

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE CLORURO EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DE VARILLAS DE REFUERZO EN SOLUCIONES SIMULADAS
PORO DE CONCRETO Y CONCRETO CARBONATADO**

**LAURA LILIANA DURÁN SÁNCHEZ
JENNY ALEXANDRA FORERO CASTELLANOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE CLORURO EN LA VELOCIDAD DE
CORROSIÓN DE VARILLAS DE REFUERZO EN SOLUCIONES SIMULADAS
PORO DE CONCRETO Y CONCRETO CARBONATADO**

**LAURA LILIANA DURÁN SÁNCHEZ
JENNY ALEXANDRA FORERO CASTELLANOS**

**Trabajo de investigación, presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Metalúrgico**

**Director:
M.Sc Custodio Vásquez Quintero**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

A nuestro Director de Proyecto Ingeniero M.Sc Custodio Vásquez Quintero por habernos guiado y dirigido durante el tiempo de desarrollo de esta investigación.

Al profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Msc en Metalurgia, Ph.D en corrosión por sus enseñanzas, inmensa colaboración y confianza durante el desarrollo de este trabajo.

Al Ingeniero M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán por su asesoría académica, colaboración y tiempo dedicado.

Al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) y al grupo de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) de la Universidad Industrial de Santander por la capacitación, asesoría y servicios brindados.

A nuestros compañeros y amigos de la Universidad que fueron siempre un apoyo incondicional, especialmente a Edwin Mauricio Macabeo quien nos brindo parte de su tiempo para guiarnos en este proyecto.

A los profesores Luis Orlando Aguirre, Iván Uribe Pérez y Arnaldo Alonso Baquero por sus consejos, apoyo, colaboración y amistad durante gran parte de nuestra carrera.

A los técnicos Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Mario Navarrete, Fermín Gómez, Daniel Garavito y Juan Domingo, por su disposición y ayuda desinteresada e incondicional durante toda nuestro recorrido en la Escuela.

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.

DEDICATORIA

A Dios, por tantas bendiciones, por guiarme por el camino correcto y por permitirme tener una familia maravillosa.

A mis papitos Lubin Durán y Hélida Sánchez quienes me han brindaron todo su apoyo, cariño, amor, confianza y compañía durante toda mi vida. Gracias por tanto esfuerzo y dedicación.

A mis hermanos Lyda, Mónica y Alejandro quienes han estado a mi lado siempre, gracias por su apoyo, cariño, amor y amistad.

A mi nonita Ofelia Sánchez por todo su amor y cariño.

A mi novio José Alexander Moreno por todo su amor, comprensión, cariño y por tantos consejos para seguir adelante.

A mi amiga y compañera de tesis Jenny Forero, que durante todo la carrera estuvo a mi lado compartiendo alegrías y tristezas, gracias por todo.

A mis amigos y compañeros de estudio que estuvieron presente en mi desarrollo profesional y con los que compartí momentos de alegría en especial a Laura Corzo, Johana García, Cesar Sarmiento, Edder Estrada, Luz Dary y Leidí Pérez.

LAURA LILIANA DURÁN SÁNCHEZ

DEDICATORIA

A Dios por ser mi fortaleza y permitirme cumplir este hermoso sueño.

A mis padres, Eduardo y Martha Cecilia quienes con sus enseñanzas, amor, comprensión y paciencia han contribuido para que este sueño, sea hoy una realidad. ¡Mi triunfo es el de ustedes!

A mis hermanos Frank William y Oscar Eduardo, mis sobrinas Dayana y Sofía y mi cuñada Carolina Martínez, por su apoyo, cariño y adorable compañía. ¡Que este logro sea un ejemplo para las niñas!

A mis tías Carlina y Marina Forero, mi nonita Victoria y Gustavo Camargo por ser mis grandes ejemplos, por sus valiosos consejos y su gran ayuda.

A María Alcira Navas por su cariño, alegría y motivación, durante el desarrollo de mi carrera.

A mi amiga y compañera de proyecto, Laura Durán por su apoyo dedicación y esfuerzo en la realización de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros, especialmente a Lesly Meléndez, Tatiana Rincón, Edder Estrada, Luz Dary Morantes, Leidy Pérez, Rocío Niño, César Sarmiento, Alejandro Durán, Laura Corzo y Johanna García por su compañía, lealtad, apoyo y cariño.

Jenny Alexandra Forero Castellanos

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	19
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. MARCO TEÓRICO	21
2.1 ASPECTOS GENERALES.....	21
2.1.1 <i>La corrosión del acero en el hormigón:</i>	21
2.2 EL AMBIENTE MARINO: LA CORROSIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN POR LA ACCIÓN DE LOS CLORUROS Y POR ACCIÓN DE LOS CARBONATOS.	31
2.2.1 <i>Acción de los cloruros</i>	31
2.2.2 <i>Procedencia de los cloruros</i>	33
2.2.3 <i>Contenido crítico de cloruros</i>	34
2.2.4 <i>Acción de los carbonatos</i>	35
2.3 CRITERIOS PARA DETERMINAR EL ESTADO DE CORROSIÓN DE UN CONCRETO REFORZADO.....	37
2.3.1 <i>Potencial de media pila. (ASTM C 876) [38]</i>	37
2.3.2 <i>Resistencia a polarización lineal (LPR)</i>	39
2.3.3 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	40
3. METODOLOGÍA	42
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	43
3.2 FABRICACIÓN DE PROBETAS	43
3.3 EQUIPOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	43
3.4 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE REALIZADO PARA LOS ENSAYOS.....	44
3.5 VARIABLES DEL SISTEMA.....	45
3.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.7 PRUEBAS REALIZADAS	47

3.7.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	47
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS.....	49
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO	49
4.2 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.	49
4.2.1 Mediciones de Resistencia a la Polarización y Potencial de Corrosión .	50
4.3 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LOS CLORUROS EN LA CURVA POTENCIODINÁMICA ANÓDICA.	55
4.3.1 En solución poro de concreto con cloruros	55
4.3.2 En solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros	56
4.3.3 En solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros.....	57
4.4 DIAGRAMAS DE EIS EXPERIMENTALES, SIMULADOS Y CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	57
4.4.1 En solución poro de concreto sin cloruros (Pasivación).....	58
4.4.2 En solución poro de concreto con cloruros	59
4.4.3 En solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros	61
4.4.4 En solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros.....	63
4.5 CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	65
5. CONCLUSIONES	68
6. RECOMENDACIONES.....	69
7. BIBLIOGRAFÍA.....	70
8. ANEXOS.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Corrosión de las armaduras en el hormigón. Modelo simplificado	21
Figura 2. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en hormigón	22
Figura 3. Diagrama potencial-pH para el acero en solución acuosa	24
Figura 4. Tipos de corrosión de armaduras en el hormigón	27
Figura 5. Modelo simplificado del proceso de deterioro por corrosión de las armaduras	28
Figura 6. Corrosión por picaduras debido a los cloruros	30
Figura 7. Variación del contenido crítico en cloruros según la humedad ambiente	35
Figura 8. Proceso de carbonatación.	36
Figura 9. Posible estado del poro.	37
Figura 10. Curvas de polarización activa y pasiva para el acero de hormigón	39
Figura 11. Gráfico de Nyquist de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) del acero en el hormigón	40
Figura 12. Diagrama de flujo de la técnica de experimentación.	42
Figura 13. Potencial de corrosión en solución poro de concreto sin cloruros.	51
Figura 14. Densidad de corriente en solución poro de concreto sin cloruros por LPR.	51
Figura 15. Potencial de corrosión en solución poro de concreto con cloruros.	52
Figura 16. Densidad de corriente en solución poro de concreto con cloruros por LPR.	52
Figura 17. Potencial de corrosión en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros.	53
Figura 18. Densidad de corriente en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros por LPR.	53

Figura 19. Potencial de corrosión en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros. _____	54
Figura 20. Densidad de corriente en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros por LPR. _____	54
Figura 21. Curvas de Polarización Potenciodinámicas del acero en solución poro de concreto con cloruros. _____	55
Figura 22. Curvas de Polarización Potenciodinámicas del acero en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros. _____	56
Figura 23. Curvas de Polarización Potenciodinámicas del acero en solución poro de concreto débilmente carbonatadas con cloruros. _____	57
Figura 24. Diagrama de Bode experimental y simulación en estado pasivo. ____	58
Figura 25. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo en solución poro de concreto con cloruros. _____	59
Figura 26. Diagrama de Bode experimental y simulado en solución poro de concreto con cloruros. _____	60
Figura 27. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros. _	61
Figura 28. Diagrama de Bode experimental y simulado en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros. _____	62
Figura 29. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros. 64	
Figura 30. Diagrama de Bode experimental y simulado en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros. _____	65
Figura 31. DRX de los productos de corrosión en solución poro de concreto altamente carbonatada. _____	66
Figura 32. DRX de los productos de corrosión en solución poro de concreto débilmente carbonatada. _____	67
Figura 33. Diagrama de Nyquist experimental y simulación en estado pasivo. __	76

Figura 34. Diagrama de Nyquist experimental y simulado en solución poro de concreto con cloruros. _____	76
Figura 35. Diagrama de Nyquist experimental y simulado en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros. _____	77
Figura 36. Diagrama de Nyquist experimental y simulado en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros. _____	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Interpretación de resultados norma ASTM C-876-91. _____	38
Tabla 2. Criterio para determinar el riesgo de corrosión por medio de densidades de corriente. _____	40
Tabla 3. Variables para el desarrollo del experimento. _____	45
Tabla 4. Composición química del acero de refuerzo. _____	49
Tabla 5. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente en solución poro de concreto con 3% de cloruro. _____	59
Tabla 6. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente en solución poro de concreto altamente carbonatada con 1% de cloruro. _____	62
Tabla 7. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente en solución poro de concreto débilmente carbonatada con 0,1% de cloruro. _____	64
Tabla 8. Resultados de la cualificación de los análisis de DRX para los productos de corrosión en la solución poro de concreto altamente carbonatada. _____	66
Tabla 9. Resultados de la cualificación de los análisis de DRX para los productos de corrosión en la solución poro de concreto débilmente carbonatada. _____	67
Tabla 10. Medidas del Potencial de circuito abierto (OCP). Pasivación _____	74
Tabla 11. Medidas de Densidad de corriente (LPR). Pasivación _____	74
Tabla 12. Medidas del Potencial de circuito abierto (OCP) _____	75
Tabla 13. Medidas de Densidad de corriente (LPR) _____	75

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografía 1. Probeta de acero al carbono. _____	43
Fotografía 2. (a) Bipotenciostato-galvanostato ACM GILLAC (b) pH-metro (c) Balanza analítica (d) Plancha de calentamiento _____	44
Fotografía 3. Montaje de la celda (a) – Conexión del bipotenciostato (b) _____	45
Fotografía 4. Producto de corrosión en solución poro de concreto sin cloruros 200X. _____	58
Fotografía 5. Productos de corrosión solución poro de concreto + 3%Cl- 50X _____	60
Fotografía 6. Productos de corrosión en solución poro de concreto altamente carbonatada. 50X _____	63
Fotografía 7. Productos de corrosión en solución poro de concreto débilmente carbonatada + 0,1%Cl- 200X. _____	65

RESUMEN

TITULO: EFECTO DEL CONTENIDO DE CLORURO EN LA VELOCIDAD DE CORROSION DE VARILLAS DE REFUERZO EN SOLUCIONES SIMULADAS PORO DE CONCRETO Y CONCRETO CARBONATADO*.

AUTORES:

DURÁN SÁNCHEZ, Laura Liliana
FORERO CASTELLANOS, Jenny Alexandra**

PALABRAS CLAVES: Varillas de refuerzo, acero al carbono, solución poro de concreto, solución poro de concreto carbonatado, cloruros, LPR, Polarización Potenciodinámica, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

DESCRIPCION:

Una de las causas más habituales de la corrosión de varillas de refuerzo, es la penetración de los cloruros a través de la red de poros, cuando está expuesta a ambientes marinos. [1] Los iones cloruro son capaces de provocar corrosión localizada y por tanto producir el fallo prematuro e inesperado de la estructura. [2]

La carbonatación es otra causa de corrosión, cuando el concreto se carbonata hasta el nivel de la barra de acero, el ambiente normalmente alcalino que protege al acero de la corrosión, es reemplazado por un ambiente neutral. Bajo estas condiciones, el acero no permanece pasivo y comienza una corrosión rápida. [3]

Con el fin de evaluar el comportamiento a la corrosión del acero de refuerzo en soluciones similares a las que pueden existir en los poros de las estructuras de hormigón alcalino y carbonatado, se realizaron ensayos electroquímicos en una celda de acrílico variando la concentración entre 0.01 y 10% en peso de NaCl de la solución poro de concreto y concreto carbonatado a diferentes concentraciones, se trabajaron 2 contraelectrodos de grafito, un electrodo de trabajo (Acero al carbono) y un electrodo de referencia de calomel saturado inmerso en una solución de KCl dentro de un tubo Luggin.

Mediante el análisis de resultados, se observó la influencia directa de la concentración de cloruros y la concentración de carbonatos en las velocidades de corrosión, las cuales fueron controladas en el tiempo a través de mediciones de resistencia a la polarización y a su vez se establecieron los procesos electroquímicos relacionados con la doble capa en la interfase metal-óxido para las diferentes soluciones presentándose una capa de óxido no porosa, estable y medianamente protectora en la solución poro de concreto con cloruros, mientras que para las soluciones carbonatadas la capa de óxido fue porosa, soluble y conductora.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. Ms.C. VASQUEZ QUINTERO, Custodio.

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF CHLORIDE CONTENT IN THE RATE OF CORROSION OF REINFORCEMENT RODS IN SIMULATED CONCRETE PORE AND CARBONATED CONCRETE SOLUTIONS *

AUTORS:

DURÁN SÁNCHEZ, Laura Liliana

FORERO CASTELLANOS, Jenny Alexandra **

KEY WORDS: Reinforcement rods, carbon steel, concrete pore solution, carbonated concrete pore solution, chlorides, LPR, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy

DESCRIPTION:

One of the most common reasons that cause corrosion in the reinforcement rods is the penetration of the chloride through the pores network, when exposed to marine environments. [1] Chloride ions are capable of causing localized corrosion and thus cause premature and unexpected failure of the structure [2].

Carbonation is another cause of corrosion, when the concrete is carbonated to the level of the steel rod, the normally alkaline environment that protects the steel from corrosion is replaced by a neutral environment. Under these conditions, the steel does not remain passive and begins a rapid corrosion [3].

In order to evaluate the corrosion behavior of reinforcing steel in similar solutions to those that may exist in the pores network of the alkaline and carbonated concrete structures, electrochemical tests were conducted in an acrylic cell concentration ranging between 0.01 and 10 wt% NaCl pore solution of concrete and carbonated concrete at different concentrations. Tests were worked two graphite counter electrodes, a working electrode (carbon steel) and a calomel reference electrode saturated immersed in KCl solution within Luggin tube.

By analyzing the results, the direct influence of chloride concentration and the concentration of carbonates in the corrosion rates was observed. These concentrations were monitored over time through measurements of polarization resistance and also were established electrochemical processes related to the double layer on the metal-oxide interface for different solutions, having a non-porous oxide layer, moderately stable and protective in the concrete pore solution with chloride, whereas for carbonated solutions the oxide layer was porous, soluble and conductive.

* Project of grade

** Faculty of Physic-Chemistry's. Engineering. Program of Metallurgical Engineering. Director Ms.C. VASQUEZ QUINTERO, Custodio.

INTRODUCCIÓN

La durabilidad de las estructuras de concreto reforzado estriba en la capacidad que tiene el material tanto para evitar el ingreso de agentes agresivos como el agua, el oxígeno, el dióxido de carbono, y los cloruros, como para soportar ciertas concentraciones sin ver comprometida su integridad. En el caso del dióxido de carbono y los cloruros, uno de los parámetros para evaluar dicha capacidad está dado por el valor del pH del agua del poro del concreto. A mayor pH se requiere, en el caso de la carbonatación, mayor cantidad de CO_2 para carbonatar el concreto y, en el caso de la corrosión por cloruros, mayor concentración de cloruros para iniciar la corrosión del acero de refuerzo. [4]

Una de las causas más habituales de la corrosión del refuerzo, es la penetración de los cloruros a través de la red de poros, cuando está expuesta a ambientes marinos o cuando en la mezcla se hayan incorporado dichos iones. Los iones cloruro son capaces de provocar corrosión localizada y por tanto producir el fallo prematuro e inesperado de la estructura [2], A igual que los cloruros la carbonatación es otra causa de corrosión en las barras de acero. Cuando el concreto se carbonata hasta el nivel de la barra de acero, el ambiente normalmente alcalino que protege al acero de la corrosión, es reemplazado por un ambiente neutral. Bajo estas condiciones, el acero no permanece pasivo y comienza una corrosión rápida [3]; debido a esto se estudiará la influencia del ión cloruro y el efecto que causan los carbonatos sobre la corrosión en un acero al carbono.

Se utilizaron las técnicas LPR, Polarización Potenciodinámica, EIS y Potencial de Corrosión para evaluar el efecto de los carbonatos y el comportamiento del ión cloruro en la superficie del acero de refuerzo y establecer los procesos electroquímicos relacionados con la doble capa metal-óxido.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del contenido de cloruro en la velocidad de corrosión del acero al carbono (grado A 250) como refuerzo en el concreto, expuesto a soluciones simuladas poro de concreto y concreto carbonatado mediante técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la velocidad de corrosión del acero al carbono (grado A 250) por medio de las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) en soluciones poro de concreto y concreto carbonatado a diferentes concentraciones de cloruro.

Determinar la concentración crítica de cloruros para la iniciación de picadura por medio de Curvas de Polarización para las diferentes soluciones.

Evaluar el efecto de la concentración de carbonatos en la solución simulada poro de concreto por medio de las técnicas electroquímicas LPR y Potencial.

Establecer los procesos electroquímicos relacionados con la corrosión del acero (grado A 250) en solución poro de concreto y concreto carbonatado mediante Perfilometría, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Análisis de Circuitos Equivalentes

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ASPECTOS GENERALES

2.1.1 La corrosión del acero en el hormigón:

La corrosión del acero en el hormigón es un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos que forman las pilas de corrosión se pueden generar de dos formas [5]:

- Las pilas de composición se pueden formar cuando se colocan dos metales diferentes dentro del hormigón, como las armaduras de acero y los conductos de aluminio, o cuando existen variaciones significativas en las características superficiales del acero.
- Las pilas de concentración se pueden formar debido a diferencias en la concentración de los iones disueltos cerca del acero, como los álcalis, cloruros o el oxígeno.

Como consecuencia, uno de los dos metales (o algunas partes del metal si sólo hay uno) se convierte en anódico y el otro en catódico [6,5]. (Figura 1)

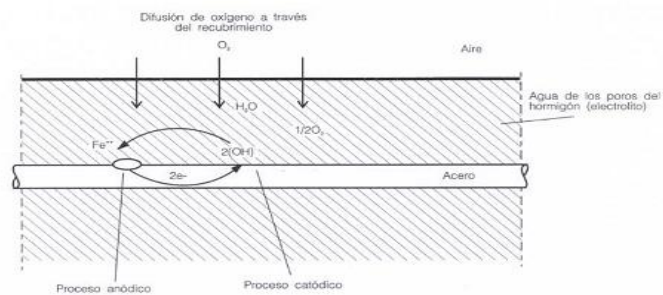


Figura 1. Corrosión de las armaduras en el hormigón. Modelo simplificado [7].

2.1.1.1 Pasivación del acero en el hormigón: el diagrama de Pourbaix.

El diagrama de Pourbaix es un diagrama de equilibrio Potencial/pH, en el que el eje de abscisas representa los valores del pH de la solución, y el eje de ordenadas los valores del potencial del electrodo. Los dominios de estabilidad de las diferentes sustancias consideradas están limitados por líneas que representan condiciones de equilibrio para los tipos de reacción [8]: (Figura 2)

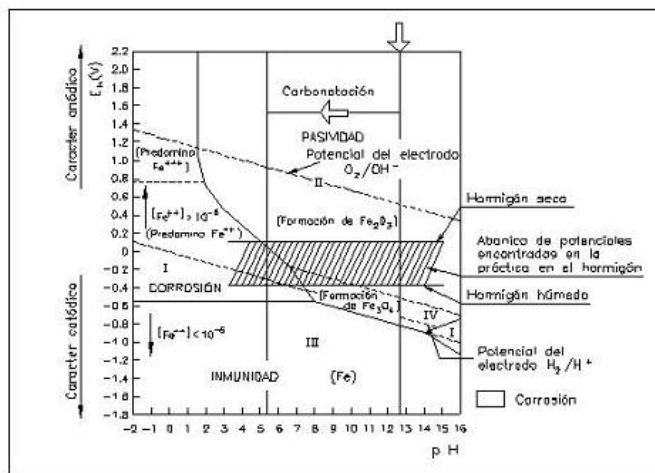
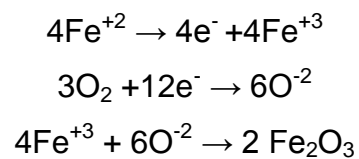


Figura 2. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en hormigón [6].

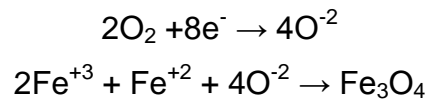
Para el caso del acero, la zonificación del diagrama de Pourbaix se describe a continuación [6].

- ❖ Zona II, de pasividad del acero. La protección de que éste goza puede ser eliminada por la existencia de cloruros, que, al destruir la capa de pasivación, originan la corrosión localizada por picaduras.
- ❖ Zona I, de corrosión generalizada.
- ❖ Zona III, de inmunidad (Fe que no pasa a estado iónico).
- ❖ Zona IV, de pasividad, por formación de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 .

En condiciones normales, el acero embebido en el hormigón se encuentra amparado por una doble protección: física (el espesor del recubrimiento de hormigón) y química (el pH alcalino del hormigón, con valores habituales de 12-14, 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 Fe_2O_3 de espesor muy pequeño, del orden de 100.000 \AA , que impide toda corrosión ulterior) [9,6]. Las reacciones de formación de esta capa protectora de óxido son [10]:



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 formación del Fe_3O_4 es como sigue [11]:



Las líneas de isoconcentración de cloruros indican de forma aproximada la concentración de iones cloruro necesario para destruir la capa pasiva. Una vez que se genera una picadura, el pH se reduce dentro de la picadura y se produce una corrosión activa por picadura localmente en la zona de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. Además el potencial de no corrosión del acero está controlado por la disponibilidad de oxígeno en el hormigón a la profundidad de la armadura. En un hormigón sumergido, hay poca disponibilidad de oxígeno y por lo tanto el potencial del acero cae a la zona de alta resistencia a la corrosión por cloruros [10] (Figura 3).

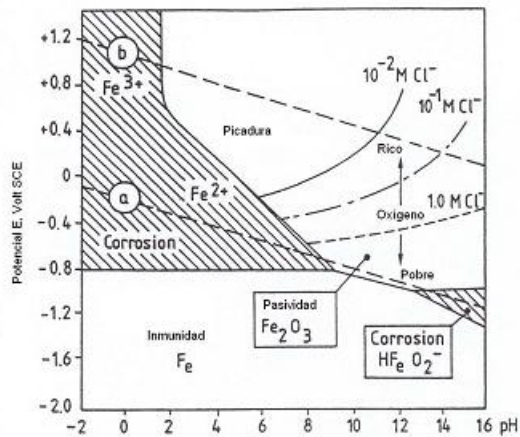


Figura 3. Diagrama potencial-pH para el acero en solución acuosa [10].

A pesar de la valiosa información que proporciona el diagrama de Pourbaix, en él no se considera la cinética de las posibles reacciones, por lo que no es posible predecir si una reacción concreta se producirá en una cuantía suficiente en la práctica. Además, se supone que se conoce la composición de la solución acuosa alrededor de la superficie de corrosión, lo que es complicado en los casos reales de corrosión, donde se pueden desarrollar gradientes de concentración [8].

2.1.1.1 Solución poro de concreto

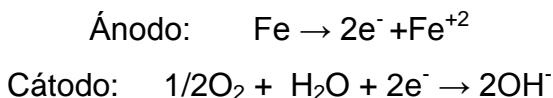
La sinergia del concreto con el acero de refuerzo se basa en que el concreto provee al refuerzo de una protección tanto química como física contra la corrosión. La protección química se debe a la alcalinidad del concreto, la cual produce una capa de óxido (del orden de un par de nanómetros) en la superficie del acero, impidiendo que éste continúe corroyéndose. A este fenómeno se le denomina pasividad, [11] ya que la capa de óxido evita la propagación de la corrosión del acero. Esta alcalinidad del concreto se debe, principalmente, al hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se forma durante la hidratación de los silicatos (C2S, C3S, C3A, C4AF) del cemento y a los álcalis (sodio y potasio) que pueden estar incorporados como sulfatos en el clinker [12]. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa

contenida en los poros en valores entre 12 y 14 es decir, en el extremo más alcalino de la escala de pH. El concreto también funciona como una capa física protectora contra los agentes ambientales (oxígeno, agua, cloruros, dióxido de carbono) que pudieran despasivar al acero e iniciar su corrosión.

La solución poro de concreto es entonces empleada para simular el entorno químico presente en los poros del hormigón. Usando un dispositivo de extracción del agua del poro para obtener la solución de los especímenes de mortero, Diamond (Barneyback y Diamond 1981) demostró que el pH del cemento hidratado es más alto que el de una solución de hidróxido de calcio, contrario a lo que se pensaba anteriormente. Él encontró que el agua del poro era una solución de hidróxidos de sodio y de potasio, los cuales eran responsables del alto pH en la solución del poro del concreto, junto con el hidróxido de calcio (Diamond 1981) [13].

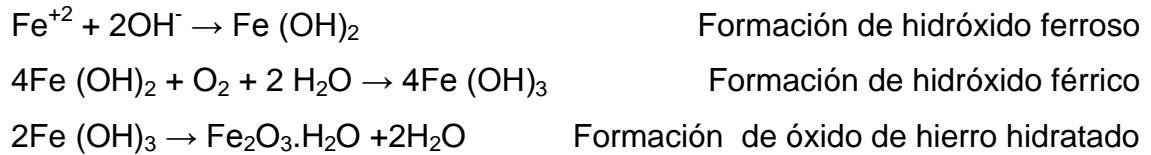
2.1.1.2 Proceso de la corrosión

En la corrosión del acero dentro del hormigón, el proceso anódico no puede producirse hasta que la capa protectora del acero se elimina 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. Las reacciones son [5,6]:



Inicialmente se produce hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico, de color negro, e hidróxido férrico, rojizo [6]. En

ausencia de suficiente oxígeno, no se forma óxido expansivo ya que no se puede desarrollar la formación de hidróxido férrico. Las reacciones son [10]:



La transformación del hierro metálico en óxido ($(\text{H}_2\text{O})_x \text{FeO}$.) viene acompañada de un incremento de volumen que puede llegar a ser del 600% del tamaño original del metal, lo que se considera la principal causa de la expansión y fisuración del hormigón [5,6].

La fuerza electromotriz lleva la corriente de corrosión del ánodo al cátodo a través del electrolito; por lo tanto, la velocidad de corrosión está influida por los siguientes factores [14]:

- El pH del electrolito en el hormigón, que se ve afectado fundamentalmente por la carbonatación.
- La disponibilidad de oxígeno y agua capilar.
- La concentración de Fe^{+2} en el hormigón junto a la armadura.

La velocidad de corrosión de un acero en estado pasivo embebido en hormigón es de $0,1 \mu\text{m/año}$; al despasivarse, el acero se corroerá a una velocidad mayor de al menos tres órdenes de magnitud [15].

En la superficie del acero, las áreas que actúan como ánodo y como cátodo pueden estar muy próximas (micropilas de corrosión), a distancias medianas (macropilas de corrosión), e incluso a distancias relativamente grandes. En consecuencia, si el hormigón está suficientemente húmedo para garantizar la

conexión electrolítica, la corrosión puede ocurrir incluso en áreas de la estructura donde sea difícil el acceso directo del oxígeno a la superficie de la armadura [16].

2.1.1.3 Tipos de corrosión en las armaduras

La corrosión puede adoptar formas diversas, según la localización de las zonas anódicas y catódicas, y la posible existencia de tensiones mecánicas importantes [3,17]. (Figura 4)

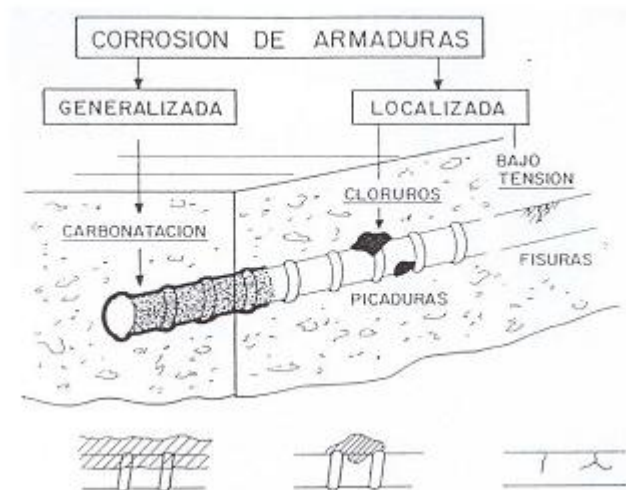


Figura 4. Tipos de corrosión de armaduras en el hormigón [18].

- Corrosión generalizada: cuando el ataque afecta a toda la superficie del metal (puede ser corrosión uniforme o corrosión generalizada irregular, según el ataque sea o no uniforme). [6] Se produce por un descenso de la alcalinidad del hormigón que puede ser debido a una lixiviación por circulación de aguas puras o ligeramente ácidas o por reacción de los compuestos de carácter básico NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la fase acuosa del hormigón con los componentes ácidos de la atmosfera de CO_2 y de SO_2 para dar carbonatos-sulfatos y agua. [18]
- Corrosión galvánica: debido a la heterogeneidad del hormigón y su microambiente, es habitual que los procesos anódico y catódico no se encuentren

uniformemente distribuidos, sino que en algunos puntos es más fuerte el proceso catódico, y en otros el anódico [19]. En el caso específico de concentración en un número reducido de puntos, con una reducida relación entre las zonas anódicas y las catódicas, el ataque en las anódicas se intensifica fuertemente dando lugar a la corrosión por picaduras [6]. La situación más agresiva es la presencia de la corrosión por picaduras causada por cloruros. Los iones sulfuro y sulfato son también despasivantes, pero menos frecuentes y peligrosos que los cloruros [18].

2.1.1.4 Causas de desprotección del refuerzo

La corrosión tiene un período de iniciación, en el que se produce la desprotección del acero, y un período de propagación, en el que se produce la corrosión del acero [9], (Figura 5). El concepto de durabilidad del hormigón armado se fundamenta en evitar que se alcance al periodo de propagación durante la vida de servicio de la estructura, poniendo los medios necesarios para dilatar lo máximo posible el periodo de iniciación.

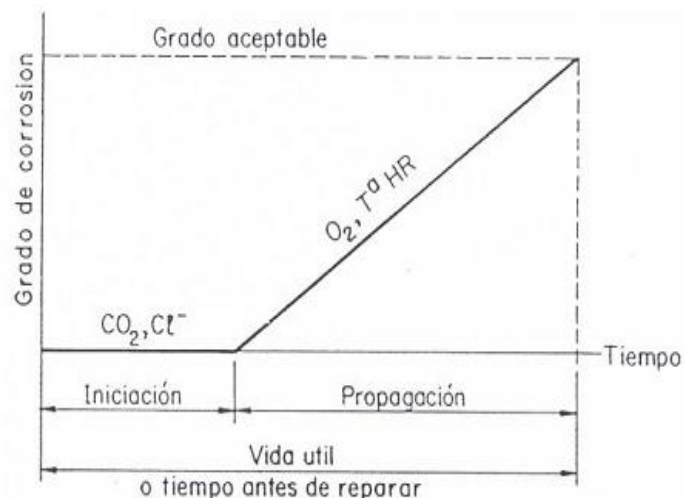
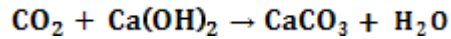


Figura 5. Modelo simplificado del proceso de deterioro por corrosión de las armaduras [18].

La protección del acero se puede perder por el siguiente factor [6]:

Por pérdida de la alcalinidad del hormigón: Esto ocurre cuando el hormigón, por acción del CO₂ del aire, se carbonata, según la reacción:



El consumo de hidróxido cálcico provoca una reducción del pH hasta valores no superiores a 9, lo que sitúa el acero fuera de la zona de pasividad, y dentro de la zona I, de corrosión, del diagrama de Pourbaix. Un efecto semejante se produce si los álcalis son arrastrados por el agua (lixiviación), lo que puede ocurrir en puntos concretos (por ejemplo, juntas) en hormigones de baja calidad.

En este proceso, el cemento hidratado reacciona con las soluciones acuosas formadas por los gases atmosféricos ácidos (el dióxido de azufre y el dióxido de carbono), en condiciones de humedad. Las soluciones acuosas de dióxido de azufre tenderán a disolver la superficie del hormigón, pero suelen representar solo un problema superficial. Sin embargo, el dióxido de carbono penetra en el hormigón por difusión y, en presencia de humedad, reacciona con el cemento para formar carbonato cálcico, lo que elimina los iones hidroxilo de la solución de los poros, reduciendo así el pH del hormigón [9].

La carbonatación penetra en el hormigón como un frente procedente de las superficies expuestas a la atmósfera, pero no es perjudicial para la integridad del hormigón hasta que llega a la armadura. En ese momento, el pH cae por debajo de 9 ó 10, con lo que se pierde la pasivación de la armadura y el acero puede corroerse si hay suficiente cantidad de agua y oxígeno [9].

La velocidad de carbonatación depende de la permeabilidad del hormigón a la penetración del dióxido de carbono (que está muy influenciada por la relación agua/cemento), la humedad del hormigón y el contenido total de álcalis del producto de corrosión. Un hormigón denso y bien compactado y con un buen recubrimiento será muy resistente a la carbonatación [9].

La mayor velocidad de carbonatación se produce para una humedad relativa entre 60 y 75%, ya que si es menor no hay suficiente agua, y si es mayor el agua contenida en los poros reduce la velocidad de difusión del dióxido de carbono en el hormigón. Otros factores que influyen en la velocidad de carbonatación son el tipo de cemento (con o sin adiciones), el contenido de cemento y la porosidad del árido. [9]. A menudo ocurre que, aunque el frente de carbonatación haya llegado hasta la armadura, apenas se produzca corrosión; se debe a que la carbonatación avanza más rápidamente para valores intermedios de la humedad, mientras que la corrosión del acero cuando no hay cloruros solo es significativa si la humedad relativa del hormigón supera el 80% [9].

Por destrucción de la capa de pasivación, efecto que causan los halogenuros (y, entre ellos, los cloruros) [6]. Para que se produzca el proceso anódico es necesario que se destruya la capa pasiva; sin embargo, el proceso catódico puede ocurrir incluso si la capa pasiva está intacta. En el caso de corrosión por cloruros, se produce la corrosión por picaduras, debido a que la pasivación se pierde solamente en pequeñas áreas de la superficie, produciéndose una reducción local importante de la sección de la armadura. Además, los iones cloruro actúan como un catalizador dentro de la picadura y aceleran la corrosión del hierro en la picadura anódicamente activa [17], (Figura 6).

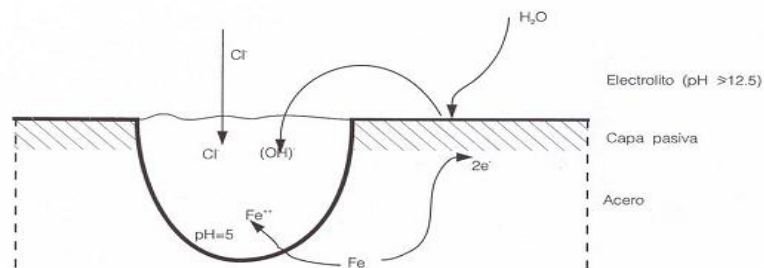


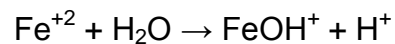
Figura 6. Corrosión por picaduras debido a los cloruros [16].

2.2 EL AMBIENTE MARINO: LA CORROSIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN POR LA ACCIÓN DE LOS CLORUROS Y POR ACCIÓN DE LOS CARBONATOS.

2.2.1 Acción de los cloruros

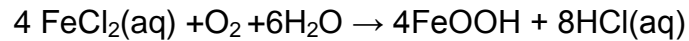
Los cloruros de la solución de los poros del hormigón pueden provocar roturas localizadas en puntos debilitados de la capa protectora del acero. El ión Cl^- penetra en la película de óxido, a través de los poros u otros defectos, con mayor facilidad que otros iones, como por ejemplo el SO_4^{2-} , o 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 [20].

Así pues, el ataque por cloruros comienza con la picadura en los puntos débiles de la interfase acero-hormigón. Un punto débil se puede generar 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 crea diferencias de potencial que atraen cloruros. Al eliminar 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 [10]:



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. La presencia de iones cloruro además aumenta la solubilidad de la capa pasiva, lo que acelera su disolución [10].

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 pobre en oxígeno al hormigón rico en oxígeno. Los complejos de cloro no son estables en presencia de oxígeno, según se describe en la siguiente ecuación [10]:



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 [10,19]. Esta característica es lo que diferencia la corrosión localizada de la galvánica: la corrosión se acelera en la picadura o en la hendidura al producirse ésta. Incluso en algunos casos, el nivel de cloruros no es lo suficientemente elevado como para causar la corrosión por picaduras de la armadura, pero sí como para iniciar la corrosión por hendidura en la interfase entre la barra y hormigón; el mecanismo de corrosión se debe a la disolución, la acidificación local por la hidrólisis de los iones hierro y los procesos de acumulación de cloruros [19].

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 [9].

2.2.2 Procedencia de los cloruros

Entre las fuentes de cloruros en el hormigón fresco se encuentran los aditivos, algunos áridos y el cemento [9]. En la Instrucción EHE [21], se limita el contenido de iones cloruro para cada uno de los materiales componentes (en el agua, 1 g/l para hormigón pretensado y 3 g/l para hormigón armado; en los áridos, 0,03% del peso total de la muestra de árido para hormigón pretensado y 0,05% para hormigón armado), y además el contenido total de cloruros en el hormigón (0,2% del peso del cemento para el hormigón pretensado y 0,4% para el hormigón armado).

También los cloruros del ambiente pueden penetrar en el hormigón endurecido. Una gran parte de ellos permanecerán como cloruros libres en el agua de los poros, siendo por lo tanto muy agresivos. Las principales fuentes son las sales fundentes, el agua de mar y el ambiente marino en general. En algunos lugares puede ser un problema el agua subterránea salina y las sales llevadas por el aire [9].

Cuando los cloruros están presentes en la fabricación del hormigón, algunos se combinarán químicamente con la pasta de cemento, sobre todo con los aluminatos. Estos cloruros presentes en la mezcla inicial tienden a distribuirse uniformemente, por lo que no se crean pilas de concentración. Por el contrario, cuando los cloruros penetran desde el exterior, no se presentan contenidos uniformes de cloruros alrededor de las armaduras, debido a diferencias en la concentración de cloruros en la superficie del hormigón, diferencias locales de permeabilidad y variaciones en el espesor de recubrimiento, incluyendo la distancia entre la parrilla superior e inferior de la armadura. Todos estos factores promueven diferencias en los contenidos de oxígeno, humedad y cloruros en el entorno de las barras de la armadura. Por lo tanto, cuando los cloruros penetran desde el exterior, parte de la armadura está en contacto con un hormigón

contaminado por cloruros y otra parte lo está con un hormigón sin cloruros. Esta diferencia en la concentración de cloruros dentro del hormigón crea pilas macroscópicas de corrosión [15].

Incluso cuando se impide la penetración de más cloruros desde el exterior, puede continuar durante años el proceso de transporte de iones cloruro desde zonas de alta concentración a las de baja. El peligro de corrosión también puede ser modificado por la carbonatación del hormigón, que puede causar la descomposición de las sales hidratadas de cloruro, liberando más iones cloruro, sin cambiar el contenido total de cloruros del hormigón [9].

2.2.3 Contenido crítico de cloruros.

El contenido crítico de cloruros es la cantidad de cloruros que provoca la corrosión activa del acero. Hasta ahora no se ha encontrado un valor único de este contenido crítico, debido a que varía en función de las características del hormigón (pH de la solución de los poros, contenido de humedad, temperatura, tipo de catión que acompaña al cloruro, contenido de C3A y finura del cemento, adiciones, etc.) y del acero (composición, impurezas, desigualdades de la superficie, envejecimiento), (Figura 7). [22].

Todos estos parámetros influyen en la naturaleza de la capa pasiva, lo que determina el potencial eléctrico que presenta la armadura. Además, la naturaleza de la capa pasiva evoluciona con el tiempo, y por lo tanto también lo hace el potencial. Pourbaix confirmó que el acero situado en soluciones alcalinas que contengan iones cloruros puede sufrir corrosión localizada, por lo que para un pH y una concentración de cloruros determinada, se puede detectar un potencial (llamado potencial de picadura), por encima del cual el acero se corroe [23].

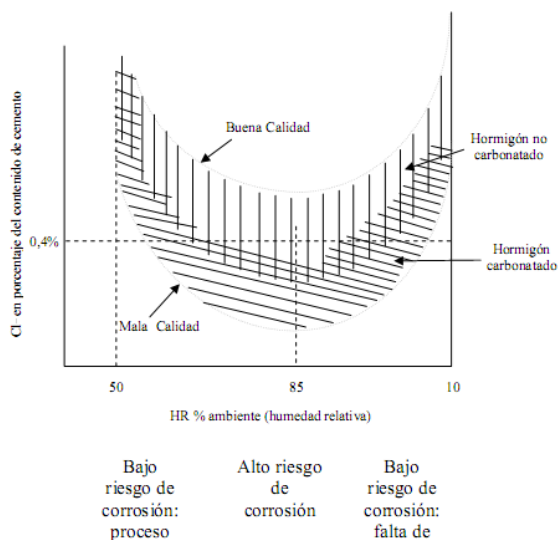


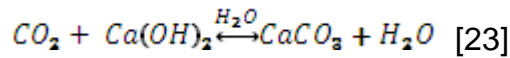
Figura 7. Variación del contenido crítico en cloruros según la humedad ambiente [16].

2.2.4 Acción de los carbonatos

La carbonatación del concreto puede afectar el pH del agua del poro. La carbonatación es debida a la reacción de los productos del cemento hidratado con el dióxido de carbono presente en la atmósfera. Como resultado de esta reacción, el pH de la solución del poro puede descender de >12.5 a ~ 8 unidades; bajo estas condiciones la barra de refuerzo pierde su estado pasivo, provisto por la alcalinidad del concreto que la rodea y la corrosión del acero se desarrolla.

El pH del concreto puede cambiar por el ingreso de diversas sustancias desde el medio ambiente. Estas sustancias son principalmente el CO_2 que se encuentra de manera natural en el aire y el SO_3 que se produce de la combustión de combustibles fósiles. De estos, el CO_2 en el aire es de mayor importancia, de ahí el nombre de carbonatación.

Inicialmente el CO_2 no es capaz de penetrar profundamente dentro del concreto, debido a que reacciona con el calibre del concreto superficial (Figura 8) de acuerdo con la siguiente reacción:



Dando como resultado un cambio en el pH:

pH = 12.5 - 13.5 a pH \cong 9

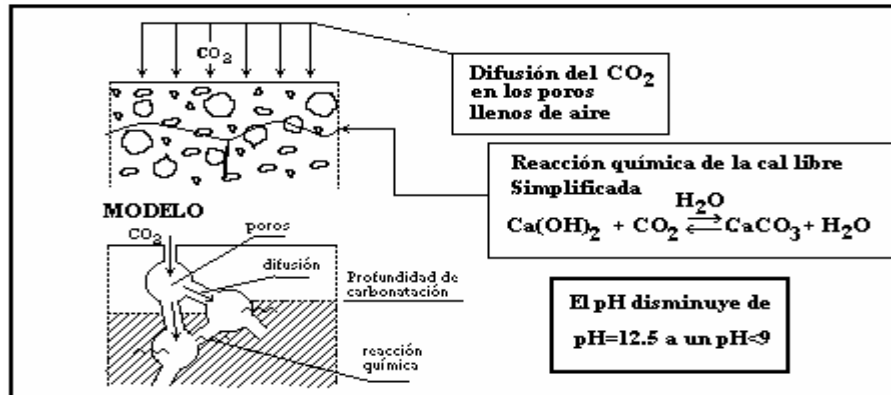


Figura 8. Proceso de carbonatación.

Aunque la porción de mezcla externa del concreto se carbonata rápidamente, el CO₂ continúa su ingreso a mayor profundidad y cuando el pH alrededor del acero de refuerzo es cercano a 9, la capa de óxido protector pierde su estabilidad termodinámica, (Figura 2) dando paso a la corrosión del acero.

A la profundidad que el CO₂ ha penetrado y por lo tanto que ha modificado el pH, generalmente se le llama "frente de carbonatación".

En la práctica es útil conocer a qué velocidad progresa el "frente de carbonatación" para estimar si ha alcanzado la interfase acero-concreto y poder aproximar el estado superficial que guarda la varilla metálica. La penetración del CO₂ está determinada por la forma de la estructura de los poros y por el volumen de ellos que está ocupando por la disolución poro del concreto, ya que la velocidad de difusión del CO₂ en agua es 10⁴ veces más lenta que la velocidad de difusión del 10² en el aire.

Si el poro está seco, como se muestra en la Figura 9a, el CO₂ difunde fácilmente, pero la carbonatación no puede ocurrir debido a la falta de agua. Este caso sólo se presenta en concreto que está sobre secado, como ocurre en climas muy secos.

Si los poros están llenos de agua (Figura 9b) hay apenas alguna carbonatación debido a la poca difusión del CO_2 en agua, que es el caso de estructuras sumergidas.

Si los poros están parcialmente llenos de agua (Figura 9c), la carbonatación puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto están secos.

Los parámetros que determinan la velocidad de carbonatación, son: la composición y cantidad del cemento, la compactación, condiciones de curado y condiciones ambientales de exposición del concreto [24-25]

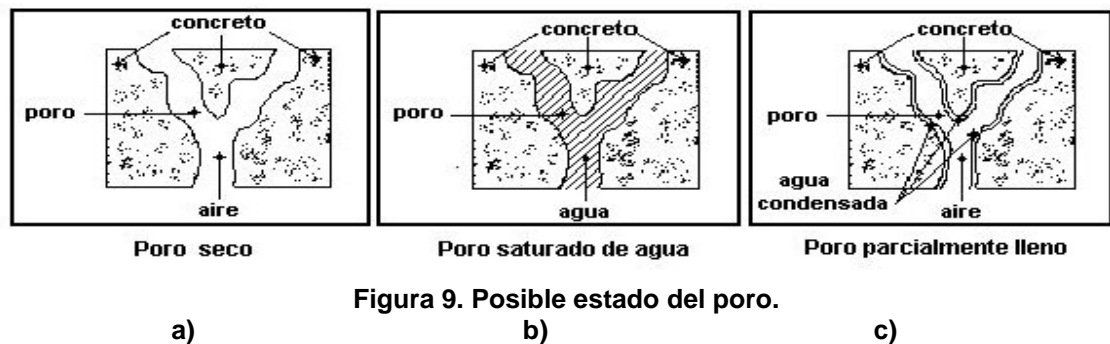


Figura 9. Posible estado del poro.

2.3 CRITERIOS PARA DETERMINAR EL ESTADO DE CORROSIÓN DE UN CONCRETO REFORZADO

2.3.1 Potencial de media pila. (ASTM C 876) [25]

Este método se refiere a la estimación del potencial eléctrico de media pila del acero de armar sin revestir tanto en hormigón de campo como en laboratorio, con el propósito de determinar la actividad corrosiva del acero de la armadura. Los resultados obtenidos al emplear este método no deben ser considerados como un medio de estimación de las propiedades estructurales del acero o del elemento de hormigón armado [9,27].

El método del potencial de media pila se emplea para detectar la carga negativa y así proporcionar una indicación de la actividad corrosiva. Si la barra se corroe, los electrones tenderán a fluir desde la barra a la media pila.

En la media pila, los electrones se consumirán en una reacción de reducción, transformando los iones cobre de la solución de sulfato de cobre en átomos de cobre depositados en la varilla [28].

No es posible determinar el valor absoluto del potencial y, por lo tanto, es necesario medir la diferencia de potencial entre la superficie del acero y un electrodo de referencia, que puede ser un electrodo estándar de hidrógeno (SHE), un electrodo de calomelanos (SCE; + 0,241 V SHE), un electrodo de cobre/sulfato de cobre (CSE; + 0,318 V SHE) o un electrodo de plata/cloruro de plata (SSCE; + 0,199 V SHE). El valor del potencial en un sistema que se está corroyendo se conoce como potencial de corrosión, potencial de circuito abierto o potencial libre [15,29].

El procedimiento para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto está contenido en la Norma ASTM C876-91, la cual establece criterios que relacionan al potencial de corrosión y su condición de corrosión como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Interpretación de resultados norma ASTM C-876-91.

Probabilidad de corrosión para E_{corr} según ASTM C876-91 (Calomel)	
Más positivo que -120mV	10% que se presente
Entre -120 y -270mV	zona incierta
Más negativo que -270mV	90% que se presente

Fuente: Los autores proyecto con base en la norma ASTM C876-91.

2.3.2 Resistencia a polarización lineal (LPR).

El potencial del acero por sí sólo no da una indicación definitiva sobre el estado de corrosión. Por ejemplo, una armadura pasivada con curvas de polarización de pendiente grande pero muy pequeña corriente de corrosión, puede presentar un potencial semejante al de una armadura activa con una velocidad de corrosión elevada, (Figura 10). Así, los estudios del comportamiento de la polarización de la armadura dan una información más real sobre el estado de corrosión. Una corriente pequeña inducida en una armadura pasiva supondrá una polarización relativamente alta, debido al cambio del potencial del acero, en comparación con la misma corriente al ser inducida en una armadura activa. Este principio es la base de los estudios de velocidad de corrosión por medio de la resistencia a polarización y por corriente galvánica [10].

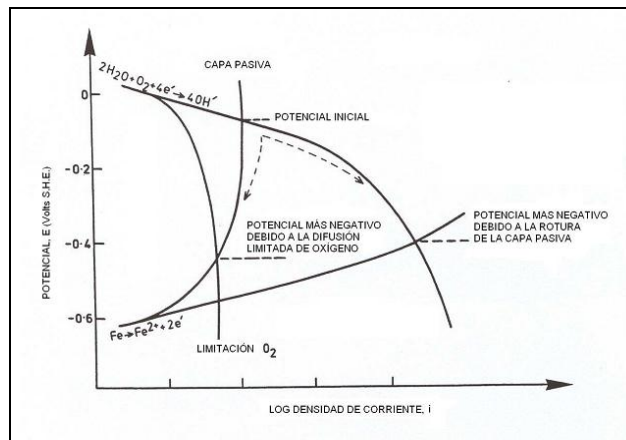


Figura 10. Curvas de polarización activa y pasiva para el acero de hormigón [10].

Densidades de corrosión superiores a $0,2 \mu A/cm^2$ normalmente indican corrosión activa. Para valores superiores, la clasificación es arbitraria. Rodríguez et propone la siguiente tabla: [11,27]:

Tabla 2. Criterio para determinar el riesgo de corrosión por medio de densidades de corriente.

Criterio para interpretar las densidades de corriente de corrosión	
Velocidad de corrosión	Clasificación
<0,1 a 0,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Pasivo
0,2 a 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Bajo a moderado
0,5 a 1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Moderado a alto
>1,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Alto

2.3.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

2.3.3.1 Gráfico de Nyquist

La espectroscopía de impedancia electroquímica típica en el gráfico de Nyquist (Z_i es la impedancia del hormigón por unidad de volumen) para un hormigón armado se puede dividir en tres rangos: el de alta frecuencia, el de baja frecuencia y el de intermedia (Figura 11). [19]

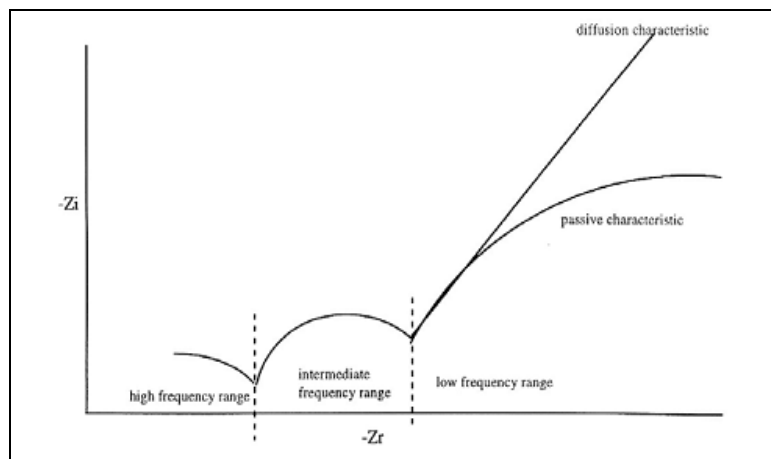


Figura 11. Gráfico de Nyquist de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) del acero en el hormigón [19].

La curva de alta frecuencia se asocia a la resistencia del hormigón y a la capacitancia distributiva de las paredes de los poros del hormigón.

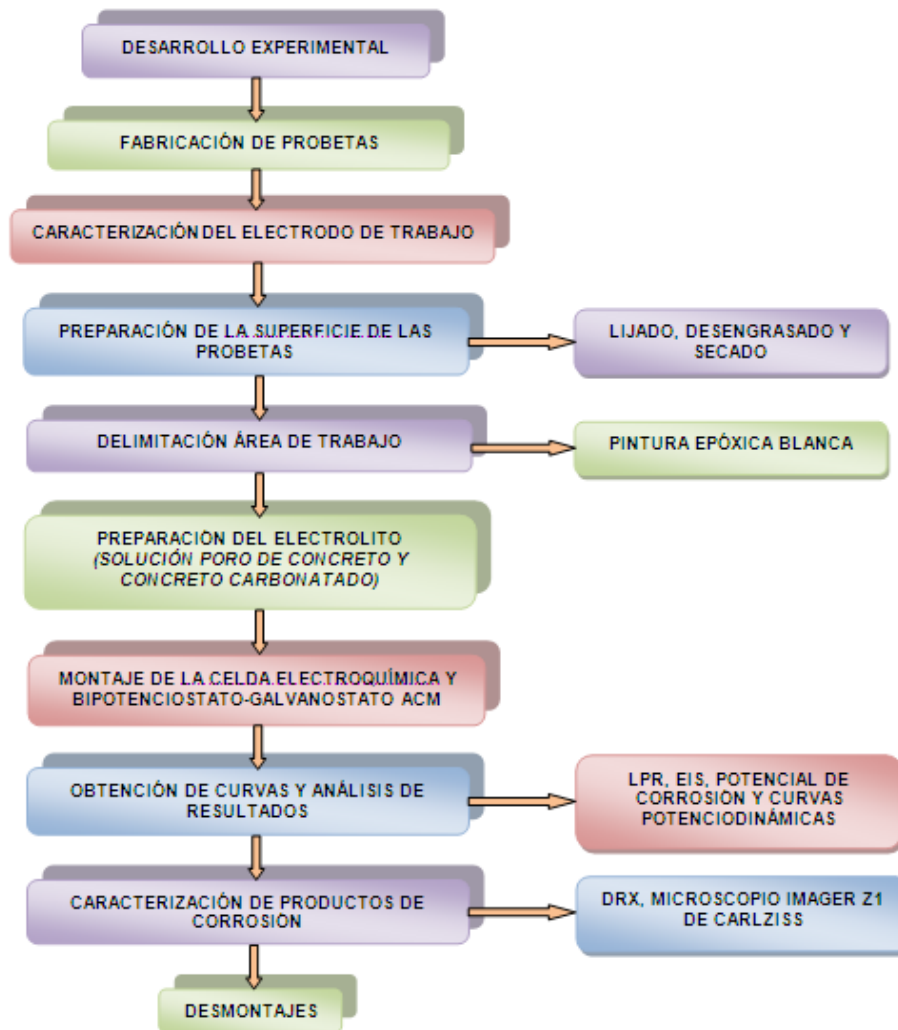
La curva (o curvas) de frecuencia intermedia se relaciona con los procesos que se producen en la capa superficial protectora del acero o en la capa de productos de corrosión de la barra [19].

En el rango de las bajas frecuencias, hay dos tipos de comportamiento: la difusión y la pasivación característica. Se determinó que si el acero se está corroyendo, en el gráfico aparece una recta con pendiente uno, que es la difusión característica; si en el gráfico se observa una curva capacitiva muy grande, el acero no está corroyéndose [19]. Esta es la principal razón por la que la espectroscopía de la impedancia se considera mejor que el dispositivo de medida de la impedancia a frecuencias fijas. En otras palabras, la ventaja de usar la espectroscopía de impedancia consiste en obtener un espectro de impedancias en un amplio rango de frecuencias, de modo que se pueda obtener con exactitud la impedancia a baja frecuencia [30].

3. METODOLOGÍA

Para la realización de este proyecto se trabajó con la secuencia mostrada en la figura 12, con el fin de determinar la velocidad de corrosión en probetas de acero de refuerzo en un sistema solución poro de concreto-NaCl y concreto carbonatado-NaCl.

Figura 12. Diagrama de flujo de la técnica de experimentación.



Fuente: Los autores.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta etapa del trabajo se recopiló la información y revisión bibliográfica necesaria para el desarrollo de este proyecto, Para este fin se recurrió a los diferentes medios, libros, revistas, artículos, páginas Web, normas, trabajos de grado, bases de datos, investigaciones y la interacción de información con el grupo de investigación en corrosión de la UIS (GIC).

3.2 FABRICACIÓN DE PROBETAS

Se fabricaron 18 probetas de acero de refuerzo proveniente de un torón. El área de exposición al medio se limitó por medio de la utilización de una resina epóxica, ver fotografía 1.

Fotografía 1. Probeta de acero al carbono.



Fuente: Los autores

Las dimensiones de la probeta fueron las siguientes:

- 0,28 cm de diámetro.
- 15 cm de altura.
- 1.76 cm² de área expuesta.

3.3 EQUIPOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

Se utilizaron los siguientes equipos, ver fotografía 2.

**Fotografía 2. (a) Bipotenciostato-galvanostato ACM GILLAC (b) pH-metro
(c) Balanza analítica (d) Plancha de calentamiento**

(a)



(b)



(c)



(d)



Fuente: Los autores

3.4 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE REALIZADO PARA LOS ENSAYOS

Pasos para realizar el montaje de los ensayos:

1. Preparación de los electrodos de trabajo (acero de refuerzo) y contraelectrodos.
2. Preparación del tubo Luggin.
3. Preparación de la solución poro de concreto y concreto carbonatado con y sin cloruros.
4. Montaje del electrodo de trabajo (acero de refuerzo), contraelectrodos (grafito) y electrodo de referencia (calomel) en la celda electroquímica, ver fotografía 3a.

5. Conexión de los cables del bipotenciostato (ACM) a los respectivos electrodos de trabajo, referencia y contra electrodos. Ver fotografía 3b.
6. Realización de pruebas electroquímicas.

Fotografía 3. Montaje de la celda (a) – Conexión del bipotenciostato (b)

(3a)



(3b)



Fuente: Los autores

3.5 VARIABLES DEL SISTEMA

Las variables utilizadas en el proyecto se describen en la tabla 3.

Tabla 3. Variables para el desarrollo del experimento.

<i>Solución</i>	<i>% de NaCl en peso</i>	<i>Tiempo (horas)</i>
<p><i>-Poro de concreto con cloruros</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.9 M NaOH + X % en peso de NaCl en agua destilada. pH = 13,9 	<p>10%</p> <p>5%</p> <p>3%</p>	1008
<p><i>-Poro de concreto altamente carbonatada con cloruros</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.3 M NaHCO₃ + 0.1 M Na₂ CO₃ + X % en peso de NaCl en agua destilada. pH= 9 	<p>1%</p> <p>0.5%</p> <p>0.1%</p>	144
<p><i>-Poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • 0.015 M NaHCO₃ + 0.005 M Na₂ CO₃ + X % en peso de NaCl en agua destilada. pH= 9 	<p>0.1%</p> <p>0.01%</p> <p>0.05%</p>	144

Fuente: Los autores

3.6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas de laboratorio tales como LPR, EIS, Potencial de Circuito Abierto y Curvas Potenciodinámicas, para evaluar el comportamiento a la corrosión del acero de refuerzo en soluciones similares a las que pueden existir en los poros de las estructuras de hormigón alcalino y carbonatado, y por otro lado determinar el efecto que causa la variación de la concentración de carbonatos y la presencia de iones cloruro los cuales se consideran como un contaminante salino frecuentemente presente en estructuras de hormigón.

Para la realización de las pruebas de laboratorio se preparó una solución simulada poro de concreto compuesta por NaOH y dos soluciones de concreto carbonatado compuestas por NaHCO₃ y Na₂CO₃, a diferentes composiciones. Las muestras de acero de refuerzo fueron expuestas a la solución poro de concreto, hasta formarse una capa protectora en su superficie, para luego sumergirlas en las soluciones a diferentes porcentajes del ión cloruro y así determinar la concentración crítica a la cual se presenta el fenómeno de corrosión.

El procedimiento realizado antes de las pruebas electroquímicas siguió la norma ASTM G1-90:

- Pulido de las probetas de acero de refuerzo con papel carburo de silicio 400 y 600.
- Desengrasado con agua y etanol.
- Secado con aire caliente.
- Limitación del área de exposición por medio de la utilización de un epoxi.

Los ensayos electroquímicos se realizaron teniendo presente la norma ASTM G59-91

- Se realizó el montaje de la celda electroquímica.
- Se hicieron los ensayos de Potencial de Corrosión, LPR, Curvas Potenciodinámicas y EIS.
- Elaboración y análisis de curvas.
- Desmontaje

3.7 PRUEBAS REALIZADAS

3.7.1 ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

Las pruebas electroquímicas se realizaron en el Bipotenciostato-galvanostato ACM GILLAC. El tiempo total de exposición fue de 60 días, dentro de los cuales se realizaban las pruebas electroquímicas de forma periódica.

3.7.1.1 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 Calomel en compartimiento separado (capilar de Luggin) y se utilizó electrodos auxiliares de grafito (dos) con el fin de garantizar una distribución uniforme de corriente sobre el electrodo de trabajo. Se emplearon tres soluciones diferentes como electrolito conductor con distintas concentraciones de NaCl.

3.7.1.2 Medidas de Potencial en Circuito Abierto.

Las medidas de potencial en circuito abierto se interpretaron siguiendo la norma ASTM C 876-91 "Standard 35 Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete". Para la toma de potenciales, se dejó que el sistema se estabilizara.

3.7.1.3 Medidas de Resistencia a la Polarización Lineal.

Las medidas de resistencia a la polarización lineal fueron obtenidas siguiendo la norma ASTM G59 "Standard Practice for Potenciodynamics Polarization Resistance Measurements". Se utilizó una velocidad de barrido de 10 mV/min, 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.

3.7.1.4 Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia desde 30000 Hz hasta 0.01Hz, imponiendo una señal sinusoidal AC de 20 mV y 70 lecturas por cada prueba.

3.7.1.5 Curvas de Polarización Potenciodinámicas.

Las curvas de Polarización Potenciodinámicas fueron obtenidas polarizando desde -100 mV hasta +1000 mV con respecto al potencial libre de corrosión (E_{corr}) y a una velocidad de barrido de 60 mV/min.

4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

La composición química del torón se expone en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero de refuerzo.

<i>ELEMENTO</i>	<i>COMPOSICION (%) GRADO A 250. (espectrometría de fluorescencia de rayos x)</i>
MANGANESO	0,835±0,013
FOSFORO	0,016±0,006
AZUFRE	0,024±0,004
HIERRO	98,658±0,122
SILICIO	0,443±0,016
ALUMINIO	0,023±0,017

Fuente: Técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Este análisis indica que el material del electrodo corresponde a un acero al carbono. Este material es utilizado en la fabricación de estructuras de concreto reforzado.

4.2 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.

El fenómeno corrosivo puede estudiarse desde dos puntos de vista, el cinético y el termodinámico. En el primer caso se cuenta con información acerca de la velocidad de corrosión y de esta forma se podrán establecer criterios de durabilidad. En el segundo, los conceptos termodinámicos indican bajo cuales condiciones existe la probabilidad de que pueda presentarse corrosión, sin tomar

en cuenta con que velocidad ocurre el proceso electroquímico.

Los datos obtenidos de E_{corr} e I_{corr} que se utilizaron para realizar las siguientes graficas se encuentran en el anexo A

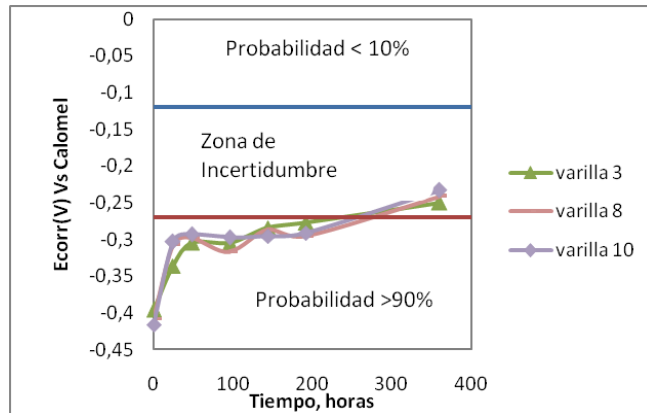
4.2.1 Mediciones de Resistencia a la Polarización y Potencial de Corrosión

4.2.1.1 En solución poro de concreto sin cloruros (Pasivación).

Los resultados obtenidos en esta etapa se refieren a las medidas del potencial de corrosión y velocidades de corrosión del acero de refuerzo por medio de las técnicas resistencia a la polarización lineal, y potencial de circuito abierto. El potencial de circuito abierto se realizó basándose en el criterio de la norma ASTM C876-91 para el ensayo, tabla 1 y el criterio para interpretar las densidades de corriente se presenta en la tabla 2.

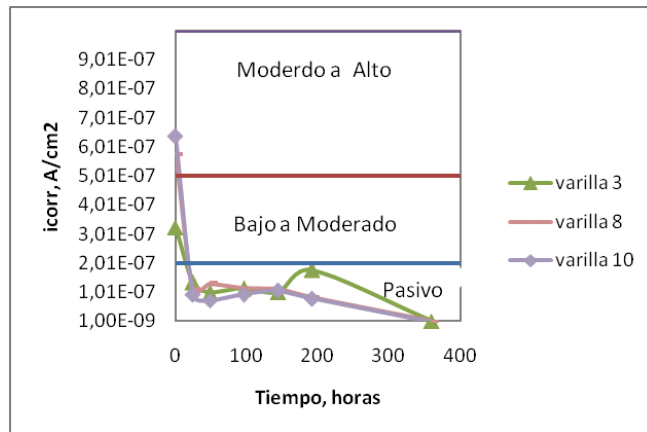
La figura 13 y figura 14 muestran los cambios del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), para el acero de refuerzo durante dos semanas de exposición en esta solución. En la figura 13 se observa que para las primeras 48 horas los potenciales alcanzan valores más negativos, pasadas 144 horas el acero de refuerzo estabiliza su potencial de corrosión en un potencial de -250mV, según el criterio de la norma ASTM C876-91, existe una probabilidad de corrosión incierta; estos valores de potencial de corrosión se complementaron con valores de i_{corr} que demostró un comportamiento pasivo del acero de refuerzo transcurrido 144 horas, (Figura 14); este comportamiento es muy similar a otros trabajos de investigación [26], [31].

Figura 13. Potencial de corrosión en solución poro de concreto sin cloruros.



Fuente: Los autores

Figura 14. Densidad de corriente en solución poro de concreto sin cloruros por LPR.



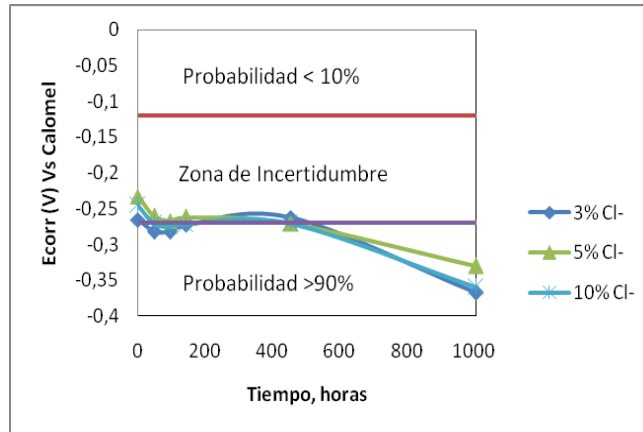
Fuente: Los autores

4.2.1.2 En solución poro de concreto con cloruros

La figura 15 y figura 16 muestran los cambios del potencial de corrosión (E_{corr}) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), para el acero de refuerzo durante 6 semanas de exposición en solución poro de concreto con la adición de diferentes concentraciones del ión cloruro. En la figura 15 se observa que después de 144 horas el E_{corr} disminuyó y alcanzó un valor estable aproximado a $-0,270V$, que corresponde a la región activa. Correspondientemente, el E_{corr} disminuyó durante la exposición, logrando valores más negativos que $-0,270V$. Del mismo modo i_{corr}

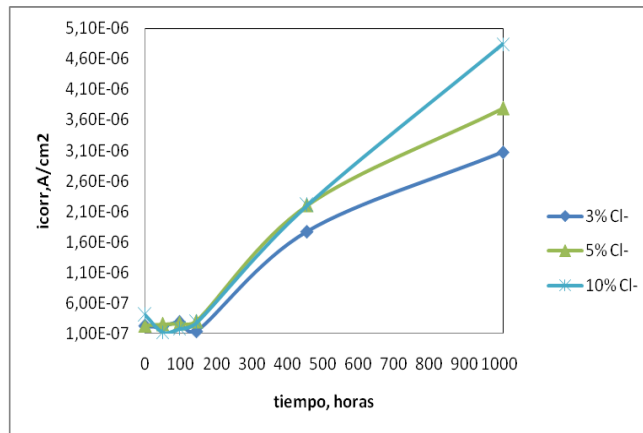
aumentó con el tiempo y, después de cerca de 100 horas, se obtuvo una densidad de corriente de corrosión superior a 10^{-6} A/cm² (Figura 16).

Figura 15. Potencial de corrosión en solución poro de concreto con cloruros.



Fuente: Los autores

Figura 16. Densidad de corriente en solución poro de concreto con cloruros por LPR.



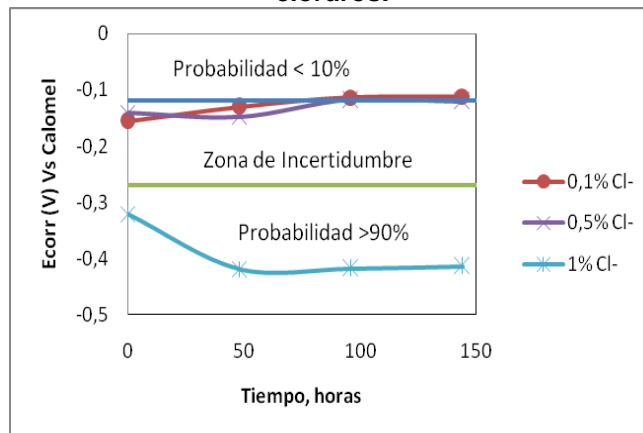
Fuente: Los autores

4.2.1.3 En solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros

Los cambios en E_{corr} e i_{corr} encontradas en el acero de refuerzo en soluciones que contiene altos niveles de carbonatos y bicarbonatos son similares a los detectados en soluciones más alcalinas (Figura 17 y Figura 18). El E_{corr} mostró pocas variaciones a lo largo del experimento, valores que están entre 0,05 y 0,09V (Figura 17). La adición de iones cloruro produce un notable aumento en la

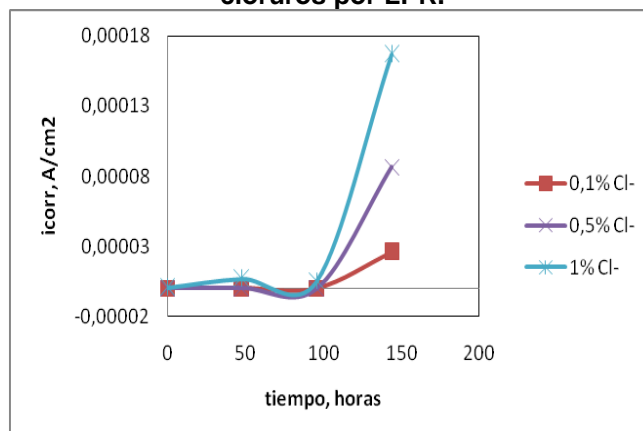
velocidad instantánea de corrosión y un cambio de E_{corr} hacia valores más negativos. Como se muestra en la figura 18, en la presencia de 0,1 y 0,5% de Cl^- la velocidad de corrosión fue del orden de 10^{-5} A/cm^2 mientras que el E_{corr} alcanzó un valor estable de -0,12V. Para la concentración de cloruro del 1%, el acero de refuerzo mostró un comportamiento más corrosivo debido a la ruptura instantánea de la capa pasiva dando como resultados valores de $i_{\text{corr}}=1,67 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ y $E_{\text{corr}} = -0,41 \text{ V}$.

Figura 17. Potencial de corrosión en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

Figura 18. Densidad de corriente en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros por LPR.

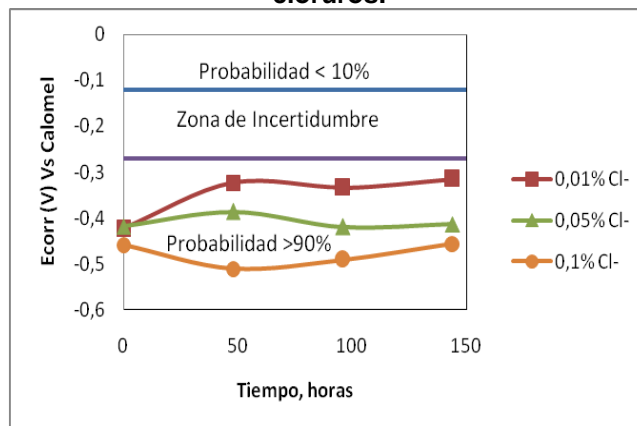


Fuente: Los autores

4.2.1.4 En solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros

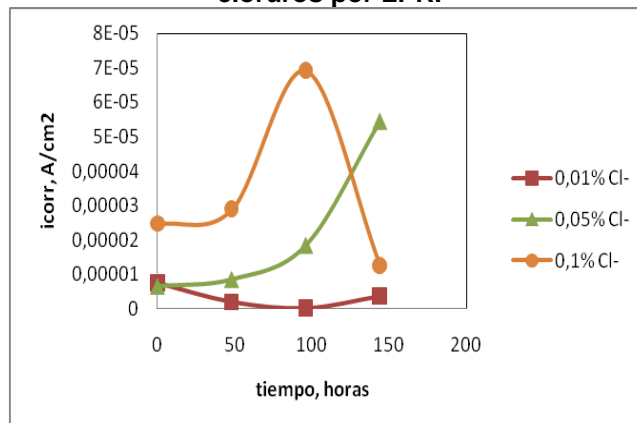
El comportamiento de la corrosión del acero de refuerzo en solución que contienen bajos niveles de carbonatos y bicarbonatos (Figura 19 y Figura 20) mostró una notable diferencia frente a las obtenidas en las otras soluciones probadas, las muestras presentan valores muy altos de la velocidad instantánea de corrosión, cerca de $5,4 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, y un valor más negativo de E_{corr} (aprox. -0,31V). La adición del ión agresivo no tuvo notable efecto sobre el valor i_{corr} y E_{corr} . El potencial de corrosión después de 140h de exposición alcanzo valores entre -0,31 y -0,47V.

Figura 19. Potencial de corrosión en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

Figura 20. Densidad de corriente en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros por LPR.



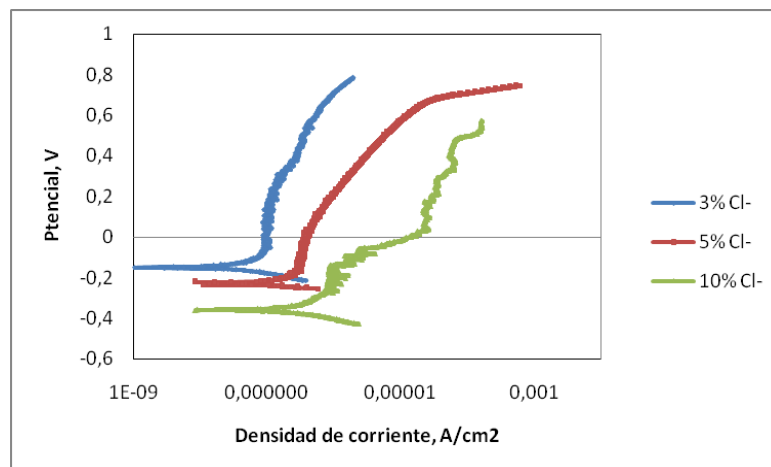
Fuente: Los autores

4.3 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE LOS CLORUROS EN LA CURVA POTENCIODINÁMICA ANÓDICA.

4.3.1 En solución poro de concreto con cloruros

La figura 21 muestra las curvas de polarización anódica obtenidas para acero de refuerzo en solución poro de concreto con la adición de diferentes concentraciones de iones cloruro. La presencia de concentraciones elevadas de cloruro produce que el potencial de circuito abierto se desplace hacia valores más negativos y las curvas de polarización anódica correspondientes muestran la existencia de una zona pasiva y de un valor crítico de potencial por encima del cual se produce un brusco aumento de la densidad de corriente asociado a la ruptura de la pasividad y a la iniciación de picado sobre la superficie metálica. El valor del potencial de picado es más negativo cuanto mayor es la concentración de cloruro en la solución.

Figura 21. Curvas de Polarización Potenciodinámicas del acero en solución poro de concreto con cloruros.

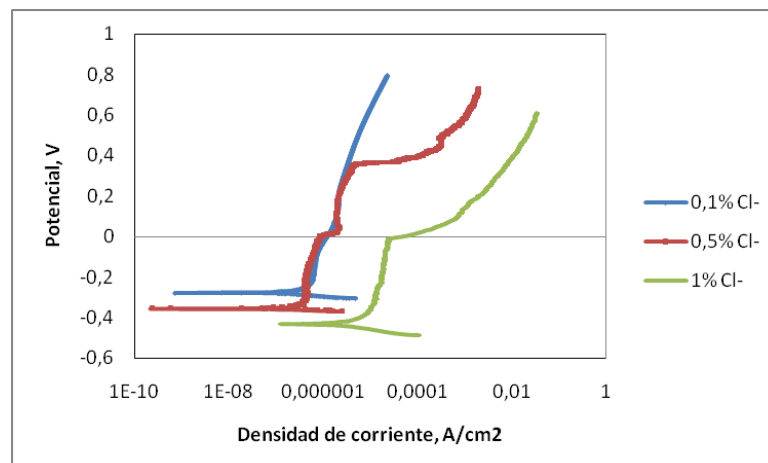


Fuente: Los autores

4.3.2 En solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros

El comportamiento anódico del acero de refuerzo en solución fuertemente carbonatada también es similar al observado en solución de 0,9M NaOH, con la existencia de una zona pasiva que se extiende hasta alcanzar un valor de potencial cercano a 0,4V (Figura 22). A potenciales más altos se produce un aumento de densidad de corriente originado en la iniciación de la reacción anódica de evolución de oxígeno. A diferencia de lo observado en la solución más alcalina, en este medio se encontró que el agregado de 0,5% de cloruro es suficiente para producir la aparición del fenómeno de picado y que se produce un cambio significativo del potencial de corrosión hacia valores más negativos. En particular, la curva de polarización correspondiente a la solución con 1% de Cl^- presenta un potencial de picado menor que las concentraciones de 0,1 y 0,5% Cl^- en el cual la densidad de corriente es del orden de 10^{-4}A/cm^2 . Por lo tanto, el potencial de picado aumenta cuando disminuye la concentración de cloruro.

Figura 22. Curvas de Polarización Potenciodinámicas del acero en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros.

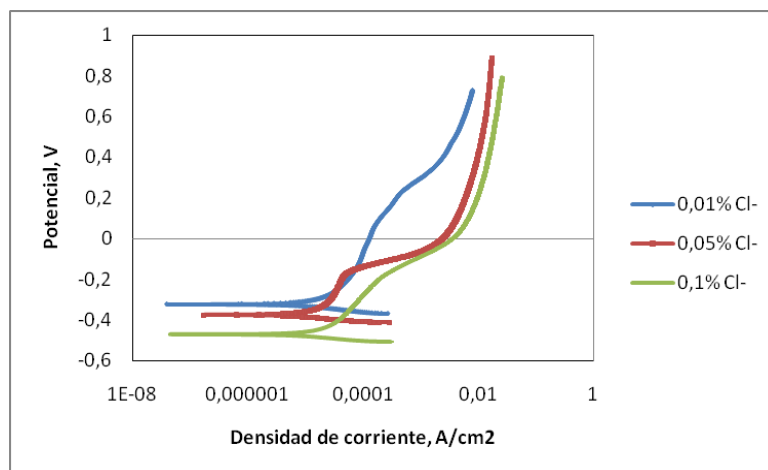


Fuente: Los autores

4.3.3 En solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros

Las curvas de polarización anódicas potenciodinámicas obtenidas para el acero de refuerzo en una solución similar a la que podría existir en los poros de un hormigón carbonatado (0,015 M NaHCO_3 + 0,005M Na_2CO_3), con la presencia de cloruros, revelan que en este medio el potencial de corrosión es más negativo que el medido en las otras soluciones ensayadas y el acero de refuerzo no se encuentra en estado pasivo (Figura 23). La densidad de corriente aumenta cuando se aumenta el potencial a partir del potencial de corrosión, alcanzando rápidamente valores del orden de 10^{-4} A/cm². A potenciales más positivos se establece una corriente límite asociada a la formación de una película gruesa de productos de corrosión sobre la superficie del material.

Figura 23. Curvas de Polarización Potenciodinámicas del acero en solución poro de concreto débilmente carbonatadas con cloruros.



Fuente: Los autores

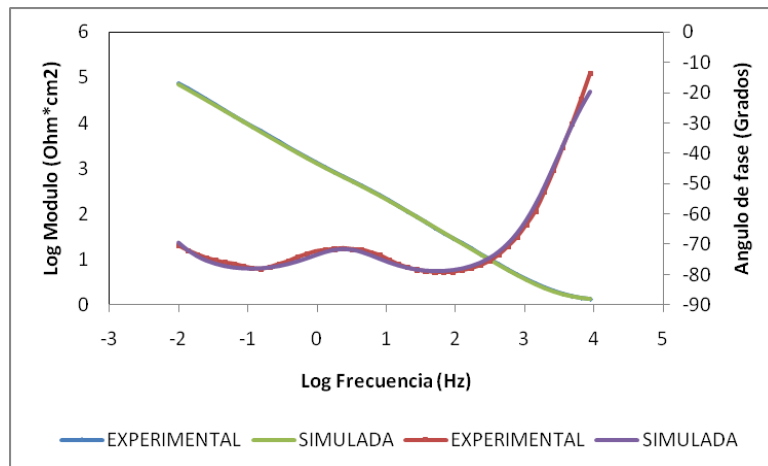
4.4 DIAGRAMAS DE EIS EXPERIMENTALES, SIMULADOS Y CIRCUITOS EQUIVALENTES

En las Figuras 24 a 30 se muestra los espectros de Bode superpuestos con las gráficas simuladas en el software Zview para el análisis de frecuencias e impedancias, así como sus respectivos circuitos equivalentes.

4.4.1 En solución poro de concreto sin cloruros (Pasivación)

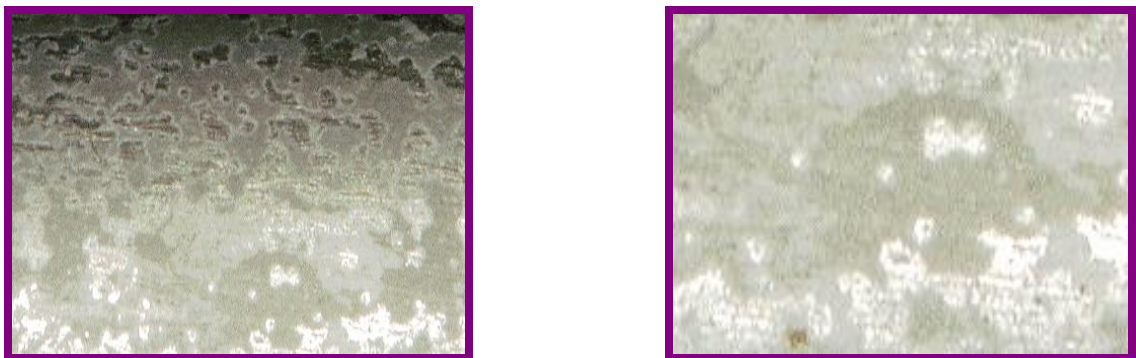
El diagrama de bode de la figura 24 para el acero en estado pasivo, presenta una constante de tiempo a un ángulo de fase de -80° lo que sugiere la presencia de una película de óxido conductora estable, no porosa, no soluble, que mantiene el acero protegido contra el picado, como se muestra en la fotografía 4. A más bajas frecuencias la curva desciende a un valor de ángulo de fase de -70° , pero aun así, a este valor de ángulo, el acero de refuerzo se encuentra en estado de corrosión despreciable. [32]

Figura 24. Diagrama de Bode experimental y simulado en estado pasivo.



Fuente: Los autores

Fotografía 4. Producto de corrosión en solución poro de concreto sin cloruros 200X.

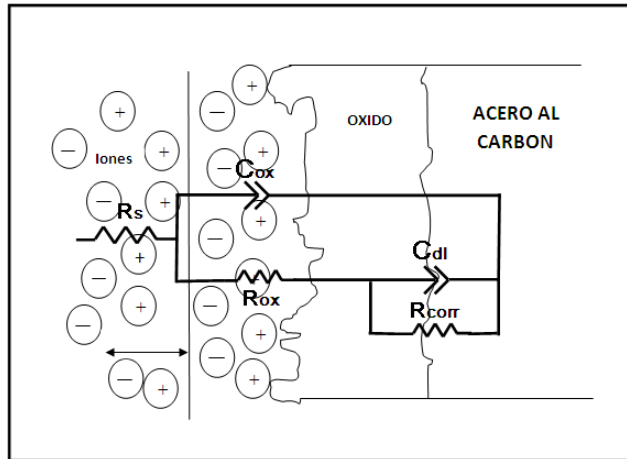


Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

4.4.2 En solución poro de concreto con cloruros

El circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento corrosivo del acero de refuerzo en solución poro de concreto con cloruros se presenta en la figura 25. En el modelo R_s es la resistencia a la solución, C_{ox} es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase óxido-solución dividida en 2 componentes: el C_{oxT} que esta asociado a la transferencia de carga y el C_{oxP} relacionado con la fase; R_{ox} es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal dividida también en dos componentes: C_{dlT} asociada a la transferencia de carga y C_{dlP} relacionada con la fase; R_{corr} es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase. Los datos obtenidos para cada capacitancia y resistencia se presentan en la tabla 5.

Figura 25. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo en solución poro de concreto con cloruros.



Fuente: Los autores

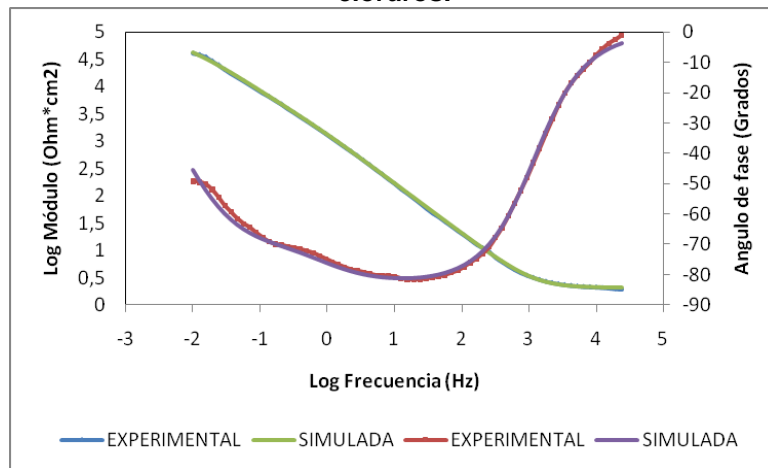
Tabla 5. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente en solución poro de concreto con 3% de cloruro.

R_s ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	C_{ox} (F)		R_{ox} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)	C_{dl} (F)		R_{corr} ($\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$)
	C_{oxT}	C_{oxP}		C_{dlT}	C_{dlP}	
2,041	0,0001313	0,92043	7545	6,25E-5	0,70601	7808

Fuente: Los autores

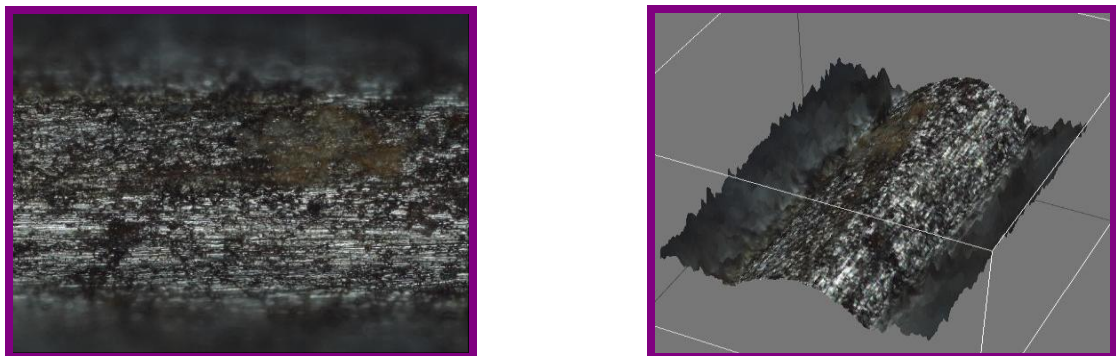
El diagrama de bode de la figura 26 para el acero de refuerzo en la solución poro de concreto con el 3% de cloruros presenta dos constantes de tiempo. La primera se observa a frecuencias intermedias a un ángulo de fase de -80 grados, lo que indica la presencia de una película de óxido estable, no porosa que protege al acero de la corrosión, pero no lo suficiente para evitar el picado, como se muestra en la fotografía 5. La segunda se observa a bajas frecuencias en la cual la curva desciende su ángulo de fase a -50 grados donde el acero se encuentra en estado de corrosión severa.

Figura 26. Diagrama de Bode experimental y simulado en solución poro de concreto con cloruros.



Fuente: Los autores

Fotografía 5. Productos de corrosión solución poro de concreto + 3%Cl- 50X

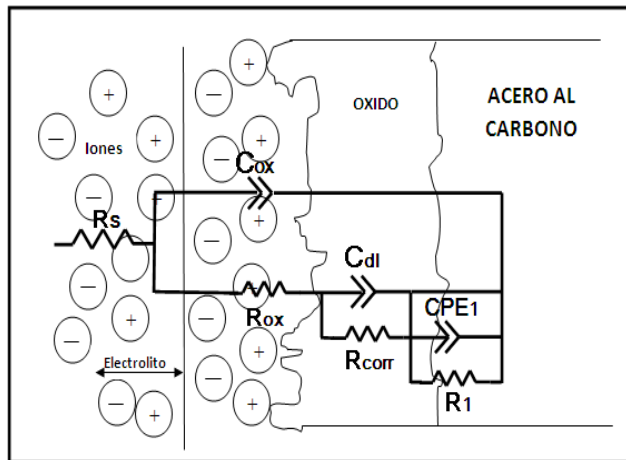


Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

4.4.3 En solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros

El circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento corrosivo del acero de refuerzo en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros se presenta en la figura 27. En el modelo R_s es la resistencia a la solución, C_{ox} es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase óxido-solución dividida en dos componentes: el C_{oxT} que esta asociado a la transferencia de carga y el C_{oxP} relacionado con la fase; R_{ox} es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal dividida también en dos componentes: C_{dlT} asociada a la transferencia de carga y C_{dlP} relacionada con la fase; R_{corr} es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase; CPE_1 es la capacitancia de la doble capa electroquímica relacionada con la adsorción de carbonatos en la interfase óxido-metal dividida también en dos componentes: CPE_1T asociada a la transferencia de carga y CPE_1P relacionada con la fase; R_1 es la resistencia a la transferencia de carga asociada también a la adsorción de carbonatos en dicha interfase. Los datos obtenidos para cada capacitancia y resistencia se presentan en la tabla 6.

Figura 27. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

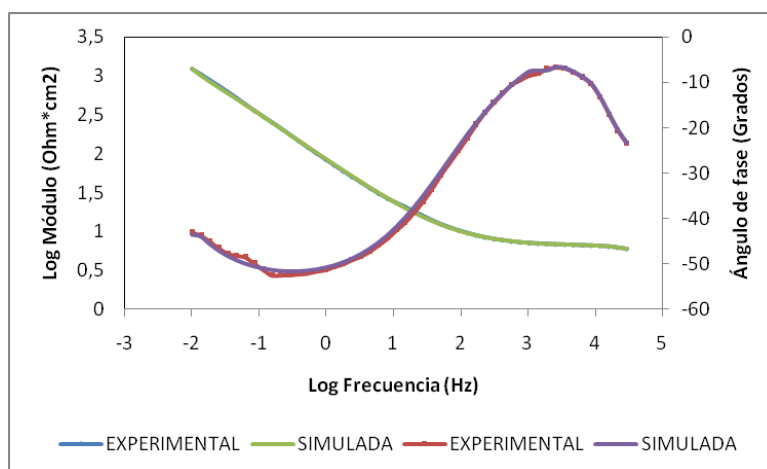
Tabla 6. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente en solución poro de concreto altamente carbonatada con 1% de cloruro.

R_s ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} (F)		R_{ox} ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	CdI (F)		R_{corr} ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 (F)		R_1 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)
3,008	C_{oxT}	C_{oxP}	4423	$CdIT$	$CdIP$	2288	CPE_{1T}	CPE_{1P}	3,32E5
	0,00393	0,613		7,0E-3	0,82		0,0046	0,695	

Fuente: Los autores

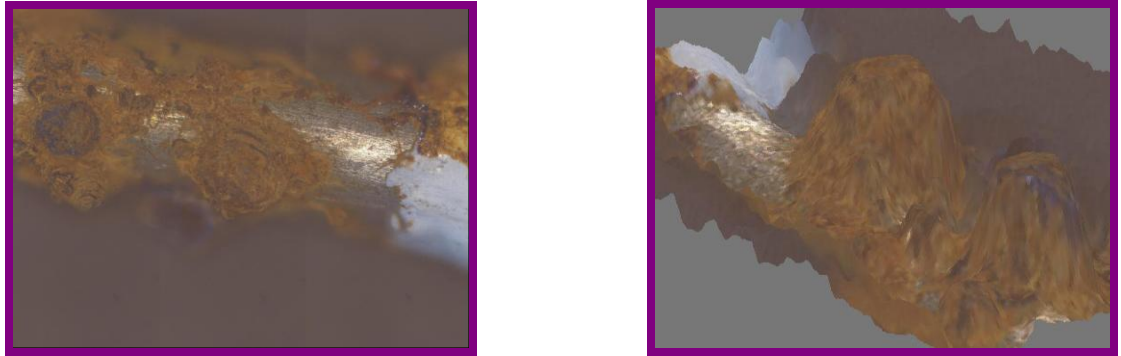
El diagrama de bode de la figura 28 para el acero de refuerzo en la solución poro de concreto altamente carbonatada con el 1% de cloruros, presenta tres constantes de tiempo, la primera se observa a frecuencias intermedias a un ángulo de fase de -51 grados, lo que indica la presencia de una película porosa, soluble y conductora, como se muestra en la fotografía 6, la segunda se observa a bajas frecuencias en la cual la curva desciende su ángulo a -48 grados, revelando que el acero de refuerzo se encuentra en estado activo y la tercera se observa a más bajas frecuencias donde el ángulo de fase llega a -43 grados, la cual está relacionada con la adsorción de carbonatos en la superficie del metal.

Figura 28. Diagrama de Bode experimental y simulado en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

Fotografía 6. Productos de corrosión en solución poro de concreto altamente carbonatada.
50X

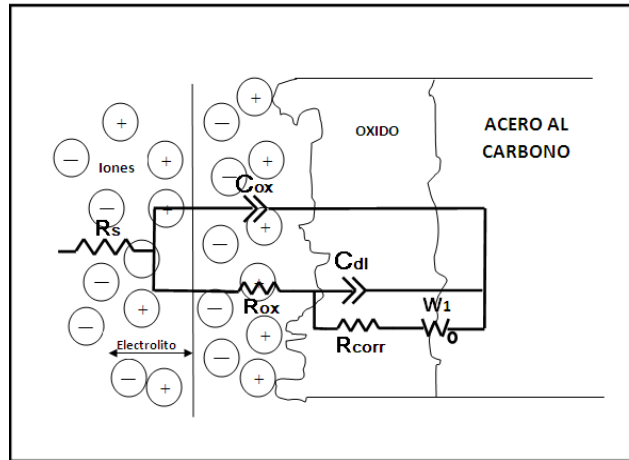


Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

4.4.4 En solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros

El circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento corrosivo del acero de refuerzo en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros se presenta en la figura 29. En el modelo, R_s es la resistencia a la solución, C_{ox} es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase óxido-solución dividida en dos componentes: el C_{oxT} que esta asociado a la transferencia de carga y el C_{oxP} relacionado con la fase; R_{ox} es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal dividida también en dos componentes C_{dlT} asociada a la transferencia de carga y C_{dlP} relacionada con la fase; R_{corr} es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase; W_1 es la impedancia de Warburg relacionada con la difusión de oxígeno a través de la capa de oxido en la superficie del material dividida en tres componentes: W_1T asociado a la transferencia de carga, W_1P relacionado a la fase y W_1R es la resistencia a la transferencia de carga asociada a la difusión de oxígeno en la interfase óxido-metal. Los datos obtenidos para cada capacitancia y resistencia se presentan en la tabla 7.

Figura 29. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

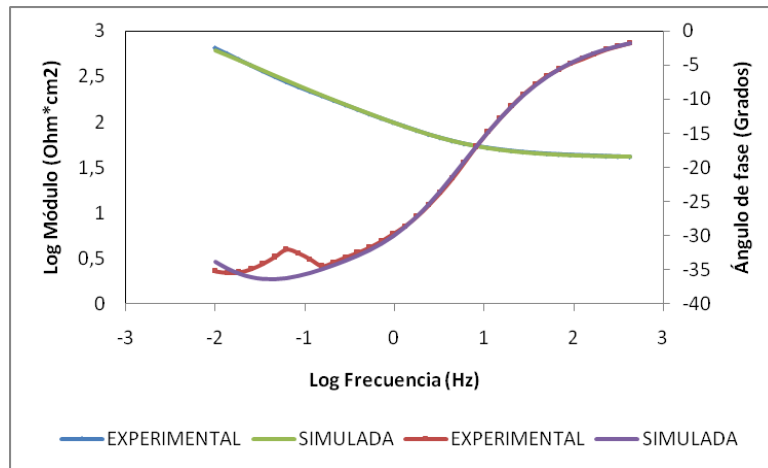
Tabla 7. Valores de resistencia y capacitancia para el circuito equivalente en solución poro de concreto débilmente carbonatada con 0,1% de cloruro.

R_s ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	C_{ox} (F)		R_{ox} ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} (F)		R_{corr} ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	W_1R	W_1T	W_1P
40,77	C_{oxT}	C_{oxP}	222,4	C_{dlT}	C_{dlP}	900,6	3242	2,63E-3	0,611
	0,00379	0,649		0,004	0,607				

Fuente: Los autores

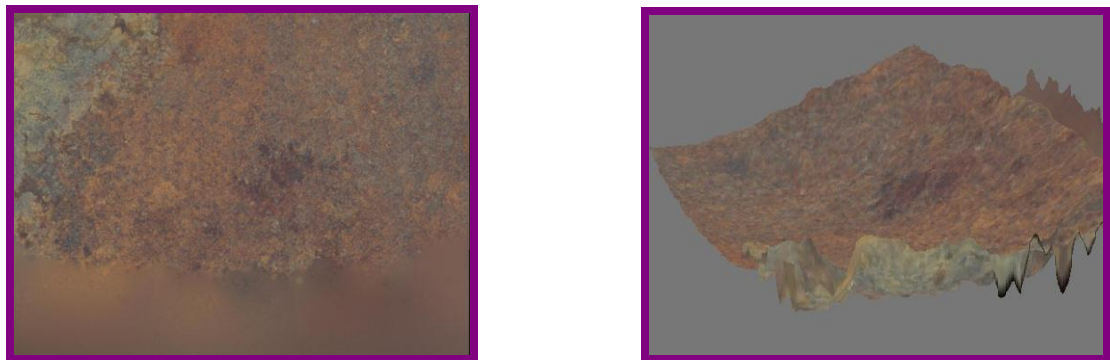
El diagrama de bode de la figura 30 para el acero de refuerzo en solución poro de concreto débilmente carbonatada con el 0,1% de cloruros presenta tres constantes de tiempo, la primera se observa a frecuencias intermedias a un ángulo de fase de -35 grados, lo que indica la presencia de una película de óxido porosa, conductora y soluble como se muestra en la fotografía 7, la segunda se observa a bajas frecuencias en la cual la curva desciende su ángulo a -31grados indicando que el acero presenta corrosión uniforme, la tercera se observa a mas bajas frecuencias donde el ángulo vuelve a adquirir un valor de -35 grados debido a que se presenta difusión de oxigeno a través de la película de oxido porosa.

Figura 30. Diagrama de Bode experimental y simulado en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

Fotografía 7. Productos de corrosión en solución poro de concreto débilmente carbonatada + 0,1%Cl⁻ 200X.



Fuente: Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss

Los diagramas de Nyquist correspondientes a los anteriores diagramas de Bode se presentan en el Anexo B.

4.5 CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X fue una herramienta importante para caracterizar de manera cualitativa los óxidos que se formaron sobre la superficie

del acero de refuerzo en las soluciones poro de concreto carbonatadas, dada su importancia en los procesos de corrosión.

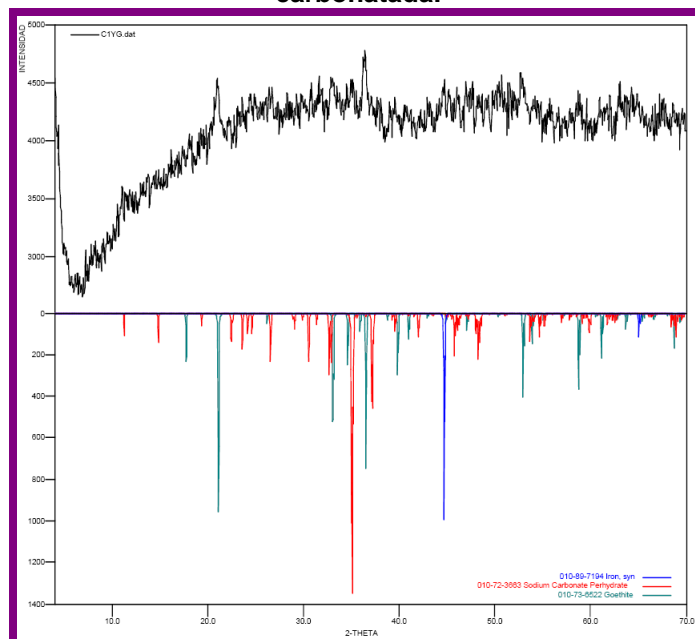
La tabla 8 muestra el análisis de DRX de los productos de corrosión formados en la solución poro de concreto altamente carbonatada con el 1% de cloruros, el cual mostró la presencia de goetita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), hierro (Fe) y carbonato de sodio perhidratado ($\text{Na}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O}_2)_{1.5}$), lo cual ratifica los resultados obtenidos mediante el análisis de EIS.

Tabla 8. Resultados de la cualificación de los análisis de DRX para los productos de corrosión en la solución poro de concreto altamente carbonatada.

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Fe O (OH)	010-73-6522	Goethita
	$\text{Na}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O}_2)_{1.5}$	010-72-3663	Carbonato de Sodio perhidrato
	Fe	010-89-7194	Hierro

Fuente: Los autores

Figura 31. DRX de los productos de corrosión en solución poro de concreto altamente carbonatada.



Fuente: Los autores

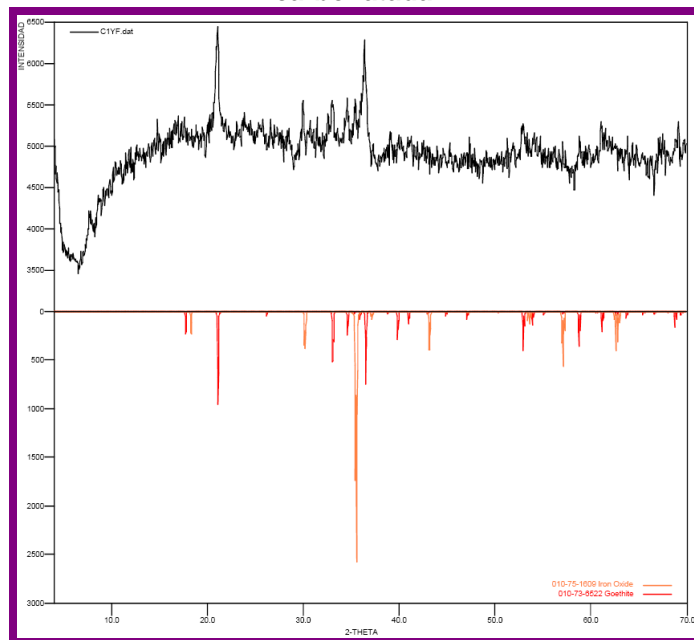
La tabla 9 muestra el análisis de DRX de los productos de corrosión formados en la solución poro de concreto débilmente carbonatada con el 0,1% de cloruros, el cual mostró la presencia de goetita ($\alpha\text{-FeO (OH)}$) y magnetita (Fe_3O_4), óxidos característicos de la corrosión en este medio.

Tabla 9. Resultados de la cualificación de los análisis de DRX para los productos de corrosión en la solución poro de concreto débilmente carbonatada.

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Fe O (OH)	010-73-6522	Goethita
	$\text{Fe}_3 \text{O}_4$	010-75-1609	Magnetita

Fuente: Los autores

Figura 32. DRX de los productos de corrosión en solución poro de concreto débilmente carbonatada.



Fuente: Los autores

5. CONCLUSIONES

La concentración crítica de cloruros para la iniciación de picadura en solución poro de concreto fue de 3% en peso de NaCl, para la solución poro altamente carbonatada fue de 0,5% en peso de NaCl y para la solución poro débilmente carbonatada no se produjo picaduras en la superficie metálica, aunque se presentó corrosión uniforme de manera espontánea.

La técnica LPR permitió establecer el estado activo del acero de refuerzo y determinar la velocidad de corrosión para cada una de las soluciones simuladas. La mayor velocidad de corrosión se presentó en la solución poro de concreto débilmente carbonatada la cual mostró una i_{corr} del orden de 10^{-5} A/cm², mientras que las soluciones poro de concreto y poro de concreto altamente carbonatada manifestó valores de i_{corr} del orden de 10^{-7} A/cm², hasta alcanzar valores de 10^{-6} y 10^{-4} A/cm² respectivamente.

En las soluciones con mayor concentración de carbonatos se produjo picaduras en la superficie del material, mientras que en la solución menos concentrada se presentó corrosión generalizada y el material es más susceptible al ataque corrosivo.

El análisis por Perfilometría, los diagramas de Bode y circuitos equivalentes obtenidos del la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) permitieron establecer los procesos electroquímicos relacionados con la doble capa en la interfase óxido-metal para las diferentes soluciones presentándose una capa de óxido no porosa, estable y medianamente protectora en la solución poro de concreto con cloruros, mientras que para las soluciones carbonatadas la capa de óxido fue porosa, soluble y conductora.

6. RECOMENDACIONES

- Efectuar ensayos a tiempos más prolongados, con el fin de determinar posibles cambios cinéticos en el comportamiento del acero en la solución poro de concreto y concreto carbonatada.
- Validar los modelos de circuitos equivalentes en las soluciones simuladas, utilizando probetas de concreto reforzado en ambientes con cloruro.
- Realizar un análisis por SEM a las muestras de acero de refuerzo con el fin de estudiar la morfología de los productos de corrosión, composición de capas formadas y fases presentes para cada una de las soluciones simuladas.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1 Moreno del Valle, A. Perez López, T. Martínez Madrid, M. “El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado”.Publicación Técnica 2001, No. 182 Sanfandila.
2. Moron, O. De Rincon, O, García, C. Arrieta, Idelfonso y Bravo, José. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. “Development of a model to predict the durability of reinforced concrete structures in marine environment” Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.
3. NRCMA, El Concreto en la práctica. “¿Qué, Por qué y Cómo?” CIP 25 – Corrosión del acero en el concreto.
4. Moreno Eric, I. / Ingeniería 10-3 (2006) 5-12. Artículo de Investigación. “Determinación del pH de la solución de los poros de concreto después de un proceso acelerado de carbonatación”. 31 de agosto de 2006.
5. Mentha, P. K. y Monteiro, P. J. M. Concrete. Structure, “Properties and Materials” (113-178). Ed. Prentice Hall. (1986).
6. Galligo Estevez, J. M. (1998). Los procesos de corrosión de las armaduras. En CEDEX. Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid: Ed.
7. GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (1996). “Durabilidad de estructuras de hormigón”. Guía de diseño CEB, boletín GEHO nº 12. Madrid: Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.

8. RILEM. "Corrosion of steel in concrete". Report of the Technical Committee 60-CSC. : P. Schiessl.
9. BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION. (2000). Corrosion of steel in concrete. Digest 444 (parts 1 to 3). Londres: CRC.
10. Sandberg, P. (1998). "Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete". Report TVBM-1015. Lund, Suecia: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.
11. Fontana, M. G., Corrosion engineering, 3ra ed., Mc GrawHill, Nueva York, 1986, p. 556.
12. Mindess, S., y J.F. Young, Concrete, Prentice Hall, Nueva Jersey, 1981.
13. Diamond, S. (1981) "Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes," Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 383-394.
14. Ahmad, S. (2003). "Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review". Cement and Concrete Composites, Vol. 25, 459-471.
15. 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.
16. GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (1996). Durabilidad de estructuras de hormigón. Guía de diseño CEB, boletín GEHO nº 12. Madrid: Ed. Colegio deIngenieros de Caminos, Canales y Puertos.

17. Sagues, A.A., Pech Canull, M.A. y SHAHID AL-MANSUR, A.K.M. (2003). "Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete columns". *Corrosion Science*, Vol. 45, 7-32.
18. Andrade, C., Alonso, C., Sarriá, J. y Castellote, M. (1998). Conceptos básicos sobre corrosión de armaduras. En IETcc. "Durabilidad de estructuras de hormigón: vida útil, refuerzo y reparación". XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO 98. Madrid.
19. 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.
20. Uhlig, H.H. (1970). Corrosión y control de corrosión. Traducido por E. Aguilar. Bilbao: Ed. Urmo.
21. MINISTERIO DE FOMENTO (1998). Instrucción de Hormigón Estructural: EHE. Madrid: Ed. Centro de Publicaciones.
22. Glass, G.K., Reddy, B. y Buenfeld, N.R. (2000). "The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete". *Corrosion Science*, Vol. 42, 2013-2021.
23. Alonso, C., Castellote, M. y Andrade, C. (2002). "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements". *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 3469-3481.
- 24.. Kobayashi, K. And Uno, Y. "Influence of alkali on carbonation of concrete. Part I. Preliminary tests with mortar specimens". *Cement and Concrete Research*. Vol. 19, 1989, pp. 821-826.

25. Alonso, M., Andrade, C. and González, J. A. "Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". Cement and Concrete Research, V. 8, pp. 687-698, 1988.
26. ASTM. (2000). "Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. Standard C 876-91". En Annual book of ASTM Standards, Vol.04.02. Philadelphia: Ed. American Society for Testing and Materials.38.
27. BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION (1998). Corrosion of reinforcement in concrete: electrochemical monitoring. Digest 434. Londres: CRC.
28. ACI (2002). Nondestructive Test Methods. ACI 228.2R. En ACI Manual of Concrete Practice 2002 Part 2. Materials and General Properties of Concrete. Detroit: Ed. American Concrete Institute.
29. Elsenier, B. (2003). "Half-cell potential measurements – potential mapping on reinforced concrete structures". Materials and Structures, Vol. 36, Nº 261, August-September, 461-471.
30. Liu, Z. y Beadoin, J.J. (2003). "The permeability of cement systems to chloride ingress and related test methods". Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 22, Nº 1, June, 16-23.
31. Bamforth, P., "Predicting the risk of reinforcement corrosion in marine structures", Corrosion Prevention & Control, agosto de 1996, pp. 91-99.
32. Andrade, C. y Alonso,C. (2004) "Test methods for on-site corrosion rate measurements of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. RILEM TC 154-EMC Recommendations". Materials and Structures, Vol. 37, November, 623-643.

8. ANEXOS

Anexo A. Tablas de datos obtenidos durante los ensayos de Potencial y LPR

Tabla 10. Medidas del Potencial de circuito abierto (OCP). Pasivación

Potencial (V)			
Tiempo (horas)	varilla 3	varilla 8	varilla 10
0	-0,395434	-0,40757	-0,4158052
24	-0,3358464	-0,3075696	-0,3029379
48	-0,3047405	-0,2975423	-0,2932017
96	-0,3046316	-0,3166113	-0,297093
144	-0,2838472	-0,2868382	-0,2952993
192	-0,2768915	-0,2954992	-0,2909377
360	-0,2495732	-0,241541	-0,2332864

Fuente: Los autores

Tabla 11. Medidas de Densidad de corriente (LPR). Pasivación

Densidad de corriente (A/cm ²)			
Tiempo (horas)	varilla 3	varilla 8	varilla 10
0	3,23E-07	5,74E-07	6,37E-07
24	1,34E-07	1,10E-07	9,09E-08
48	9,96E-08	1,30E-07	7,25E-08
96	1,14E-07	1,15E-07	9,26E-08
144	1,01E-07	1,11E-07	1,05E-07
192	1,76E-07	8,19E-08	7,85E-08
360	1,30E-09	1,30E-09	8,66E-11

Fuente: Los autores

Tabla 12. Medidas del Potencial de circuito abierto (OCP)

Potencial (V)									
Tiempo (horas)	3% Cl ⁻	5% Cl ⁻	10% Cl ⁻	0.1% Cl ⁻	0.5% Cl ⁻	1% Cl ⁻	0.01% Cl ⁻	0.05% Cl ⁻	0.1% Cl ⁻
0	-0,265	-0,232	-0,245	-0,155	-0,141	-0,321	-0,423	-0,417	-0,458
48	-0,281	-0,260	-0,270	-0,129	-0,147	-0,418	-0,323	-0,386	-0,511
96	-0,281	-0,267	-0,274	-0,113	-0,118	-0,417	-0,333	-0,419	-0,490
144	-0,272	-0,262	-0,271	-0,111	-0,120	-0,413	-0,315	-0,414	-0,456
456	-0,262	-0,270	-0,270						
1008	-0,367	-0,330	-0,359						

Fuente: Los autores

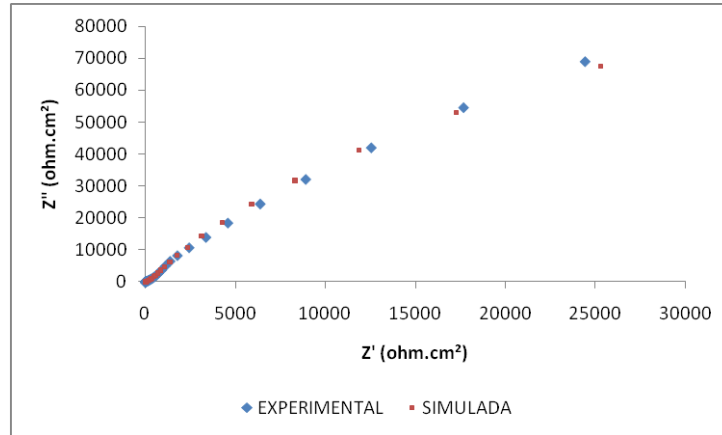
Tabla 13. Medidas de Densidad de corriente (LPR)

Densidad de corriente (A/cm ²)									
Tiempo (horas)	3% Cl ⁻	5% Cl ⁻	10% Cl ⁻	0.1% Cl ⁻	0.5% Cl ⁻	1% Cl ⁻	0.01% Cl ⁻	0.05% Cl ⁻	0.1% Cl ⁻
0	2,24E-07	2,27E-07	4,00E-07	6,50E-16	2,60E-09	5,90E-07	7,43E-06	6,54E-06	2,46E-05
48	2,17E-07	2,49E-07	1,23E-07	1,10E-07	1,30E-09	6,80E-06	1,89E-06	8,54E-06	2,89E-05
96	2,82E-07	2,68E-07	1,76E-07	1,30E-10	5,20E-10	5,58E-06	6,19E-08	1,85E-05	6,92E-05
144	1,36E-07	3,02E-07	2,85E-07	2,60E-05	8,66E-05	1,67E-04	3,58E-06	5,46E-05	1,24E-05
456	1,77E-06	2,20E-06	2,20E-06						
1008	3,07E-06	3,79E-06	4,84E-06						

Fuente: Los autores

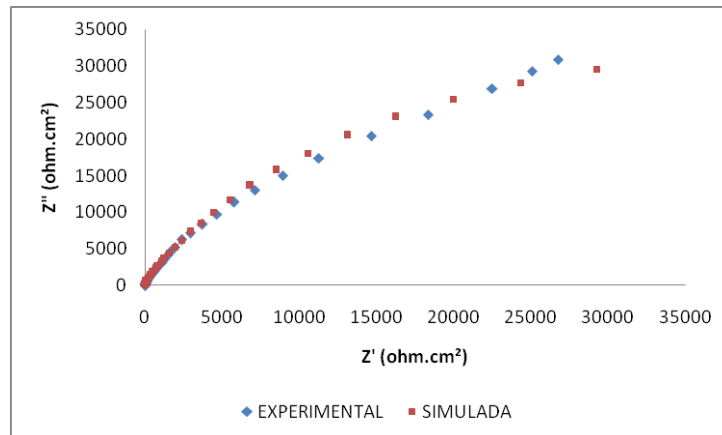
Anexo B. Diagramas de Nyquist experimentales y simulados

Figura 33. Diagrama de Nyquist experimental y simulación en estado pasivo.



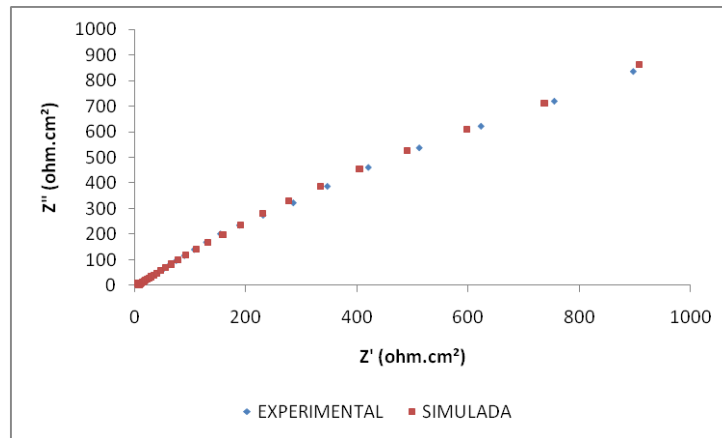
Fuente: Los autores

Figura 34. Diagrama de Nyquist experimental y simulado en solución poro de concreto con cloruros.



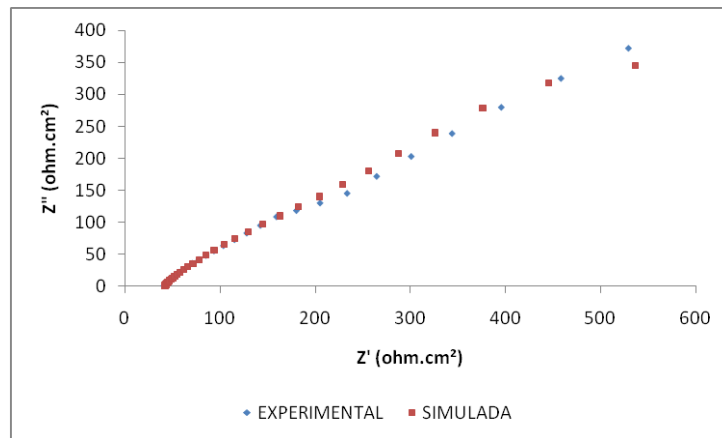
Fuente: Los autores

Figura 35. Diagrama de Nyquist experimental y simulado en solución poro de concreto altamente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores

Figura 36. Diagrama de Nyquist experimental y simulado en solución poro de concreto débilmente carbonatada con cloruros.



Fuente: Los autores