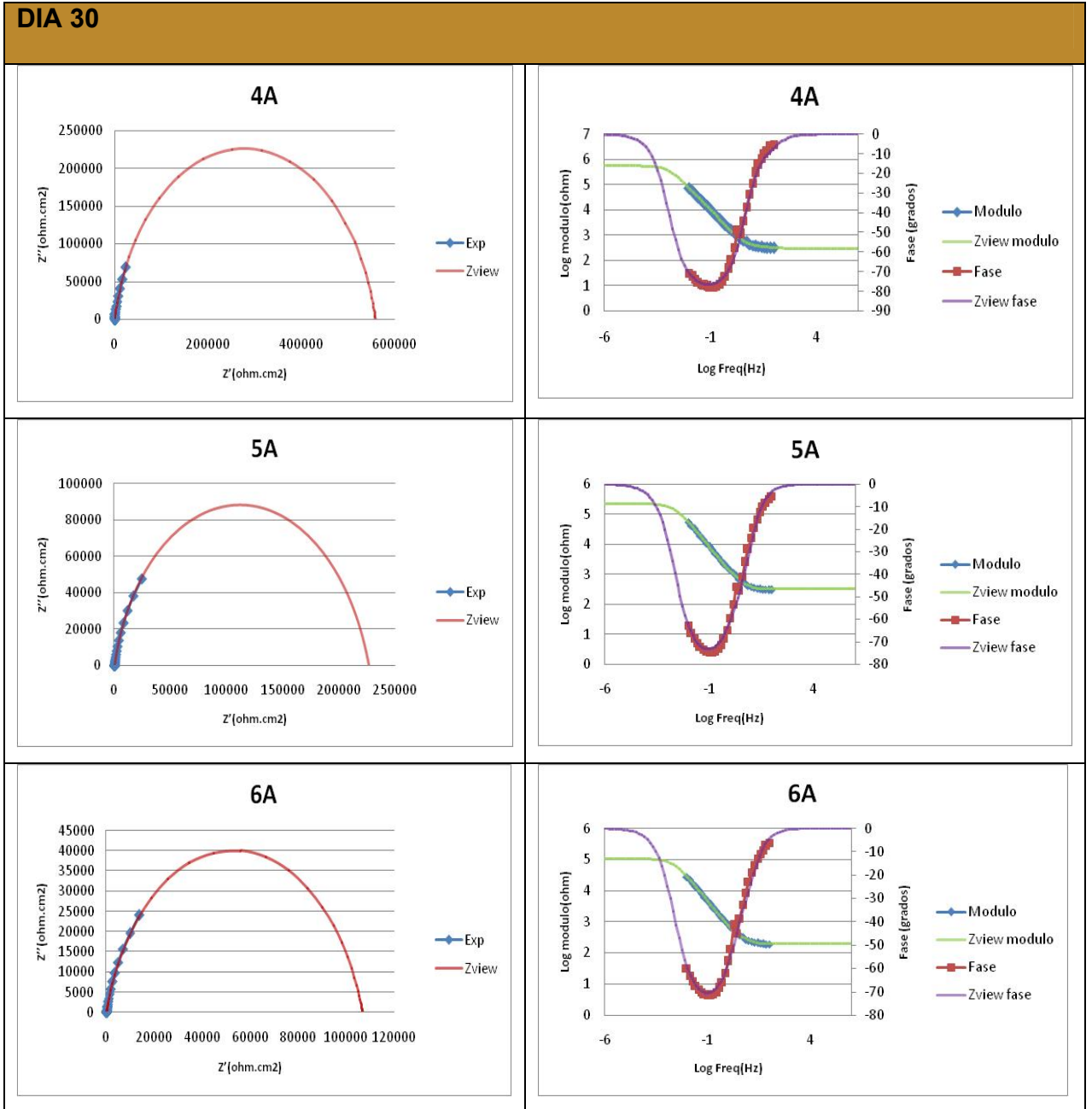
Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 1 día de exposición.

1 DÍA DE EXPOSICIÓN



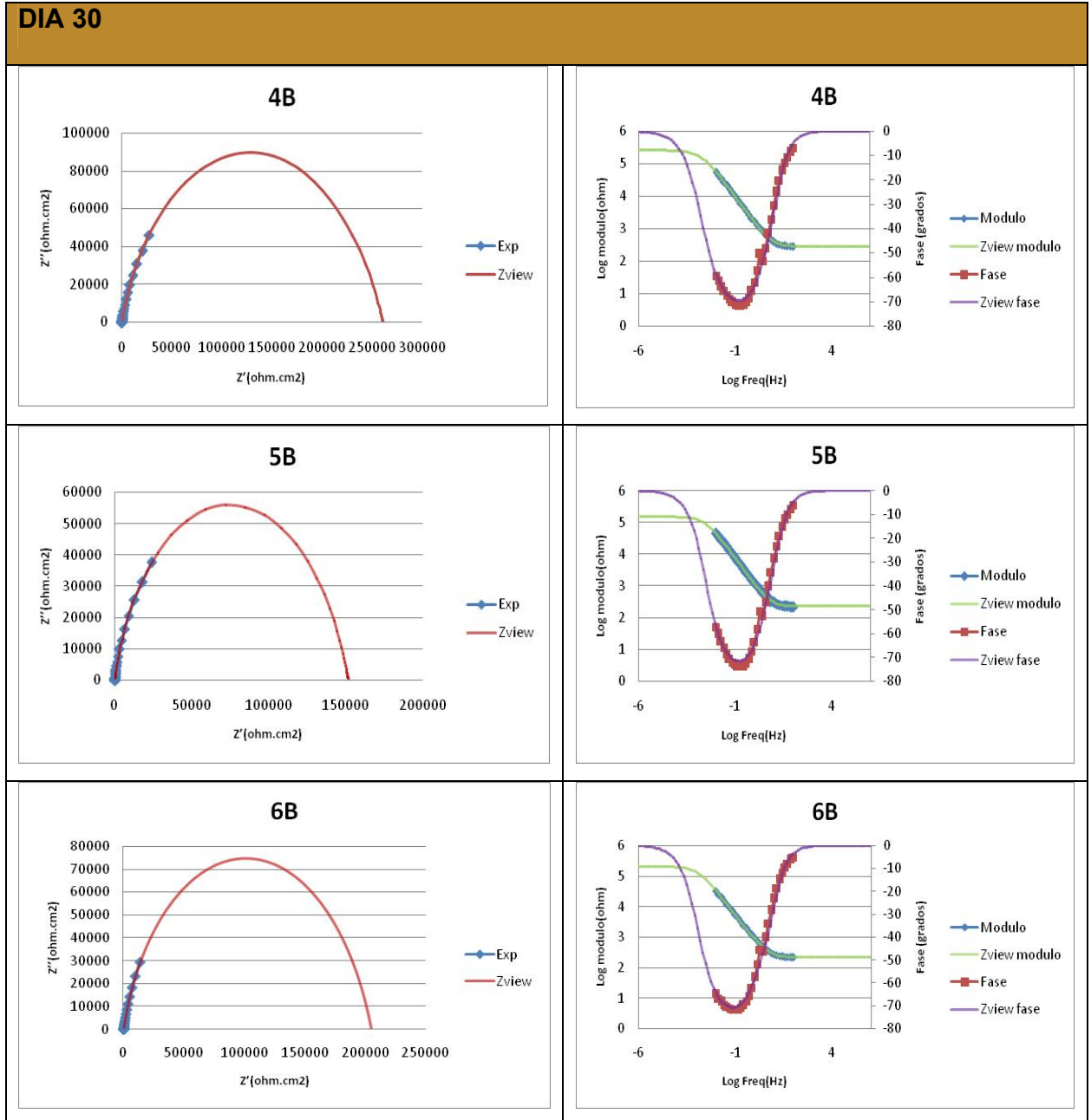
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist – Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 30 días de exposición.



Fuente: autor del proyecto.

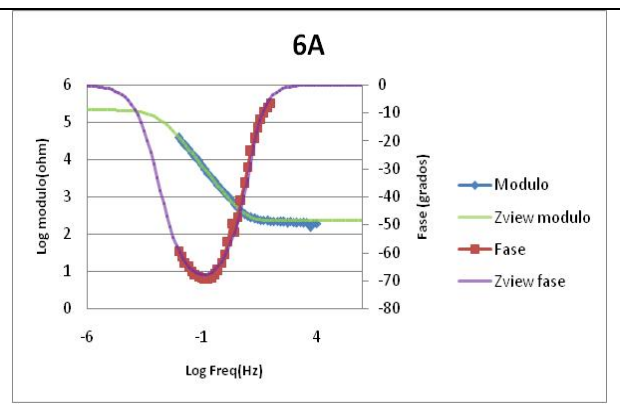
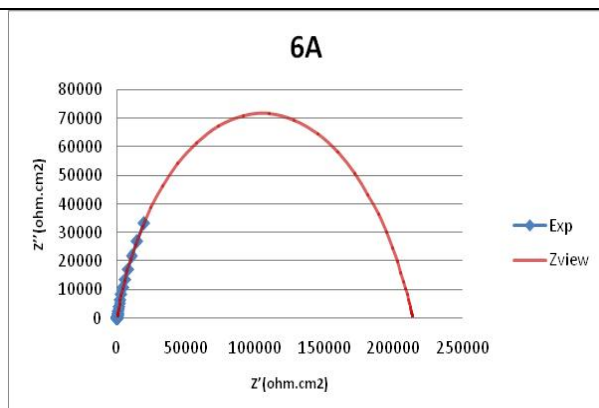
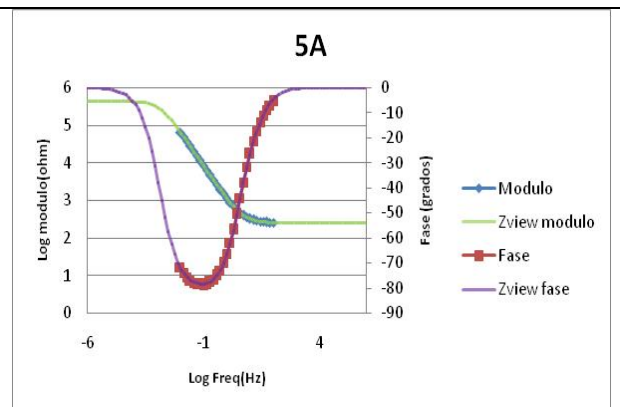
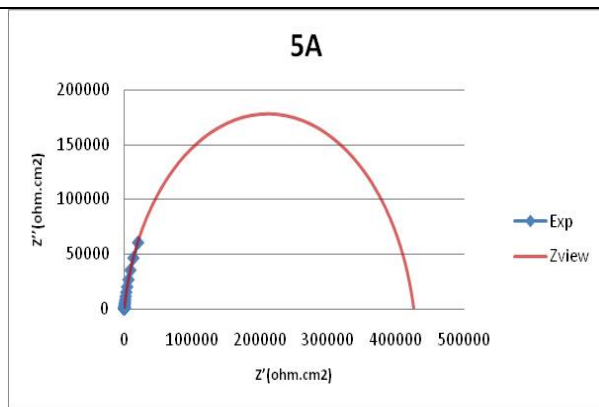
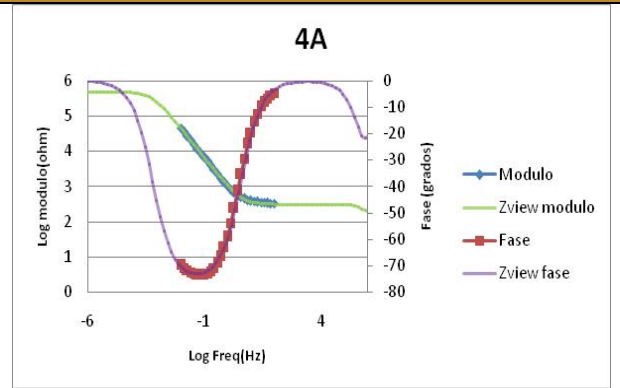
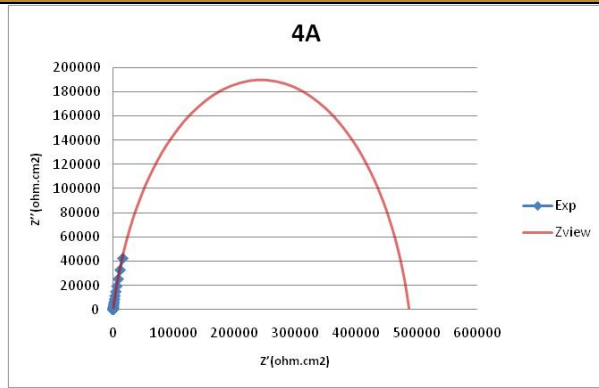
Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 30 días de exposición.



Fuente: autor del proyecto.

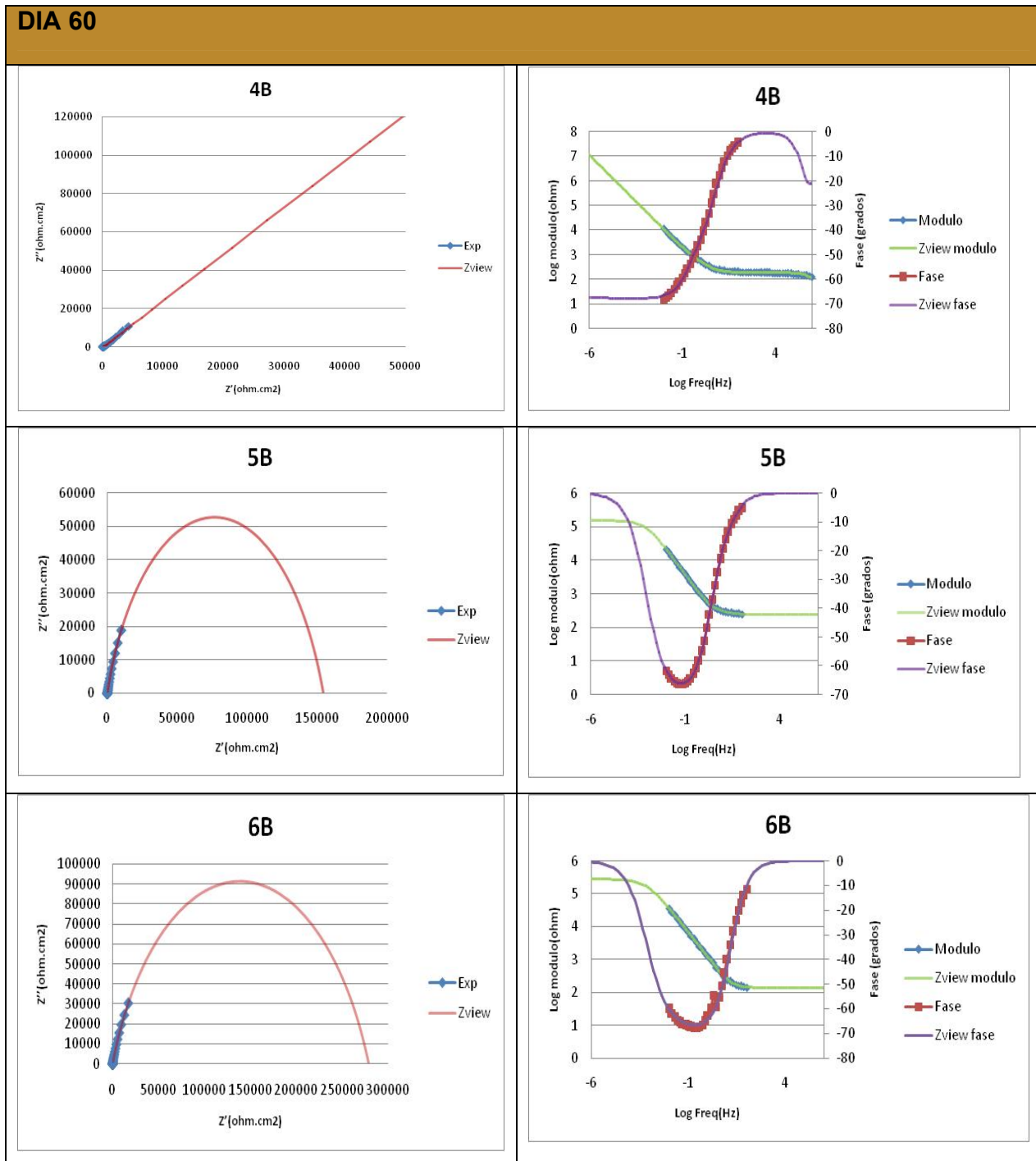
Diagramas de Nyquist – Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 60 días de exposición.

DIA 60



Fuente: autor del proyecto.

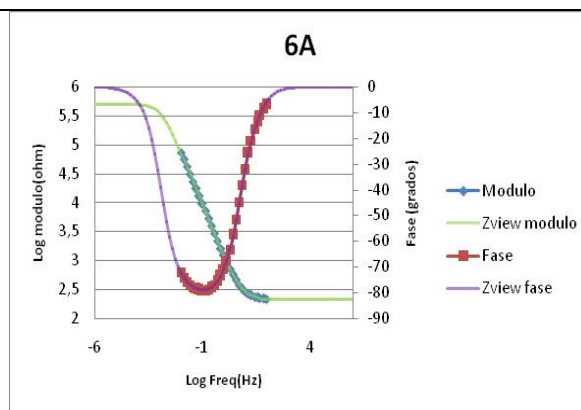
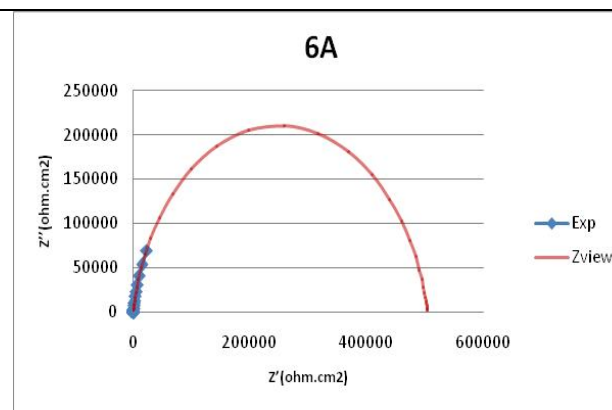
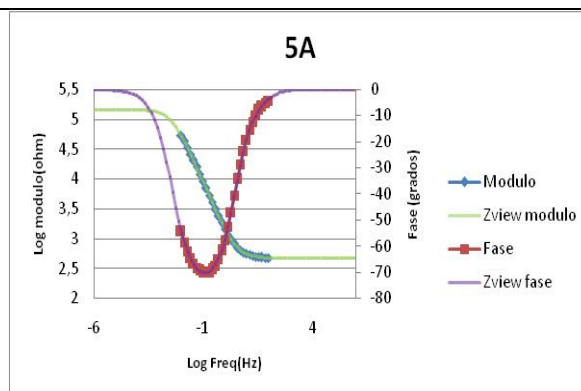
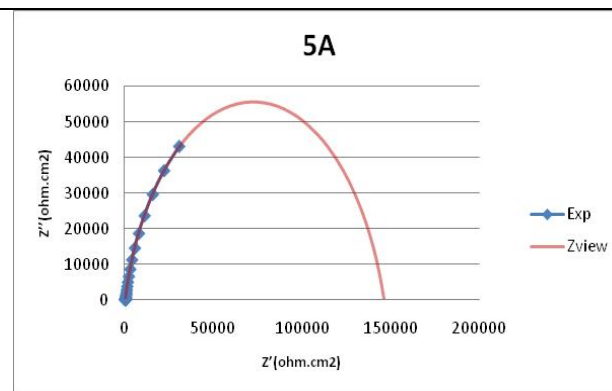
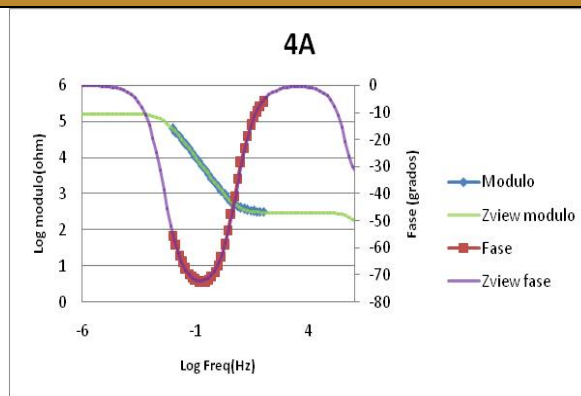
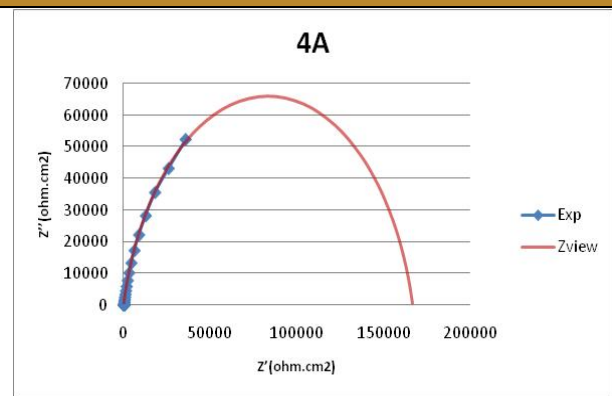
Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 60 días de exposición.



Fuente: autor del proyecto

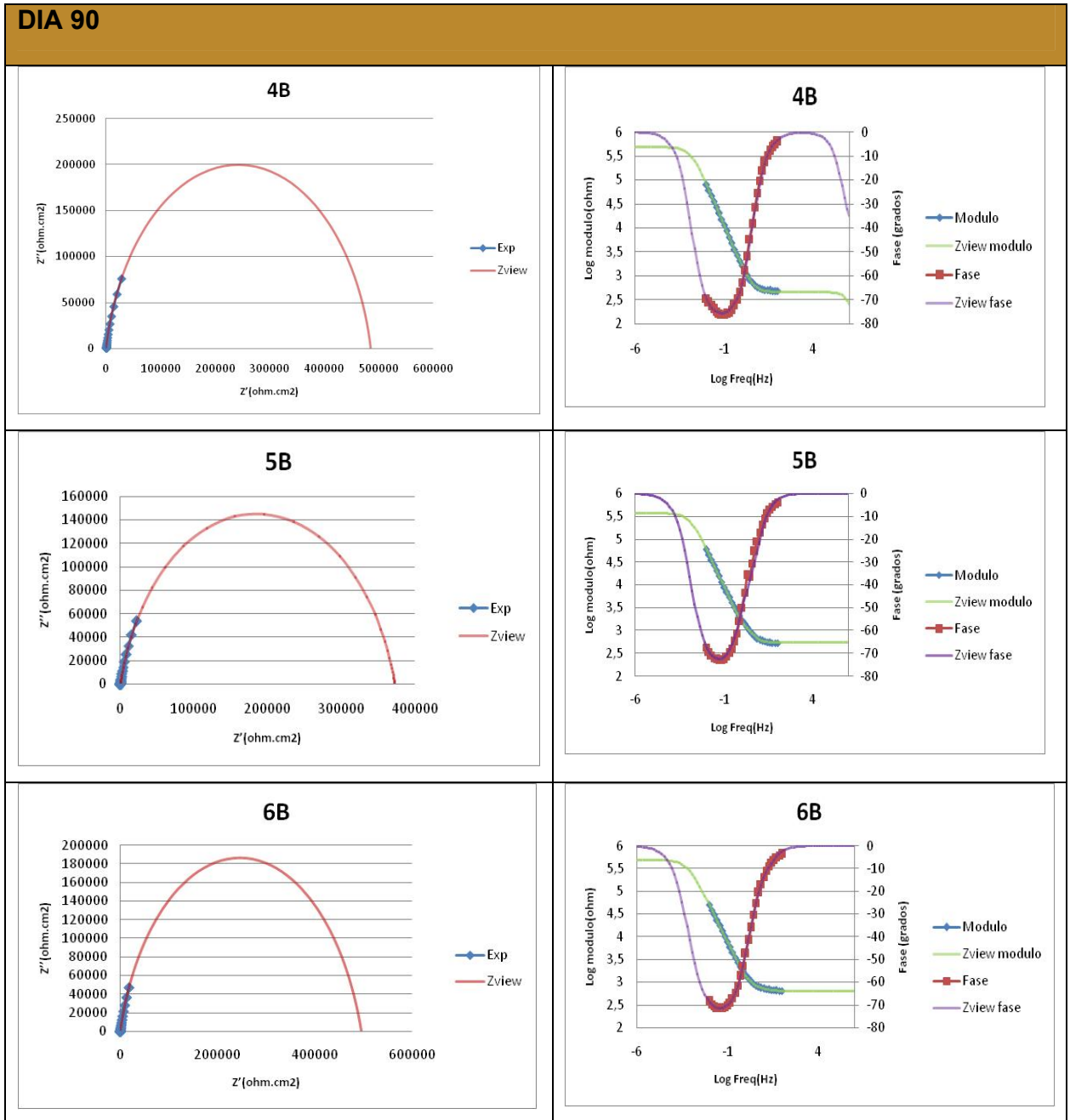
Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 90 días de exposición.

DIA 90



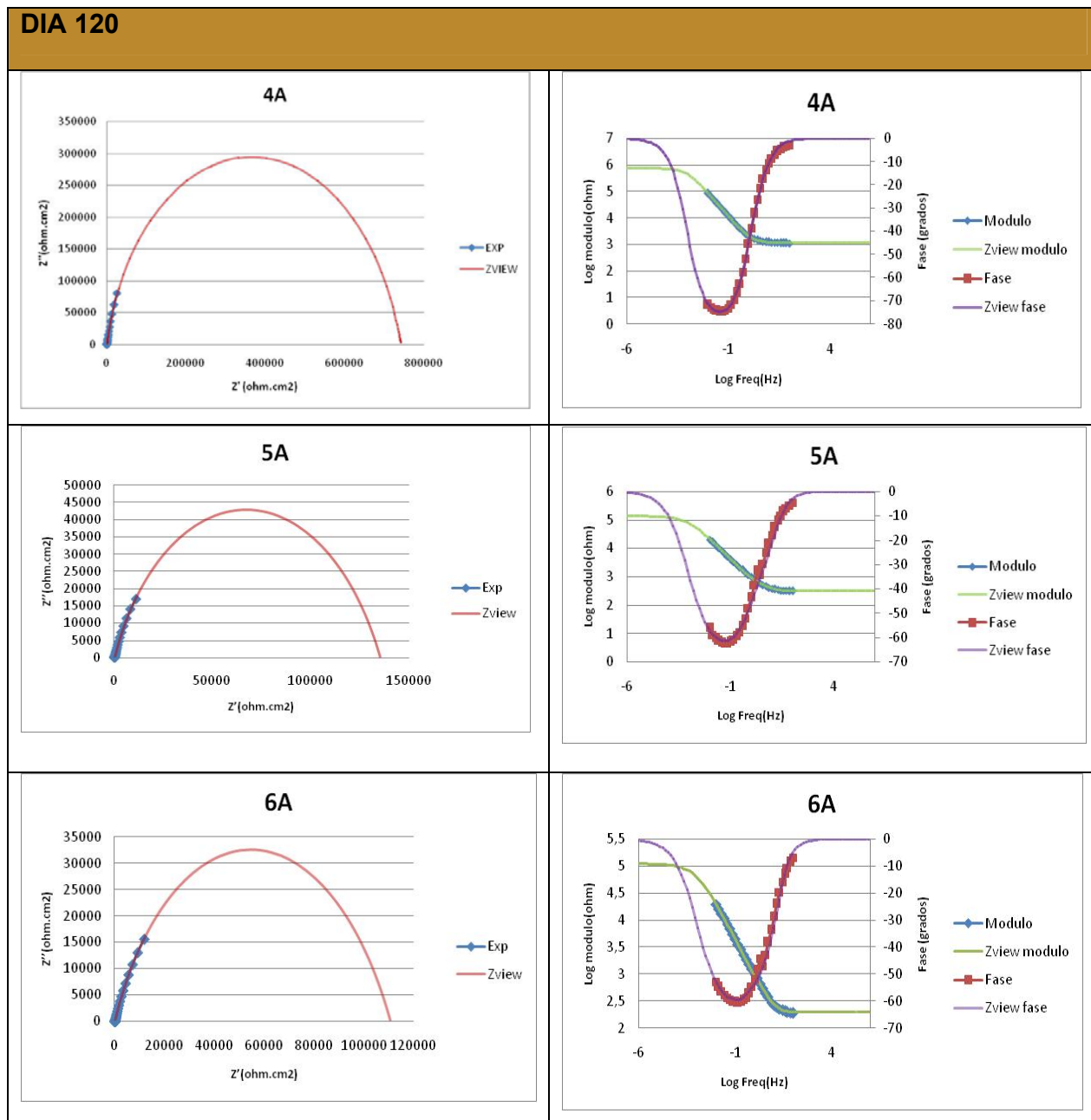
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist – Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 90 días de exposición.



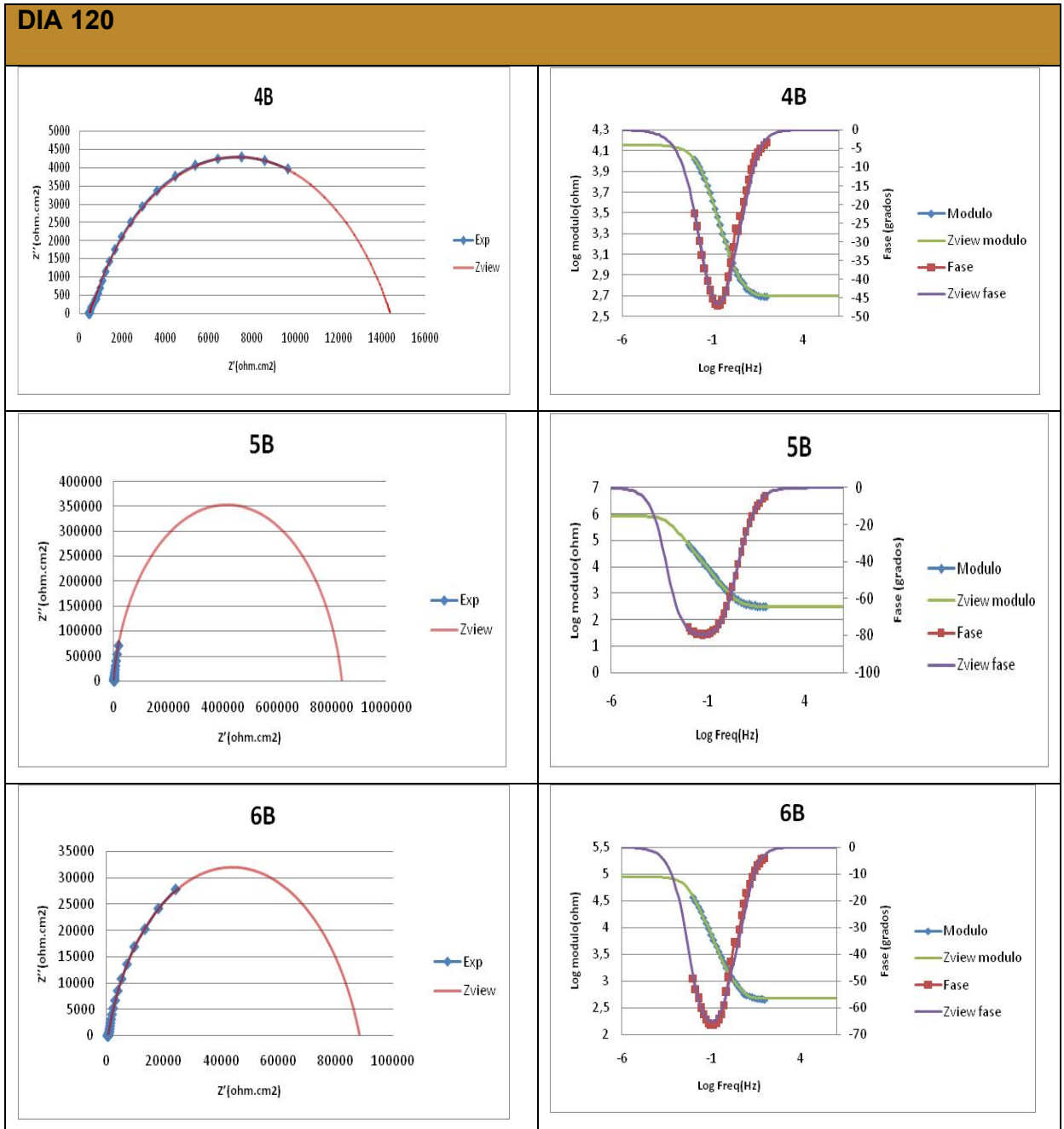
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 120 días de exposición.



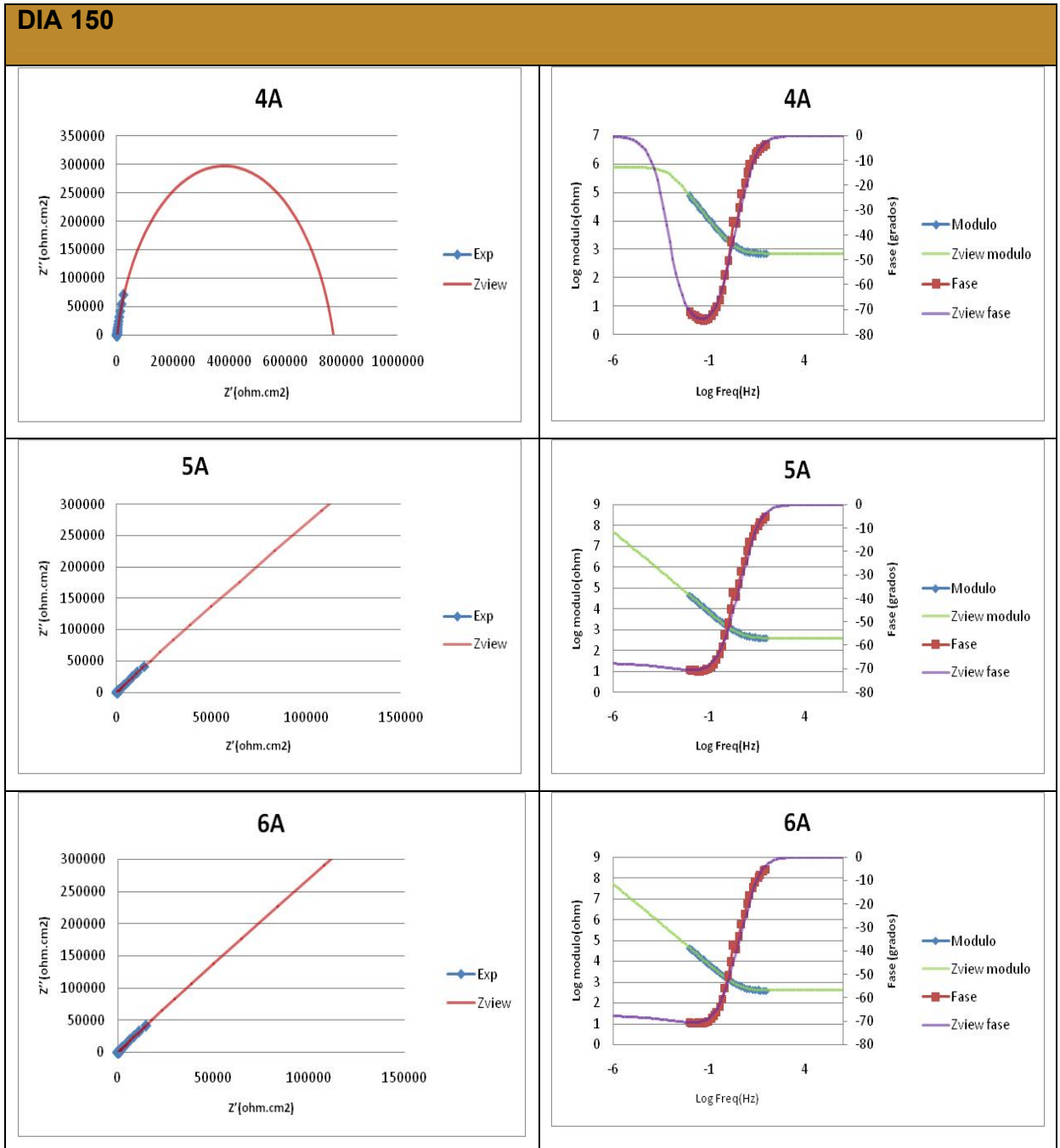
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 120 días de exposición.



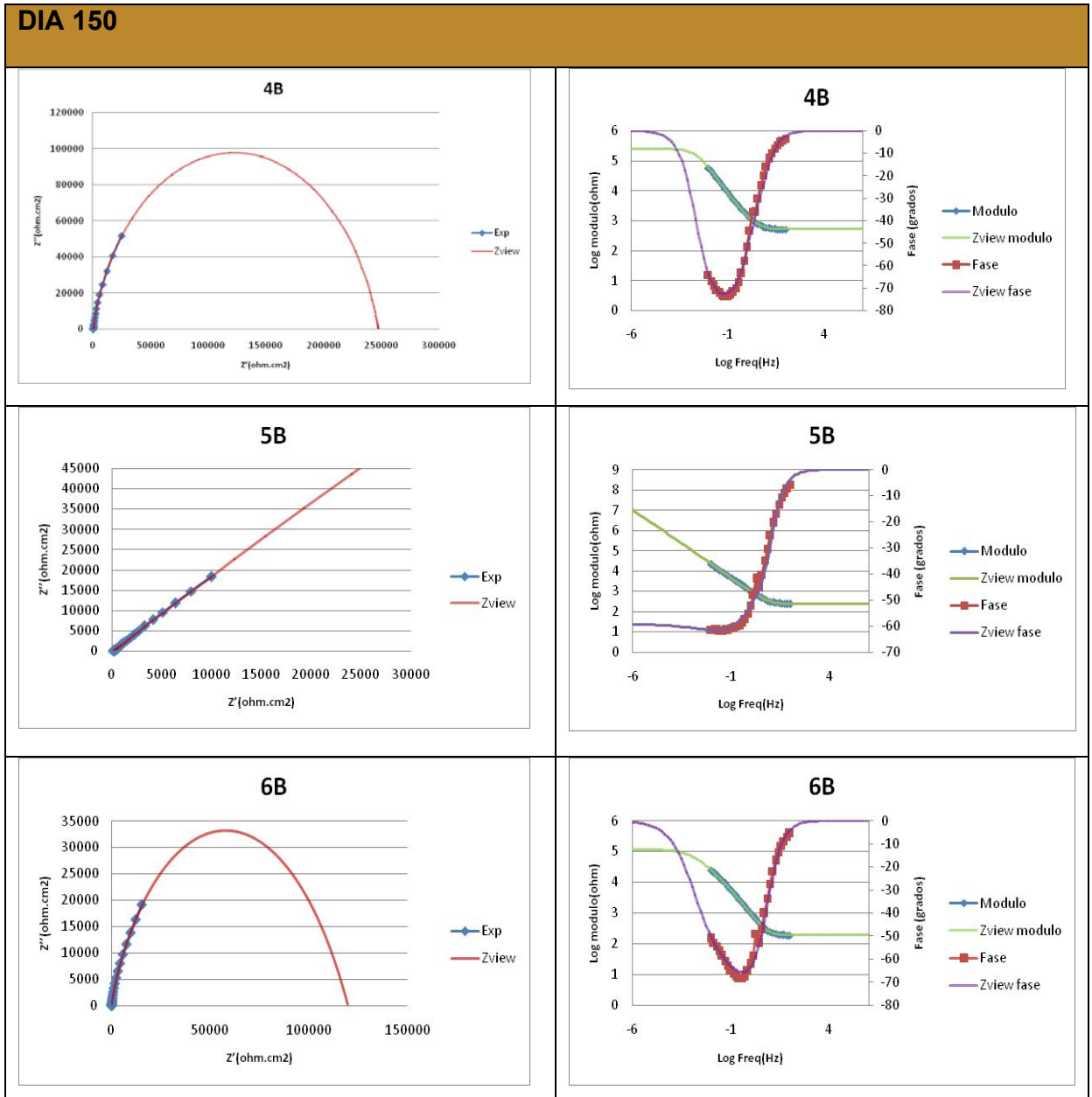
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 150 días de exposición.



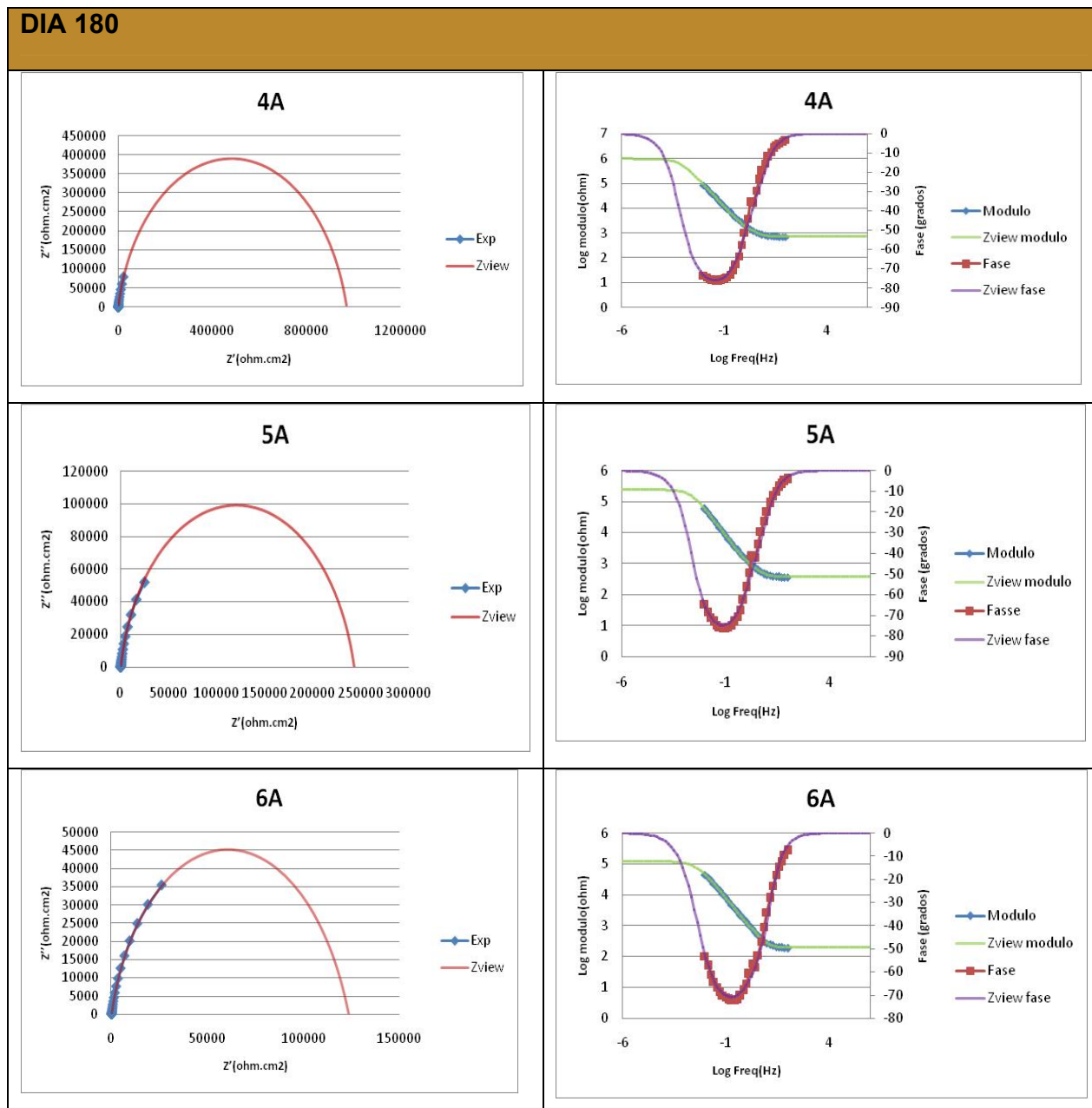
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist – Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 150 días de exposición.



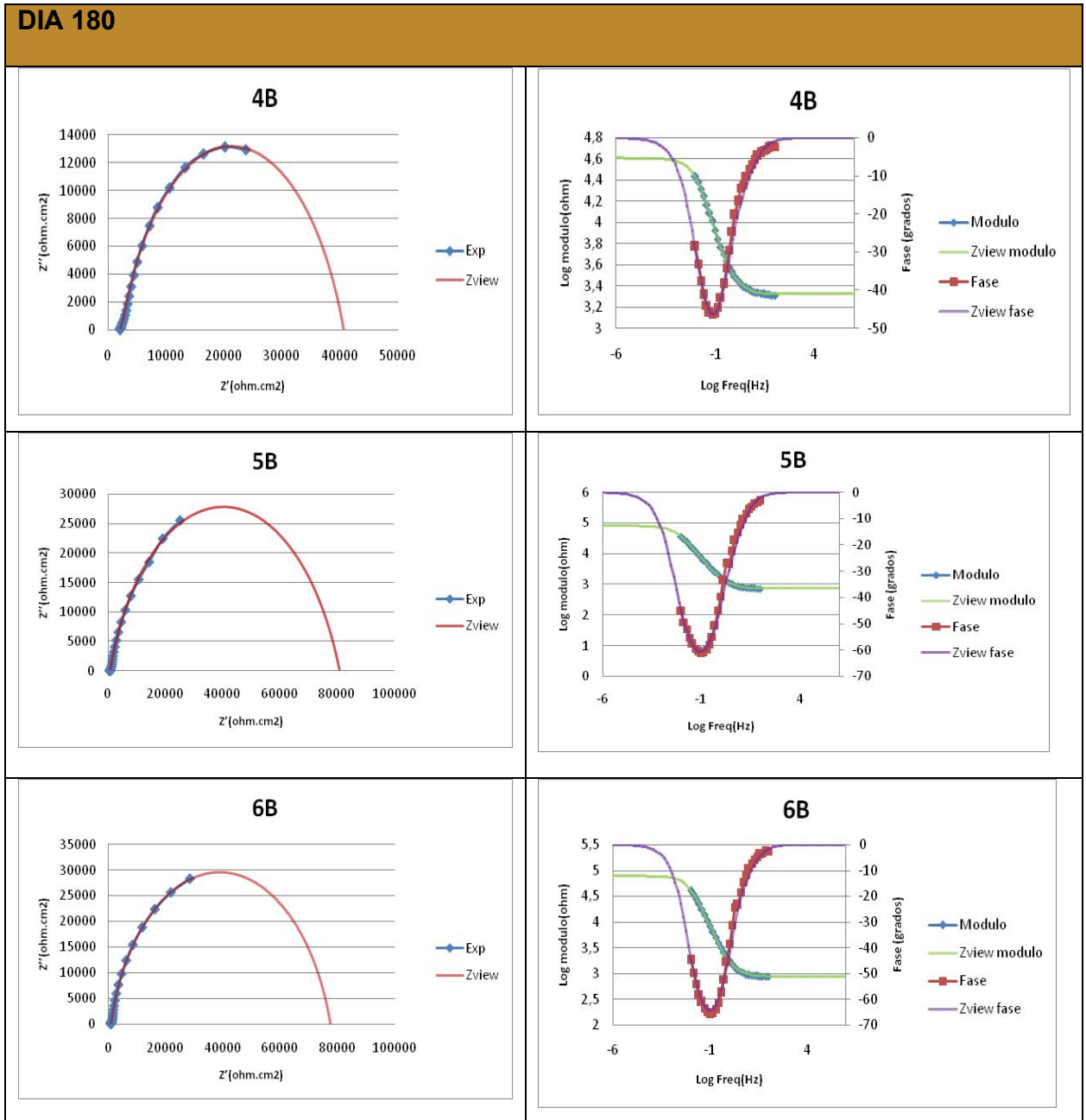
Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist - Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 3000 ppm de Na₂SO₄ a 180 días de exposición.



Fuente: autor del proyecto.

Diagramas de Nyquist – Bode experimentales y simuladas de las probetas en ambiente con 3% NaCl+ 6000 ppm de Na₂SO₄ a 180 días de exposición.



Fuente: autor del proyecto.

ANEXO E. ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN

Se analizaron los diferentes resultados en esta investigación con el programa Statgrafics con el fin de mirar la relación de las variables para resistencia a la compresión, porcentaje de pérdida de masa y densidad de corriente.

Análisis Estadístico para Resistencia a la Compresión

Analysis of Variance for RESISTENCIA A LA COMPRESION

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:RELACION AC	2,522E7	1	2,522E7	3077,93	0,0000
B:CONCENTRACION SULFATO	1,08E6	1	1,08E6	131,76	0,0001
Total error	4,097E4	5	8195,		
Total (corr.)	2,634E7	7			

R-squared = 99,84 percent

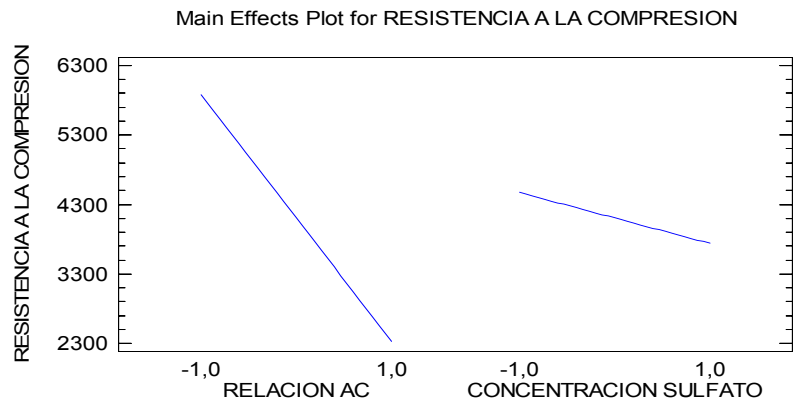
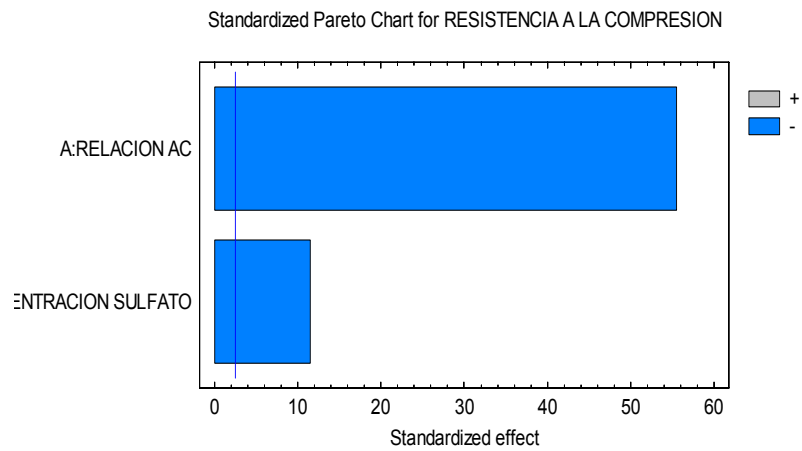
R-squared (adjusted for d.f.) = 99,78 percent

Standard Error of Est. = 90,52

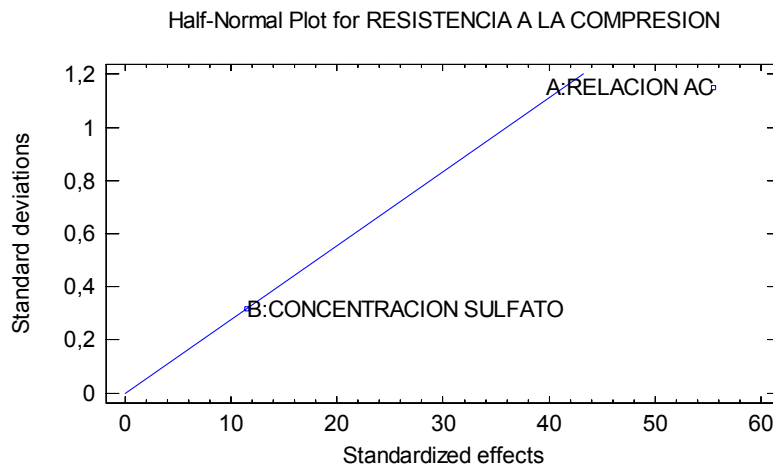
Mean absolute error = 64,88

Durbin-Watson statistic = 0,8694 (P=0,0664)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,5493



Los dos factores relación a/c y concentración de sulfatos en su nivel más bajo dan como resultado una respuesta de resistencia a la compresión mayor. Lo anterior se puede analizar en la grafica de efectos principales.



El factor concentración de sulfato tiene efecto pero ese efecto es menor que el efecto que tiene la relación a/c. Lo anterior se puede observar en la grafica de probabilidad normal.

El factor relación a/c y el factor concentración de sulfato son estadísticamente significativos a la variable de respuesta, ambos tienen un efecto negativo sobre la misma, eso quiere decir que ambos en su nivel más alto dan un valor menor a la resistencia a la compresión.

La interacción relación a/c y concentración de sulfato no afecta estadísticamente la variable de respuesta.

Análisis Estadístico para Porcentaje de Pérdida de Masa

Analysis of Variance for PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:relación ac	0,1625	1	0,1625	31,54	0,0025
B:concentración sulfato	0,08	1	0,08	15,53	0,0109
Total error	0,02575	5	0,00515		
Total (corr.)	0,2682	7			

R-squared = 90,4 percent

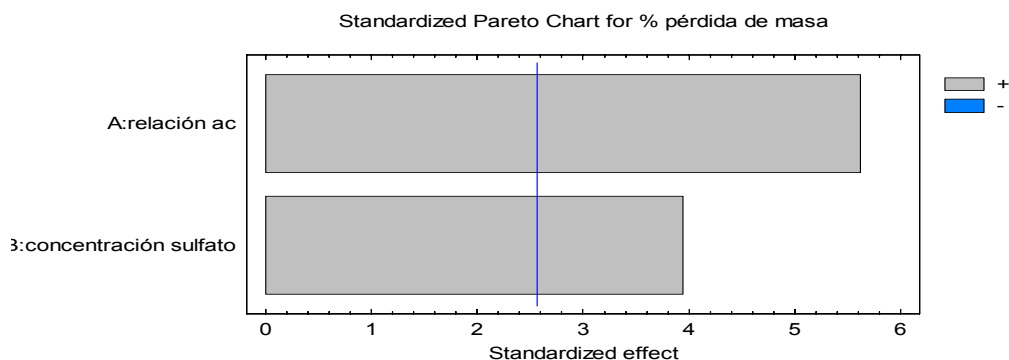
R-squared (adjusted for d.f.) = 86,56 percent

Standard Error of Est. = 0,07176

Mean absolute error = 0,04687

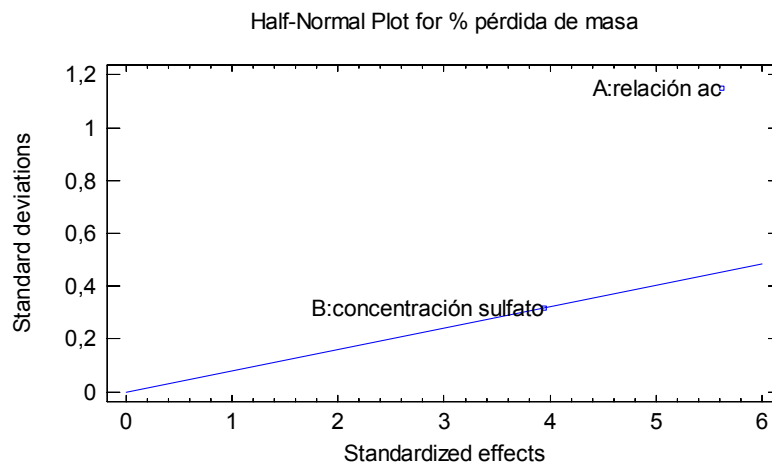
Durbin-Watson statistic = 0,9544 (P=0,0900)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,3507

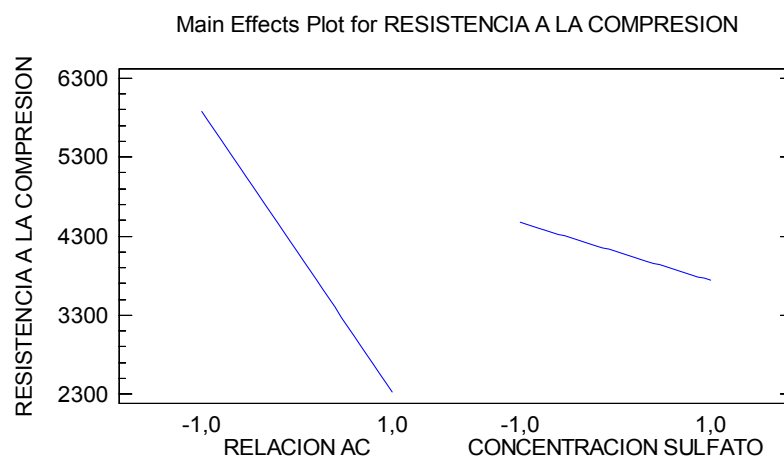


En el diagrama de Pareto se puede observar que ambos factores, relación a/c y concentración de sulfato tienen efecto significativo en la variable de respuesta %

pérdida de masa. También se puede observar que ambos tienen un efecto positivo sobre la variable de respuesta % pérdida de masa.



En la gráfica de normalidad se puede observar que el factor relación a/c es más influyente sobre la variable de respuesta que el factor concentración de sulfato.



En el diagrama de efectos principales se puede observar que cuando la relación a/c y concentración de sulfato se encuentran en sus niveles más altos, es decir, 6A y 6000 ppm, el % de pérdida de masa es mayor. Así mismo, en sus niveles más bajos (4A, 3000 ppm) el porcentaje de pérdida de masa es menor.

También se concluye que la interacción de los dos factores relación a/c y concentración de sulfato no influyen significativamente en la variable de respuesta.

Análisis Estadístico para la Densidad de Corriente

Analysis of Variance for densidad de corriente

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
A:relación ac	0,03901	1	0,03901	260,27	0,0001
B:concentración sulfato	0,01535	1	0,01535	102,41	0,0005
AB	0,03383	1	0,03383	225,68	0,0001
Total error	0,0005996	4	0,0001499		
Total (corr.)	0,0888	7			

R-squared = 99,32 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 98,82 percent

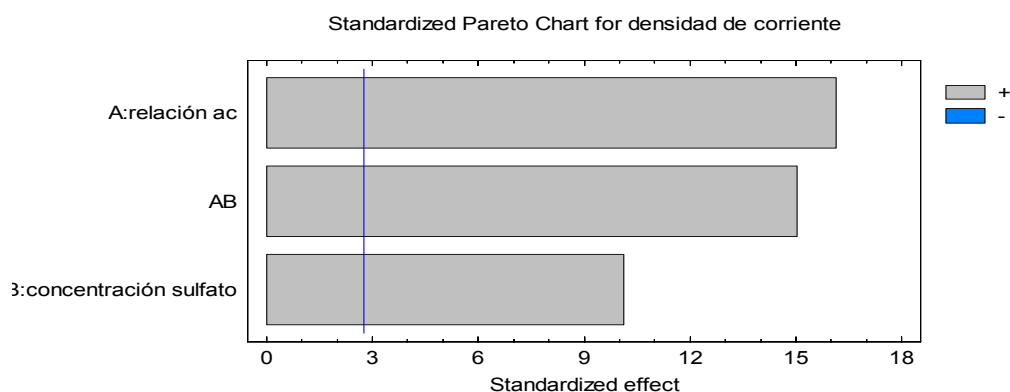
Standard Error of Est. = 0,01224

Mean absolute error = 0,00679

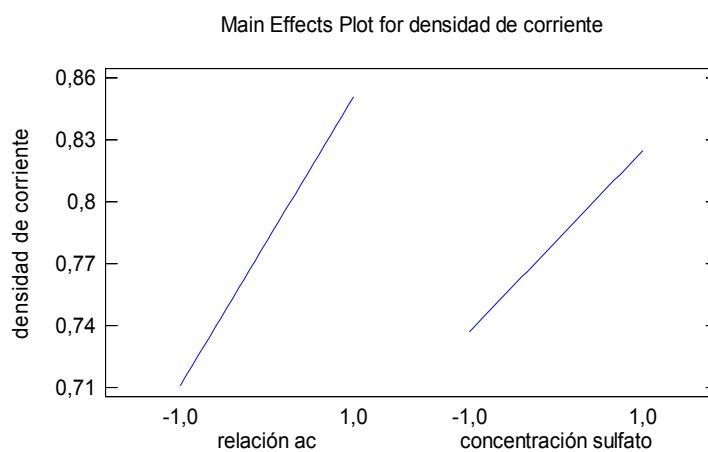
Durbin-Watson statistic = 1,637 (P=0,4602)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,04142

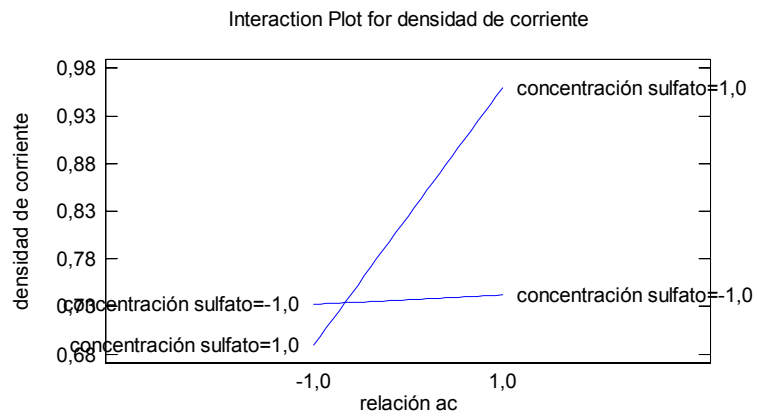
En la tabla de análisis de varianza se observa que tanto los factores de relación a/c y concentración de sulfato son estadísticamente significativas a variable de respuesta densidad de corriente, además la interacción de los dos factores mencionados anteriormente también es significativa para la variable de respuesta. Esto se puede observar con los valores-p menores a 0.05



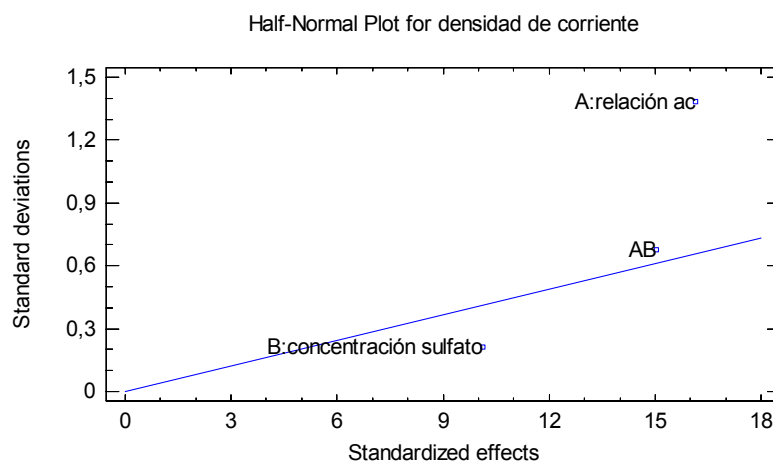
En la grafica estandarizada de Pareto se corrobora que el factor relación a/c , la concentración de sulfato y la interacción relación a/c – concentración de sulfato tienen un efecto significativo en la variable de respuesta, además, también se puede observar que el factor relación a/c es más significativo, lo sigue la interacción y por último la concentración de sulfato.



En el diagrama de efectos principales se observa que los dos factores tienen un efecto positivo sobre la variable de respuesta, es decir, cuando los factores se encuentran en sus niveles altos la densidad de corriente es mayor y cuando los factores se encuentran en sus niveles bajos la densidad de corriente es menor.



Como en este caso existe la interacción de los dos factores anteriormente mencionados, se puede observar en la grafica de interacción para densidad de corriente que hay mayor efecto de la concentración de sulfato en su nivel alto con la relación a/c. cuando la relación a/c se encuentra en su nivel más alto da por resultado una mayor densidad de corriente. En cambio cuando la concentración de sulfato se encuentra en su nivel menor hay menor variabilidad en los datos para el cambio de la relación a/c de su nivel bajo a su nivel alto, y como resultado se obtiene una densidad de corriente menor.



En la grafica de probabilidad normal se corrobora lo dicho para la grafica de Pareto, lo cual quiere decir que se cumple el principio de normalidad, el cual se supone desde un principio para el tratamiento estadístico de los datos.