

**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA ACERO-CONCRETO BAJO
INMERSIÓN PARCIAL AIREADA**

CARLOS ALBERTO HERRERA CUADROS



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN
BUCARAMANGA
2004**

**APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA ACERO-CONCRETO BAJO
INMERSIÓN PARCIAL AIREADA**

CARLOS ALBERTO HERRERA CUADROS

Trabajo de grado para optar al título de Físico

Director

Dr. rer.nat JORGE HERNANDO PANQUEVA

Codirector

Físico LUIS FERNEY VESGA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA**

CORPORACIÓN PARA LA INVESTIGACIÓN DE LA CORROSIÓN

**BUCARAMANGA
2004**

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	20
INTRODUCCION	22
<u>1. CONCRETO ARMADO</u>	<u>24</u>
1.1. DESCRIPCIÓN DEL CONCRETO	25
1.1.1. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DESEMPEÑO DE UNA ESTRUCTURA DE CONCRETO	25
1.1.1.1. Diseño de mezcla	26
1.1.1.2. Calidad de los constituyentes	30
1.1.1.3. Fraguado o curado	31
1.1.1.4. Agresividad del medio ambiente	32
1.1.1.5. Diseño y construcción	33
1.1.2. EVALUACIÓN DEL CONCRETO	33
1.1.2.1. Resistividad eléctrica	33
1.1.2.2. Resistencia a la compresión	34
1.2. ACERO DE REFUERZO	35
1.2.1. PROCESO DE PRODUCCIÓN	36
1.2.2. EVALUACIÓN DEL ACERO DE REFUERZO	38
1.2.2.1. Propiedades químicas	38
1.2.2.2. Propiedades físicas	38
1.2.2.3. Propiedades mecánicas	38
1.2.2.4. Figuración y colocación	39
1.3. CORROSION EN CONCRET O ARMADO	39
<u>2. ASPECTROS ELECTROQUÍMICOS DEL PROCESO DE CORROSIÓN</u>	<u>46</u>
2.1. CELDA ELECTROQUÍMICA	46
2.2. TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	47
2.2.1. POTENCIAL DE ELECTRODO.	48
2.2.1.1. Energía libre de Gibbs y potencial de electrodo	49
2.2.1.2. Serie o fuerza electromotriz	49
2.2.2. DIAGRAMAS DE POURBAIX	52

2.2.3.	ELECTRODO DE REFERENCIA	54
2.3.	CINÉTICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA	57
2.3.1.	DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN	57
2.3.2.	POLARIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	58
3.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	63
3.1.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN CORRIENTE ALTERNA, ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	63
3.1.1.	CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE	67
3.1.1.1.	Elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente	67
3.2.	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN CORRIENTE DIRECTA	73
4.	DISEÑO Y DESARROLLO METODOLÓGICO	75
4.1.	DISEÑO Y ELABORACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS	76
4.1.1.	DISEÑO, ELABORACIÓN Y ADECUACIÓN DE ELECTRODOS	76
4.1.2.	DISEÑO Y ELABORACIÓN DE PROBETAS DE CONCRETO	79
4.1.2.1.	Descripción del concreto	80
4.1.2.2.	Diseño de mezcla	80
4.1.2.3.	Elaboración de las probetas de concreto	81
4.1.2.3.1.	Nomenclatura de las probetas de concreto	83
4.1.2.4.	Proceso de fraguado	84
4.1.2.5.	Caracterización de las probetas de concreto	85
4.1.2.5.1.	Resistencia a la compresión	85
4.1.2.5.2.	Resistividad	85
4.2.	GENERACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE CORROSIÓN	86
4.2.1.	SISTEMA DE INMERSIÓN PARCIAL AIREADA	87
4.2.2.	SEGUIMIENTO AL PROCESO DE CORROSIÓN DEL SISTEMA ACERO-CONCRETO	88
4.2.2.1.	Seguimiento cuantitativo	88
4.2.2.1.1.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS	89
4.2.2.1.2.	Perfil termodinámico del acero de refuerzo	90
4.2.2.1.3.	Resistencia a la Polarización Lineal, LPR	90
4.2.2.1.4.	Polarización Tafel	90
4.2.2.1.5.	Titulación de cloruros	91
4.2.2.2.	Seguimiento cualitativo	91
4.3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	93
5.	EVALUACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	94
5.1.	CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS DE CONCRETO	94
5.1.1.	RESISTIVIDAD	96
5.1.2.	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN	97
5.2.	TENDENCIA TERMODINÁMICA DEL SISTEMA ACERO-CONCRETO	97
5.2.1.	DISEÑO DE MEZCLA CON RELACIÓN A/C 0.44	104
5.2.2.	DISEÑO DE MEZCLA CON RELACIÓN A/C 0.60	112

5.2.3.	COMPARACIÓN ENTRE LAS MEZCLAS DE RELACIÓN A/C 0.44 Y 0.60	116
5.3.	ESPECTROS DE IMPEDANCIA OBTENIDOS A PARTIR DE LA TÉCNICA DE EIS	117
5.3.1.	DIAGRAMA DE BODE	118
5.3.1.1.	Pendiente capacitiva a bajas frecuencias	120
5.3.1.1.1.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.44	120
5.3.1.1.2.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.60	123
5.3.1.2.	Capacitancia a bajas frecuencias	124
5.3.1.2.1.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.44	125
5.3.1.2.2.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.60	126
5.3.1.3.	Resistividad del concreto	127
5.3.1.3.1.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.44	127
5.3.1.3.2.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.60	128
5.3.1.3.3.	Convalidación de los datos de resistividad a través del método Winner de cuatro pines	130
5.3.2.	DIAGRAMA DE NYQUIST	131
5.3.2.1.	Resistividad del concreto	133
5.3.2.2.	Resistividad del electrolito de poro, R_{ep}	133
5.3.2.3.	Resistencia de la capa pasiva, R_{ip}	134
5.3.2.3.1.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.44	134
5.3.2.3.2.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.60	136
5.3.2.4.	Resistencia de la capa de productos de corrosión, R_{io}	137
5.3.2.4.1.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.44	137
5.3.2.4.2.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.60	138
5.3.2.5.	Procesos de difusión de Warburg	138
5.3.2.5.1.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.44	138
5.3.2.5.2.	Diseño de mezcla con relación a/c 0.60	139
5.3.2.6.	Resistencia de la doble capa eléctrica	140
5.4.	CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE	140
5.4.1.	ACERO CON SUPERFICIE SIN CALAMINA	141
5.4.2.	ACERO DE SUPERFICIE CON CALAMINA	144
5.4.3.	ACERO CON SUPERFICIE PRECORROÍDA	149
5.4.4.	CORRELACIÓN DE LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE CON LOS PARÁMETROS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE	152
5.4.4.1.	Electrolito de poro	152
5.4.4.2.	Pasta sólida de concreto	153
5.4.4.3.	Capa pasiva y capa protectora	154
5.4.4.4.	Doble capa eléctrica	155
5.5.	RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN OBTENIDA MEDIANTE LA TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL	158
5.5.1.	ACERO CON SUPERFICIE SIN CALAMINA	158
5.5.2.	ACERO DE SUPERFICIE CON CALAMINA	159
5.5.3.	ACERO CON SUPERFICIE PRECORROÍDA	160
5.6.	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EMBEBIDO EN CONCRETO	160
6.	<u>CONCLUSIONES</u>	<u>164</u>
7.	<u>RECOMENDACIONES</u>	<u>166</u>

BIBLIOGRAFIA	167
ANEXOS	176

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Asentamientos recomendados para concretos de diferentes grados de manejabilidad.....	26
Tabla 2. Composición química típica del agua de mar	33
Tabla 3. Corrosividad del concreto según su resistividad	34
Tabla 4. Composición química del acero de refuerzo en la colada	38
Tabla 5. Superficies de acero de refuerzo empleadas como electrodos de trabajo	76
Tabla 6. Descripción de los materiales empleados en la elaboración del concreto.	80
Tabla 7. Niveles de corrosión del acero de refuerzo establecidos por valores de velocidad de corrosión.	163

LISTA DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1. Tamaños máximos de agregados según el tipo de construcción.....	27
Cuadro 2. Agua en kg/m ³ de concreto para los tamaños máximos de agregado indicados .	27
Cuadro 3. Valores máximos de las relaciones agua/cemento para diferentes tipos de estructuras y grados de exposición.....	29
Cuadro 4. Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto.....	30
Cuadro 5. Relación entre la resistencia a la compresión del concreto y la relación agua/cemento para concreto sin inclusión de aire.....	35
Cuadro 6. Umbral de cloruros para inicio de la corrosión.....	45
Cuadro 7. Umbral de cloruros para el inicio de la corrosión de acuerdo a la relación agua/cemento	45
Cuadro 8. Características de los electrodos empleados	77
Cuadro 9. Número de celdas electroquímicas y de electrodos.....	78
Cuadro 10. Parámetros de diseño de mezcla	81
Cuadro 11. Nomenclatura utilizada en las probetas de concreto	83
Cuadro 12. Resultados de caracterización de los materiales empleados para la elaboración del concreto	94
Cuadro 13. Valores de resistividad del concreto para las relaciones agua/cemento estudiadas	96
Cuadro 14. Resultados de resistencia a la compresión en morteros de relación a/c 0.44 y 0.60, en el transcurso del proceso de fraguado	97

Cuadro 15. Valor promedio de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito para cada tratamiento superficial por monitoreo, en mezclas de relación a/c = 0.44, junto con su error relativo	105
Cuadro 16. Valor promedio de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito para cada tratamiento superficial por monitoreo, en mezclas de relación a/c = 0.60, junto con su error relativo	113

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de un alto horno	37
Figura 2. Tipos de corrosión en acero de refuerzo	42
Figura 3 . Diagrama de formación de zonas anódicas y catódicas.....	48
Figura 4. Representación de la doble capa eléctrica a través de un capacitor eléctrico cargado	48
Figura 5. Potenciales estándar de reducción que conforman la serie electromotriz.	50
Figura 6. Celda electroquímica, constituida por un metal y el electrodo estándar de hidrogeno	51
Figura 7. Diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua.....	53
Figura 8. Esquema del electrodo de referencia estándar de hidrógeno	55
Figura 9. Electrodo de referencia de Plata /cloruro de plata, Ag/AgCl	56
Figura 10. Diagramas de Evans, donde se representa la densidad de corriente de intercambio.....	58
Figura 11. Reacción Anódica, controlada por la Polarización por Activación, donde se cumple la relación Tafel.....	59
Figura 12. Reacción Catódica, controlada por la suma de Polarización por Activación y Concentración. Cumplimiento y desviación de la conducta Tafel	61
Figura 13. Comportamiento de las curvas Tafel en polarización anódica y catódica.....	61
Figura 14. Descripción de la impedancia en coordenadas cartesiana y polar.....	65

Figura 15. Diagrama de Bode de un proceso de transferencia de carga.	66
Figura 16. Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga.	66
Figura 17. Esquema de impedancias que constituyen la teoría del electrodo poroso	69
Figura 18. Correlación del sistema experimental con los elementos del circuito equivalente	70
Figura 19. Esquema del medidor de impedancias.....	71
Figura 20. Esquema de desarrollo metodológico.....	75
Figura 21. Ilustración de la Celda Electroquímica.....	77
Figura 22. Disposición de electrodos previa incorporación en la mezcla de concreto	78
Figura 23. Arreglo de tres electrodos para obtener mayor precisión en medidas de impedancia. Esquema superior de una probeta de concreto.	79
Figura 24. Vista del molde para fabricación de probetas	82
Figura 25. Distribución de electrodos en probetas de concreto	83
Figura 26. Fraguado normalizado de las probetas de concreto	84
Figura 27. Probeta utilizada para determinar la resistividad del concreto	85
Figura 28. Medidor de resistividad de cuatro pines, Nilsson modelo 400	86
Figura 29. Vista externa del Sistema de inmersión parcial aireada	87
Figura 30. Vista interior del sistema de inmersión parcial aireada	88
Figura 31. Montaje experimental para realizar espectros de impedancia electroquímica ...	89
Figura 32. Montaje experimental para realizar pruebas de polarización lineal y Tafel	91
Figura 33. Vista frontal de lupa estereoscópica LEICA MZ APO, junto con la fuente de luz LEICA CLS 150 y el photo automat LEICA MPS 48/52.....	92
Figura 34. Vista lateral de la lupa estereoscópica LEICA MZ APO, junto con la descripción de sus componentes	93
Figura 35. Vista externa de probetas de concreto	95
Figura 36. Vista interna de una probeta de concreto	95

Figura 37. Comportamiento de la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl, a presión atmosférica con agitación	99
Figura 38. Comportamiento de la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl, a presión atmosférica sin agitación	100
Figura 39. Comportamiento de la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl, con suministro de nitrógeno	100
Figura 40. Conversión de potenciales entre los electrodos de referencia Plata Cloruro de Plata, Calomel Saturado y grafito, respecto al Electrodo Estándar de Hidrogeno.	102
Figura 41. Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.44	106
Figura 42. Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.44, con niveles de corrosividad para el acero de refuerzo, según norma ASTM C 876-91	107
Figura 43. Deterioro del acero de refuerzo por corrosión localizada a los 462 días de exposición. Presencia de picado en el acero embebido en la mezcla de relación a/c = 0.44.....	110
Figura 44. Relación entre el potencial y la cantidad total de cloruros que despasivan el concreto (% del peso de cemento)	111
Figura 45. Estado superficial de los electrodos de acero antes de ser embebidos en el concreto (8x) y a los 462 días de exposición (16x), en mezclas de relación a/c = 0.44	112
Figura 46..Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.60	114
Figura 47. Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.60, con niveles de corrosividad para el refuerzo, según norma ASTM C 876-91.....	115
Figura 48. Deterioro del acero de refuerzo por corrosión localizada, a los 462 días de exposición. Presencia de picado en la superficie. Mezcla a/c = 0.60	116
Figura 49. Corrosión generalizada a los 462 días de exposición del acero. Mezcla a/c 0.60	116
Figura 50. Comparación del comportamiento de la tendencia termodinámica entre mezclas de relación a/c 0.44 y 0.60, para los tres tratamientos superficiales del acero de refuerzo	117

Figura 51. Diagrama de Bode para los tres tratamientos superficiales del acero de refuerzo, a los 462 días de exposición en el ambiente corrosivo	119
Figura 52. Variación promedio de la pendiente capacitiva para los tres estados superficiales de corrosión del acero de refuerzo, en la mezcla de relación a/c 0.44.....	121
Figura 53. Definición de los rangos que identifican el estado de corrosión superficial del acero a través de la pendiente capacitiva, planteado por esta investigación.	122
Figura 54. Variación de la pendiente capacitiva para los tres estados superficiales de corrosión del acero de refuerzo, en la mezcla de relación a/c 0.60.....	123
Figura 55. Variación de la pendiente capacitiva de los tres estados superficiales de corrosión del acero para la mezcla de relación a/c 0.60, con los rangos que definen los diferentes estados de corrosión planteados por esta investigación.	124
Figura 56. Capacitancia a Bajas Frecuencias para la mezcla de relación a/c 0.44	125
Figura 57. Capacitancia a Bajas Frecuencias para la mezcla de relación a/c 0.60	126
Figura 58. Resistividad del concreto obtenida a través de la técnica de EIS (diagrama de Bode), para la relación a/c 0.44.....	127
Figura 59. Resistividad del concreto obtenida a través de la técnica de EIS (diagrama de Bode), para la relación a/c 0.60.....	128
Figura 60. Rango de variación de la resistividad del concreto en el transcurso del tiempo de exposición en el medio corrosivo	129
Figura 61. Resistividad del concreto durante el fraguado y el tiempo de inmersión en el medio corrosivo, medido a través del método Winner de cuatro pines.	130
Figura 62. Resistividad del concreto medida a través de la técnica de EIS y el método Winner.....	131
Figura 63. Diagrama de Nyquist para los tres estados superficiales de corrosión del acero a los 462 días de exposición.	132
Figura 64. Resistividad del electrolito de poro para la mezcla de concreto de relación a/c 0.44, calculada en el diagrama de Nyquist,.....	134
Figura 65. Resistencia de la capa pasiva y capa protectora para la mezcla de relación a/c 0.44.....	135
Figura 66. Resistencia de la Capa Pasiva para la mezcla de relación de a/c 0.60	136

Figura 67. Resistencia de la Capa de Productos de Corrosión para la mezcla de relación a/c 0.44.....	137
Figura 68. Resistencia de la capa de productos de corrosión para la mezcla de relación a/c 0.60.....	138
Figura 69. Pendiente de difusión de Warburg para la mezcla de relación a/c 0.44	139
Figura 70. Pendiente de difusión de Warburg para la mezcla de relación a/c 0.60	140
Figura 71. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero sin calamina-concreto	142
Figura 72. Espectro de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente, junto con el espectro de impedancia experimental, para el sistema acero sin calamina-concreto	143
Figura 73. Analogía de cada elemento que conforma el circuito equivalente con el sistema experimental acero sin calamina-concreto	144
Figura 74. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero con calamina-concreto, de 0 a 148 días de exposición....	145
Figura 75. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero con calamina-concreto, a los 462 días de exposición.....	146
Figura 76. Espectro de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente, junto con el espectro de impedancia experimental, para el sistema acero con calamina-concreto, a los 15 y 462 días de inmersión.....	147
Figura 77. Analogía de cada elemento que conforma el circuito equivalente con el sistema experimental concreto-acero con calamina, para dos situaciones del acero, pasivo y corroído	148
Figura 78. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero precorroído-concreto	149
Figura 79. Espectro de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente, junto con el espectro de impedancia experimental, para el sistema acero precorroído-concreto	150
Figura 80. Analogía de cada elemento que conforma el circuito equivalente con el sistema experimental acero precorroído-concreto	151
Figura 81. Resistividad del electrolito de poro obtenida a través del diagrama de Nyquist y del circuito equivalente	152

Figura 82. Comportamiento de la resistividad del concreto obtenida a través del circuito equivalente y el método Winner	153
Figura 83. Variación de la capacitancia del concreto, obtenida a partir del circuito equivalente	154
Figura 84. Comportamiento de la resistencia de la capa pasiva y de la capa protectora, obtenida a partir del circuito equivalente	154
Figura 85. Variación de la capacitancia de capas protectoras, obtenida a partir del circuito equivalente y la técnica de EIS	155
Figura 86. Variación de la resistencia de la doble capa eléctrica, obtenida a partir del circuito equivalente	156
Figura 87. Capacitancia de la doble capa eléctrica, obtenida a partir del circuito equivalente	157
Figura 88. Comparación de la resistencia de polarización y la resistencia de la capa pasiva.	159
Figura 89. Comparación de la resistencia de polarización con la resistencia de capas protectoras, para el acero de superficie con calamina.....	159
Figura 90. Comparación de la resistencia de polarización con la resistencia de la capa de productos de corrosión, para el acero de superficie precorroída.....	160
Figura 91. Velocidad de corrosión del acero de refuerzo a través de técnicas en corriente directa.....	161
Figura 92. Comportamiento de la velocidad de corrosión junto con los niveles de criticidad de daño para el acero de refuerzo embebido en concreto.	162

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Datos de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito	177
Anexo B. Límite inferior y superior del potencial del acero de refuerzo referido al electrodo SCE.....	179
Anexo C Criterio de clasificación por rangos de clase para el potencial del acero de refuerzo.....	183
Anexo D. Rangos de clase de los valores de potencial que definen la tendencia termodinámica del acero de refuerzo.....	185

TÍTULO*: APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA EN EL ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL SISTEMA ACERO-CONCRETO BAJO INMERSIÓN PARCIAL AIREADA

CARLOS ALBERTO HERRERA CUADROS **

RESUMEN

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) fue utilizada para determinar el grado de corrosión del acero embebido en el concreto sometido a un ambiente salino. Para tal efecto, se realizó un seguimiento a probetas de concreto armado correspondientes a dos diseños de mezclas con relación agua/cemento 0.44 y 0.60, las cuales fueron expuestas durante 15.4 meses a un medio de inmersión parcial aireado en solución de NaCl 3%, estudiándose tres condiciones superficiales del acero: sin calamina, con calamina y precorroída.

Los resultados obtenidos de los espectros de impedancia fueron corroborados por medio del comportamiento termodinámico del acero, por técnicas potenciodinámicas (resistencia a la polarización lineal y Taffel), y de inspección visual, permitiendo esta última asegurar la fiabilidad de la información electroquímica.

A partir de este estudio se tiene que la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica determina el estado superficial del acero de refuerzo embebido en concreto, identificando superficies poco, mediana y fuertemente corroídas, además de identificar las partes que definen el estado de corrosión del sistema acero-concreto a través del análisis de parámetros electroquímicos, tales como la pendiente capacitiva a bajas frecuencias, capacitancia a bajas frecuencias, resistencia de la capa de productos de corrosión, resistencia de la capa pasiva, resistencia de la doble capa eléctrica y difusión de Warburg .

Finalmente se determinan los circuitos eléctricos equivalentes que simulan el comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto, y mediante los cuales se realiza la correlación de cada elemento circuital con cada parte del sistema experimental, permitiendo identificar cada zona del espectro de impedancias con el conjunto de parámetros que definen tal comportamiento electroquímico.

Palabras clave: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, corrosión, concreto armado, acero de refuerzo, ambiente salino, inspección visual, circuito eléctrico equivalente

* TESIS

** FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE FÍSICA. JORGE HERDANDO PANQUEVA A.

TITLE* : APPLICATION OF THE TECHNIQUE DE IMPEDANCE SPECTROSCOPY IN THE STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SYSTEM STEEL-CONCRETE LOW AIRED PARTIAL IMMERSION

CARLOS ALBERTO HERRERA CUADROS**

ABSTRACT

The technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) it was used to determine the degree of corrosion of steel absorbed in the subjected concrete to a saline atmosphere. Was carried out a pursuit to armed concrete cylinders corresponding to two designs of mixtures with water-cement ratio 0.44 and 0.60, which were exposed during 15.4 months to a means of aired partial immersion in solution of NaCl 3%, being studied three superficial conditions of the steel: without calamine, with calamine and precorroded.

The obtained results of the spectra of impedance were corroborated by means of the thermodynamic behavior of the steel, for technical potenciodynamics (linear polarization resistance and Taffel), and of visual inspection, allowing this last one to assure the reliability of the electrochemical information.

From this study one has that the technique of Electrochemical Impedance Spectroscopy determines the superficial state of the reinforcing steel absorbed in concrete, identifying surfaces a little, medium and strongly corroded, besides identifying the constituent parts of the state of corrosion of the steel-concrete system through the analysis of electrochemical parameters, such as the slope capacitive to low frequencies, capacitance to low frequencies, resistance of the layer of products of corrosion, resistance of the passive layer, resistance of the electrical double layer and diffusion of Warburg.

Finally the equivalent electric circuits are determined that simulate the electrochemical behavior of the steel-concrete system, and by means of which is carried out the correlation of each element circuitual with each part of the experimental system, allowing to identify each zone of the spectrum of impedances with the group of parameters that define such an electrochemical behavior.

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy, corrosion, reinforced concrete, reinforcing steel, saline atmosphere, visual inspection, equivalent electric circuits

* TESIS

** FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE FÍSICA. JORGE HERNANDO PANQUEVA A.

INTRODUCCIÓN

Las características mecánicas del concreto armado, explican su aplicación a nivel mundial como base en estructuras de un sin número de construcciones arquitectónicas como puentes, edificaciones, muelles, entre otros. Dichas características, se derivan de la combinación fisicoquímica entre los elementos constitutivos de la mezcla de concreto y el acero al ser embebido en ella, lo que le imprime cualidades de rigidez, tenacidad y potencia, que lo sitúan como primera opción en el plano de la ingeniería civil.

No obstante, este tipo de estructuras puede sucumbir ante el deterioro causado por corrosión en el acero de refuerzo, debido a la penetración de contaminantes como el ión cloruro a través del concreto, siendo esta situación crítica en los ambientes costeros. El daño en la estructura, no solo es causa de la pérdida de considerables recursos económicos, sino que implica grandes riesgos humanos, problemática a la cual Colombia no es ajena.

Los estudios realizados al respecto, demuestran que existe gran incertidumbre sobre los procesos cinéticos de corrosión que afectan las estructuras de concreto armado, y por tanto es difícil valorar el grado de deterioro de la estructura antes de que los daños sean evidentes.

La dificultad de las interpretaciones de los resultados que se obtienen al aplicar las técnicas convencionales de corriente directa para el estudio de acero de refuerzo embebido en concreto es lo que ha llevado a abordar la problemática planteada en este proyecto, el cual se encaminó a determinar el grado de corrosión del acero embebido en el concreto sometido a un ambiente salino, a través de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Para la mayor comprensión de este trabajo, en los capítulos 1, 2 y 3 se expone el marco conceptual, tratando temas que involucran aspectos fisicoquímicos, mecánicos y técnicos relacionados con el concreto armado y la aplicación de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica como técnica de análisis cuantitativo en el proceso de corrosión de dicho sistema.

La metodología seguida en la realización de este trabajo, se describe en el capítulo 4, a partir de la cual se obtiene la información suficiente para la evaluación del comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto bajo inmersión parcial aireada.

Esta evaluación electroquímica se realiza en el capítulo 5, donde se analiza el comportamiento de las mezclas, se identifica el estado superficial del acero de refuerzo,

se determina el perfil termodinámico del acero embebido en concreto y se encuentran circuitos equivalentes que simulan una aproximación al sistema experimental acero-concreto, correlacionando cada uno de los elementos constitutivos del circuito equivalente con el sistema experimental.

1. CONCRETO ARMADO

El **concreto armado** o reforzado es la resultante de la integración de dos materiales relativamente económicos que se complementan de manera mutua: El *concreto* de alta resistencia a la compresión y el *acero* que brinda una destacada resistencia a la tracción. El acero embebido en el concreto se dispone en forma de varilla la cual puede ser lisa o corrugada, según la finalidad de la construcción, conformando un material de excelentes propiedades mecánicas que permiten a la estructura soportar altos esfuerzos cortantes y/o normales¹. Estas propiedades combinadas con la poca necesidad y por tanto bajo costo de mantenimiento, han convertido al concreto armado en el material de preferencia y como un sistema irremplazable en el campo de la construcción de las actuales sociedades industrializadas².

La compatibilidad entre el acero de refuerzo y el concreto reside no solo en su similar expansión térmica, sino también en la doble protección que el concreto brinda al acero, ya que de una parte su alta alcalinidad permite la pasivación del acero a través de la formación de una capa nanométrica de óxido estable y protector sobre su superficie, lo que impide que este continúe corroyéndose (protección química).

De otra parte, la naturaleza sólida del bloque de concreto lo constituye en una barrera física, la cual impide el acceso libre y directo de partículas y sustancias que pudieran depasivar el acero de refuerzo e iniciar su corrosión (protección física).

Aunque las propiedades del concreto armado presentan numerosas ventajas, en las últimas décadas se ha observado un incremento en los agrietamientos y delaminaciones de elementos de concreto que se relacionan con la disminución de la durabilidad de las estructuras ocasionada por corrosión de la armadura de acero, especialmente en medios muy agresivos como lo son los ambientes costeros y marinos³.

Los aspectos fundamentales que involucran el desempeño del concreto armado como material estructural serán descritos a través de este capítulo.

¹ ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE PRODUCTORES DE CONCRETO. Tecnología y Propiedades, 2 ed. 1997

² GAONA, T.C.; ALMERAYA C.F.; MARTINEZ G.E.; BORUNDA, T.A. y MARTINEZ V.A. Metodologías de inspección, evaluación y diagnóstico de la corrosión en estructuras de concreto [online]. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. IMCYC. Chihuahua [cited 7 jul., 2000]. Disponible en <<http://mail.imcyc.com/conc.../metodología%20de%20inspeccion%20mexico%20ponencia.htm>>

³ TORRES ACOSTA, Andrés A. Durabilidad del concreto expuesto a ambiente marino. Parte I: Periodo de la iniciación de la corrosión. 10p

1.1. DESCRIPCIÓN DEL CONCRETO.

El concreto es un material discontinuo, duro y de alta densidad que dependiendo de su aplicación puede conformar una o varias de las siguientes estructuras en una construcción:

- *Mortero*, constituido por agua, cemento y agregado fino (arena).
- *Concreto u hormigón simple*, conformado por agua, cemento, arena y agregado grueso (piedra triturada), el cual posee alta resistencia a la compresión y baja resistencia a la tracción.
- *Concreto ciclópeo*, utilizado para cimientos, está compuesto por agua, cemento, arena y agregado grueso (piedra entera)⁴.
- **Concreto u hormigón armado**, es el concreto simple con un amarre de varillas de acero embebido. Dependiendo de la aplicación, a este tipo de estructura se le puede adicionar aire y otros aditivos como acelerantes de fraguado, reductores de agua e inhibidores de corrosión.

El concreto se caracteriza por su alcalinidad, debida principalmente al hidróxido de calcio que se encuentra en una proporción que varía entre 15 a 30% en la pasta de cemento Pórtland bien hidratada⁵. El hidróxido de calcio se forma durante la hidratación de los silicatos del cemento (silicato dicálcico C_2S , silicato tricálcico C_3S , aluminato tricálcico C_3A , ferroatuminato tetracálcico C_4AF) y a los álcalis (sodio y potasio) que pueden estar incorporados como sulfatos en el clinker. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa, contenida en los poros, en un rango aproximado de valores entre 12 y 14⁶.

El hidróxido de calcio además contribuye a la formación de la película protectora de óxido férrico gamma sobre la superficie del acero. El aluminato tricálcico también contribuye a inhibir la corrosión del acero, ya que al combinarse con los cloruros forma compuestos no solubles de cloroaluminato cálcico, reduciendo el contenido de cloruros libres que promueven el proceso de corrosión.

1.1.1. Factores que influyen en el desempeño de una estructura de concreto. La interacción entre los constituyentes del concreto a nivel local, incide directamente en el comportamiento macroscópico de la estructura. Es así como as

⁴ ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE PRODUCTORES DE CONCRETO. Op. cit

⁵ GIRÓN VARGAS, Humberto Alejandro. Ataque por cloruros en el concreto. En: DIPLOMADO DE OBRAS DE CONCRETO. Tesina del Diplomado de Obras en Concreto. Facultad de Arquitectura de la UNAM y el IMCYC.

* Esta nomenclatura es la utilizada en textos que hacen referencia al concreto

⁶ TORRES ACOSTA, Op. cit. p. 1

propiedades mecánicas y fisicoquímicas de las estructuras de concreto dependen directamente del diseño de mezcla, la calidad de los constituyentes, el tiempo de fraguado, la agresividad del medio ambiente, el uso de las estructuras según su diseño y el cumplimiento de los procedimientos técnicos para construcción. Estos factores serán descritos a través de esta sección.

1.1.1.1. Diseño de mezcla. Para el diseño de mezcla se puede tener en cuenta el procedimiento utilizado por Tecnoconcretos S.A.⁷, el cual se basa en las normas ACI y enuncia los siguientes pasos:

✍ *Paso 1. Selección del asentamiento.* Este factor corresponde al grado de compactación que tiene el concreto desde que se humedece, hasta que termina el fraguado. Una plena compactación es esencial para expeler todo el aire atrapado, para consolidar el concreto, reducir el riesgo de agrietamiento por contracción o asentamiento, así como para asegurar una buena unión tanto entre las capas de concreto como con el acero de refuerzo. Un vibrado inadecuado resultará en un incremento del número y tamaño de la porosidad del concreto y, por consiguiente, en un notable incremento de la permeabilidad⁸.

En la Tabla 1 se observa el asentamiento recomendado para concretos de diferentes grados de manejabilidad, ya que las mezclas deben usarse con la mínima cantidad de humedad para que permita una colocación eficiente. Los valores del asentamiento indicados en la Tabla 1 se aplican cuando la vibración se utiliza en la compactación del concreto, dichos valores deben aumentarse en 2.5 cm cuando se empleen otros métodos de compactación diferentes a la vibración.

Tabla 1. Asentamientos recomendados para concretos de diferentes grados de manejabilidad

CONSISTENCIA	ASENTAMIENTO (cm)	TIPO DE ESTRUCTURA Y CONDICIONES DE COLOCACIÓN
Muy seca	0-2.0	Pilotes o vigas prefabricadas de alta resistencia, con vibradores de formaleta
Seca	2.0-3.5	Pavimentos con máquina terminadora vibratoria
Semi seca	3.5-5.0	Pavimentos con vibraciones normales. Fundaciones de concreto simple. Construcciones en masas voluminosas. Losas medianamente reforzadas con vibración
Media	5.0-10.0	Pavimentos compactados a mano. Losas medianamente reforzadas, con mediana compactación, columnas, vigas, fundaciones y muros reforzados con vibración
Húmeda	10.0-15.0	Revestimiento de túneles. Secciones con demasiado refuerzo.

⁷ TECNOCONCRETO S.A. Normas Técnicas. Diseño de mezclas. Bogotá: Tecbo co.

⁸ GIRON VARGAS, Op. cit.

✍ *Paso II. Selección del tamaño máximo del agregado.* El tamaño máximo del agregado deberá ser el mayor económicamente disponible y compatible con las dimensiones de la estructura. En el Cuadro 1 se relacionan los tamaños máximos de agregados según el tipo de construcción.

Cuadro 1. Tamaños máximos de agregados según el tipo de construcción

DIMENSIÓN MÍNIMA DE LA SECCIÓN (cm)	TAMANO MAXIMO (mm)			
	Muros reforzados, vigas y columnas	Muros sin refuerzos	Losas muy reforzadas	Losas sin refuerzo o poco reforzadas
6-15	12-19	19	19-25	19-38
19-29	19-38	38	38	38-76
30-74	38-76	76	38-76	76
75 o más	38-76	152	38-76	76-152

✍ *Paso III. Estimación de los contenidos de agua y aire.* La cantidad de agua por volumen unitario de concreto que se requiere para producir un asentamiento dado depende de la distribución de tamaño, la forma de las partículas y el tamaño máximo de los agregados así como de la cantidad de aire incluido. Para efectos prácticos, se puede desprestigiar el volumen de aire atrapado. El Cuadro 2 proporciona estimaciones de la cantidad de agua requerida en la mezcla en función del tamaño máximo del agregado.

Cuadro 2. Agua en kg/m³ de concreto para los tamaños máximos de agregado indicados

ASENTAMIENTO (cm)	10 mm	13mm	20mm	25mm	40mm	50mm	75mm
3-5	205	200	185	180	160	155	145
8-10	225	215	200	195	175	170	180
15-18	240	230	210	205	185	180	170
Contenido de aire (%)	3	2.5	2	1.5	1	0.5	0.3

✍ *Paso IV. Determinación de la Resistencia de diseño:* El concreto debe dosificarse y producirse para asegurar una resistencia a la compresión promedio lo suficientemente alta, que minimice la frecuencia de resultados de prueba por debajo del valor de la resistencia a la compresión especificada para el concreto. En el código ACI 318-71 se encuentran las recomendaciones de diseño para la selección de resistencia de la mezcla, en función de la resistencia estructural y del coeficiente de variación, que indica el grado de control de calidad del concreto en la obra.

En la ...Sección 1.1.2.2... se encuentra una descripción de la importancia del análisis de resistencia a la compresión.

✍ *Paso V. Selección de la relación agua/cemento:* Existen varios factores en el diseño de la mezcla de concreto que inciden en la permeabilidad, la durabilidad y en otras propiedades del concreto, ante lo cual se requiere la utilización de una relación agua/cemento adecuada y de un agregado fino bien seleccionado.

La permeabilidad del concreto está intrínsecamente relacionada con la relación agua/cemento, siendo el factor primario de diseño para determinar el grado de protección ofrecido al acero por el concreto en términos de corrosión, puesto que, para un recubrimiento dado, la permeabilidad determina el grado de penetración de agentes agresivos desde el ambiente. Es así como concretos de alta permeabilidad tendrán baja resistividad.

Se ha comprobado en diferentes estudios que la reducción de la permeabilidad, a través del uso de una baja relación agua/cemento, retardará el proceso de los iones agresivos hacia el acero y por ende incrementará el tiempo necesario para el inicio de la corrosión.

La relación agua/cemento recomendada como óptima es de 0.4 a 0.45 (en peso), mientras que 0.35 y 0.50 se consideran los límites inferior y superior recomendados, respectivamente⁹. Particularmente cuando ésta excede de 0.6 la permeabilidad resultante crece de manera exponencial. En términos generales, las investigaciones al respecto coinciden en mantener la relación agua/cemento por debajo de 0.5 para condiciones moderadas de exposición, e incluso limitarla hasta 0.4 para condiciones muy severas, lo cual se refleja en la mayor parte de las normas y reglamentos vigentes¹⁰.

Para condiciones severas de exposición, la relación agua/cemento deberá mantenerse baja, aún cuando los requisitos de resistencia puedan cumplirse con un valor más alto. El Cuadro 3 muestra los valores límites de la relación agua/ cemento para diferentes tipos de estructura.

✍ *Paso VI. Calculo del contenido de cemento:* La cantidad de cemento por unidad de volumen de concreto se obtiene de las determinaciones de cantidad de agua y aire y de la relación agua/cemento, como se indica en la Ecuación 1:

$$C = \frac{A}{A/C} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde **C** = Contenido de cemento (Kg/m³)
A = Contenido de agua (Kg/m³)
A/C = Relación agua/cemento

⁹ AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, Capítulo Peruano. Corrosión en estructuras de concreto. En: Prevención de la corrosión del acero de refuerzo en el concreto armado [online]. Corporación Aceros Arequipa S.A. Arequipa, 2000 [cited 3 oct, 2001]. Disponible en <<http://www.aceroarequipa.com/ingc0201.asp>>

¹⁰ GIRÓN VARGAS, Op. cit.

Cuadro 3. Valores máximos de las relaciones agua/cemento para diferentes tipos de estructuras y grados de exposición

TIPO DE ESTRUCTURA	CONDICIONES DE EXPOSICION		
	Número superior: clima severo con amplia variación de la temperatura		
	Número inferior: clima suave lluvioso o seco		
	En el aire	Concreto en el agua o al alcance de niveles oscilantes de agua	
	Agua dulce	Agua salada o en concreto con sulfatos	
Secciones delgadas, concreto ornamental, palotes reforzados, tuberías, secciones con recubrimientos menores de 2.5 cm	0.49	0.44	0.40
	0.53	0.49	0.40
Secciones moderadas como muros de contención, vigas, estribas, pilas	0.53	0.49 0.53	0.44 0.44
Partes exteriores de estructuras masivas	0.57	0.49	0.44
	-	0.53	0.44
Concreto depositado a presión bajo el agua-	-	0.44	0.44
	-	0.44	0.44
Losa sobre el piso	0.53	-	-
		-	-
Concreto protegido contra la meteorización, interior de edificios, concreto en el subsuelo		-	-
		-	-

✍ *Paso VII. Estimación del contenido de agregado grueso:* Los agregados que tengan esencialmente la misma granulometría y tamaño máximo, producirán un concreto de trabajabilidad satisfactoria cuando se emplea un volumen determinado de agregado grueso seco y compactado por un volumen unitario de concreto. Los valores apropiados de este volumen de agregados se dan en el Cuadro 4. Se puede observar que para igual manejabilidad, el volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto depende solamente de su tamaño máximo y del módulo de finura del agregado fino.

El volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto se obtiene mediante la siguiente relación:

$$b = (b/b_0) \times b_0 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde: **b** = Volumen absoluto de agregado grueso por volumen unitario de concreto (Kg/m³)

b/b₀ = Volumen seco y compactado de agregado grueso por volumen unitario de concreto (Kg/m³)

b₀ = Relación entre la masa unitaria seca y compactada y la densidad aparente seca del agregado grueso (Kg/m³)

Cuadro 4. Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto

TAMAÑO MÁXIMO DE AGREGADO (mm)	Volumen de agregado grueso, seco y compactado con varilla, por volumen unitario de concreto para diferentes módulos de finura de la arena			
	2.40	2.60	2.80	3.00
10	0.50	0.48	0.46	0.44
13	0.59	0.57	0.55	0.53
20	0.66	0.64	0.62	0.60
25	0.71	0.69	0.67	0.65
40	0.75	0.73	0.71	0.69
50	0.78	0.76	0.74	0.72
75	0.81	0.79	0.77	0.75
150	0.87	0.85	0.83	0.81

✍ *Paso VIII Estimación del contenido de agregado fino:* Se determina por la diferencia entre el volumen total de la mezcla (1m^3) y la suma de los volúmenes de cemento, agua y agregado grueso, mediante la Ecuación 3:

$$F = 1000 - (V_c + V_A + V_b) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde F = Volumen de agregado fino (L/m^3)
 V_c = Volumen de cemento (L/m^3)
 V_A = Volumen de agua (L/m^3)
 V_b = Volumen de agregados (L/m^3)

✍ *Paso IX Ajuste por humedad de los agregados.* El agua que va a agregarse a la mezcla de prueba debe reducirse en una cantidad igual a la humedad libre que contiene el agregado, es decir, humedad total menos absorción

Adicional a los pasos descritos anteriormente, Tecnoconcretos S.A. plantea otros ajustes relacionados con el asentamiento y la resistencia¹¹, trabajados sobre muestras de prueba.

1.1.1.2. Calidad de los constituyentes. Los agregados a utilizar deben ser sólidos (no porosos), químicamente seguros (no reactivos), ya que ellos pueden contribuir a la corrosión al transportar, sobre su superficie o dentro de su sistema de poros, sales agresivas como cloruros o sulfatos. Dichas sales se pueden adherir a los agregados desde pilas de stock contaminadas o provenientes de su depósito nativo¹¹.

¹¹ TECNOCONCRETO S.A., Op. cit.

El agregado debe tener una buena distribución entre las partículas grandes y pequeñas con una mezcla óptima que provea un empacamiento completo y una minimización de espacios vacíos.

El tamaño más grande de agregado grueso no debe exceder el lineamiento establecido por la norma ACI 318 para el mínimo espesor de la cubierta. El tamaño recomendado para asegurar una buena impermeabilidad es de 1.9 cm (3/4").

En cuanto a la utilización del agregado fino, dado que este constituye del 60 al 80 por ciento del concreto, su selección es de importancia básica.

1.1.1.3. Fraguado o curado. La finalidad de este proceso es impedir el secado prematuro del concreto. Esta es la etapa en la cual el concreto se hidrata de forma que las moléculas de agua se ubican en los intersticios de la red formada por hidróxidos de calcio, gel de tobermorita, hidratos de calcio, hidratos de aluminato tricálcico y sulfoaluminato de calcio, con el objeto de compactar el sistema y de esta manera disminuir su permeación.

Al respecto se ha encontrado que la utilización del cemento tiene una gran influencia sobre la protección que el concreto pueda presentar sobre el acero. El cemento está constituido básicamente por silicatos de calcio hasta en un 80% del cemento seco, el porcentaje restante es mayoritariamente aluminato de calcio. Cuando la fracción que constituye el 80% se somete a un proceso de hidratación, como sucede durante el proceso de fabricación del concreto y durante el fraguado, se obtiene silicato de calcio hidratado (gel de tobermorita) e hidróxido de calcio primordialmente. El silicato de calcio al precipitar, constituye la fase sólida del concreto mientras que el hidróxido de calcio conforma la fase líquida que llena los intersticios¹².

Es así como un curado adecuado del concreto es esencial para obtener máxima durabilidad, especialmente si el concreto es expuesto a condiciones agresivas. Sin embargo, se debe hablar de un "fraguado suficiente" ya que un fraguado excesivo puede acarrear costos innecesarios en el proceso de construcción¹³.

En el proceso de fraguado del concreto existen dos etapas: la etapa de curado inicial y el curado normalizado¹⁴. El curado inicial se puede realizar al aire o en agua saturada con cal, manteniéndose el concreto por 24 horas en la formaleta o molde. En este proceso se logra la consolidación del concreto, logrando de esta forma una compactación primaria.

Al finalizar el curado inicial las probetas son removidas de los moldes y se sumergen totalmente en agua por un periodo de 28 días, tiempo adecuado para que el concreto alcance las propiedades físico mecánicas diseñadas. Este proceso se conoce como curado normalizado

¹² SIMOES, Alda. Corrosión en concreto. En: IV CONGRESO NACIONAL DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN. (Cartagena: 1997). Conferencia del IV Congreso Nacional de Corrosión y Protección.

¹³ MEEKS, K. W. and CARINO, N.J. Curing of high-performance concrete: Report of the state-of-the-art. NISTIR 6295: Gaithersburg: National Institute of standard and Technology, 1999

¹⁴ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Elaboración y curado de especímenes de concreto para ensayos de laboratorio. NTC 1377

1.1.1.4. Agresividad del medio ambiente¹⁵. Las estructuras de concreto están expuestas durante su vida útil al ataque químico y físico de diferentes agentes. La durabilidad del concreto variará entonces conforme tales factores sean más o menos agresivos, y también de acuerdo con las propiedades de sus componentes, la proporción de la mezcla y las condiciones de curado que se hayan aplicado en su construcción

La planeación y el diseño deberán entonces no solamente estar basados en el uso de la estructura, sino también en las condiciones ambientales y en la vida útil esperada de la misma. Estas definiciones básicas deberán estar reflejadas en los materiales y especificaciones de construcción, y tanto en el concepto como en los detalles estructurales.

En el contexto de la práctica común, se diseña y detalla no sólo para las cargas que actuarán en la vida útil de una estructura, sino también para los efectos de agrietamiento y temperatura, sin embargo, sólo se consideran condiciones especiales de exposición para grupos muy particulares de estructuras.

Es muy común que los códigos y normas actuales sólo prescriban las variaciones adecuadas de la relación agua/cemento y del recubrimiento de concreto sobre el acero de refuerzo de acuerdo con una clasificación muy superficial de las condiciones de exposición. Sin embargo, en la práctica se encuentran diversas condiciones de exposición y no sólo en relación con el medio ambiente, sino también de acuerdo al uso pretendido de la estructura.

En condiciones de ambientes eminentemente agresivos, las precauciones y los cuidados en la construcción deben realmente extremarse. No obstante, existen condiciones no tan agresivas, por lo que, con el fin de obtener estructuras durables se ha considerado que éstas son afectadas por el viento y la humedad marítima que contienen grandes cantidades de sal, así como por los ciclos de humedecimiento y secado. Se vuelve entonces muy importante la detección y el estudio de las características climáticas más relevantes de la región en la que se ubicará la estructura, es decir, los cambios estacionales de la dirección de los vientos, la temperatura, la humedad relativa y la precipitación pluvial; inclusive, podría en muchos casos resultar deseable y útil contar con el análisis de la composición química del agua de mar.

Resulta evidente la presencia de sulfitos, carbonatos y cloruros en el agua de mar, los cuales necesariamente resultan dañinos para las estructuras de concreto. Así, con el agravante de la acción de la temperatura, casi constante en todo el año, asociada al clima tropical de nuestros litorales y a la acción de los vientos característicos de estas zonas, se tienen todos los factores que generan ambientes altamente propicios para que se produzca la corrosión en el acero de refuerzo de las estructuras de concreto.

¹⁵ GIRON VARGAS, Op. cit.

El agua de mar se caracteriza por la gran estabilidad de sus propiedades fisicoquímicas y sobre todo por su salinidad que varía entre 3.0 y 3.7 % (30 y 37 g/L). De manera aproximada, en la Tabla 2 se presenta la composición química de un agua de mar¹⁶.

Tabla 2. Composición química típica del agua de mar

COMPUESTO	CONCENTRACION (g/l)
Cloruro de sodio, NaCl	27.0
Cloruro de magnesio, MgCl ₂	3.2
Sulfato de magnesio, MgSO ₄	1.6
Sulfato de calcio, CaSO ₄	1.3
Sulfato de potasio, K ₂ SO ₄	0.8
Cloruro de potasio, KCl	0.5
Carbonato de Calcio, CaCO ₃	0.1
Varios (bromuros, fosfatos)	0.5
TOTAL	35.0

1.1.1.5. Diseño y construcción. El diseño y construcción de edificaciones en el medio colombiano está regido por el Código Colombiano de Construcciones Sismo Resistentes, CSR-84. En lo que respecta a estructuras de concreto reforzado el Título C del CSR-84 establece los requisitos que deben seguirse, mediante una adaptación al medio colombiano del Código ACI 318 desarrollado por el Instituto Americano del Concreto, ACI.

En el Título C del CSR-84 se exigen Normas Técnicas Colombianas, NTC, desarrolladas por el Instituto Colombiano de Normas Técnicas, ICONTEC. Cuando estas no existen se utilizan Normas de la Sociedad Americana para Ensayos y Materiales, ASTM. Se anota que el ACI se encuentra regulado por las normas ASTM.

1.1.2. Evaluación del concreto. Para realizar un control de calidad de la mezcla de concreto diseñada y seleccionada, se emplean comúnmente parámetros que estimen la estabilidad de la estructura a partir de las propiedades que adquiere el concreto en su proceso de conformación, tales como la resistividad eléctrica y la resistencia a la compresión.

1.1.2.1. Resistividad eléctrica. La medida de la resistividad indica la habilidad relativa de un medio para conducir corrientes eléctricas y depende únicamente de la composición de dicho medio. Se define como la resistencia eléctrica del material

¹⁶ FARÍAS, María del Carmen y PULIDO, Marco Antonio. La ciencia para todos. [online]. México, ag. 1997 [cited 27 may., 2002]. Disponible en <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/SEC_6.html>

multiplicada por un factor geométrico. La resistividad es el recíproco de la conductividad y se expresa en números enteros¹⁷.

La resistividad eléctrica del concreto es junto con la disponibilidad de oxígeno, uno de los parámetros más influyentes en la intensidad de corrosión. La resistividad proporciona información acerca del riesgo de corrosión temprana, porque se ha demostrado que existe una relación lineal entre la intensidad de corrosión y la conductividad electrolítica, así una baja resistividad está correlacionada con una alta intensidad de corrosión¹⁸. Así mismo, este análisis proporciona información acerca del contenido de agua en el concreto y de la calidad del mismo.

Estudios realizados por el Instituto Eduardo Torroja de la Ciencia de la Construcción, IETcc, sobre la resistividad del concreto, plantean la escala de corrosividad señalada en la Tabla 3¹⁷.

Tabla 3. Corrosividad del concreto según su resistividad

RESISTIVIDAD DEL CONCRETO (kΩ*cm)	RIESGO POR CORROSIÓN
< 10	No es parámetro controlante de la velocidad de corrosión
10-50	Moderado a alto, cuando el acero se corroe
50-100	Bajo
> 100	Corrosión despreciable

1.1.2.2. Resistencia a la compresión. Este parámetro ha sido utilizado por lo regular como un indicador de la durabilidad y la calidad del concreto endurecido, determinada mediante un procedimiento estandarizado de diseño y construcción de probetas, compactación, curado, toma de muestras y ensayo. La correlación de este análisis frente a otros resultados de pruebas físico mecánicas es relativamente certera, a lo que se le suma un procedimiento sencillo, económico y de resultados reproducibles¹⁹.

Para los contenidos mínimos de cemento, la resistencia a la compresión es inversamente proporcional al tamaño máximo del agregado. En grados de resistencia bajos, la medida del agregado es menos importante y para grados de resistencia altos, los concretos con el menor tamaño máximo de agregado, generalmente desarrollan resistencias más altas.

La resistencia a la compresión también es determinada por la relación de agua/cemento requerida. Al respecto, en el Cuadro 5 se observan valores aproximados pero relativamente seguros para concretos que contengan cemento Pórtland tipo I.

¹⁷ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for determination resistivity of soils using Wenner method the four electrodes. ASTM, 1984. (ASTM G57-78 Reapproved 1984)

¹⁸ ANDRADE, C.; ARAGONCILLO, J.; IZQUIERDO, D.; RODRIGUEZ, J. A Validated Users Manual for assessing the residual service life of concrete structures. Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura. CONTECVET IN30902I. [online]. GEOCISA E INSTITUTO EDUARDO TORROJA [cited jul., 2002]. Disponible en <www.ietcc.csic.es/public_elec/Formulario_Contecvet.html>

¹⁹ SIKA. Informaciones técnicas SIKA. Resistencia real de diseño de una mezcla de concreto. ISSN 0122-0599. DCT-SI-48-10-95

Cuadro 5. Relación entre la resistencia a la compresión del concreto y la relación agua/cemento para concreto sin inclusión de aire

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN A LOS 28 días (Kg/cm ²)	RELACION AGUA/CEMENTO MAXIMA PERMISIBLE	
	Relación absoluta por peso	Litros por saco de cemento de 50 Kg
175	0.65	324
210	0.58	293
245	0.51	257
280	0.44	222
315	0.38	191
350	0.31	151

1.2. ACERO DE REFUERZO

El acontecimiento más importante para el desarrollo de la industria fue, sin duda, el descubrimiento de la metalurgia del hierro, contenido en una gran cantidad de minerales que abundan sobre la tierra. Aunque transcurrieron milenios hasta llegar a la etapa rudimentaria de fabricación del acero y algunos siglos hasta la aparición de los primeros desarrollos industriales, bastaron algunas decenas de años para el nacimiento de las grandes siderúrgicas, convirtiendo al acero en el metal dominante de la civilización industrial²⁰.

El acero es una aleación de hierro y carbono con un contenido de carbono hasta un 2% y pequeñas cantidades de manganeso, silicio, azufre y fósforo. Si el contenido de carbono está comprendido entre 2 y 4.4% se le conoce como "fundición" o hierro colado. El acero presenta numerosas ventajas sobre el hierro y sobre la fundición: es más duro que el hierro, y todavía más endurecible mediante el procedimiento del temple*. También es elástico y por tanto mucho menos quebradizo que la fundición de hierro. Además es de los materiales corrientes, el que presenta la mayor resistencia por unidad de sección. En pocas palabras, es casi la aleación de hierro ideal²¹

En el acero de refuerzo lo más importante es la capacidad para ser deformado plásticamente²². Además, debido a su bajo carbono equivalente (0.3%), las barras corrugadas son altamente soldables.

²⁰ EDUCAR CULTURAL RECREATIVA. Gran Enciclopedia temática La Clave del Saber. Bogotá: Educar Cultural Recreativa Ltda., 1985. Vol. 16. p. 154

* Inmersión repentina del acero al rojo en un líquido frío

²¹ EDUCAR CULTURAL RECREATIVA, Op. cit., Vol 10. p.10.

²² ASOCIACION COLOMBIANA DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL, ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE INGENIERÍA SÍSMICA, SECCIONAL COLOMBIANA DEL AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Ensayos y Control de Calidad del Acero de Refuerzo. Santafé de Bogotá, 1994.

Al respecto, las barras de refuerzo corrugadas se emplean para la mayoría de las estructuras de concreto armado, sin embargo pueden emplearse barras o alambre liso para conformar espirales, estribos y mallas de alambre.²³

1.2.1. Proceso de producción. La siderurgia del acero se basa en el proceso de transformación del mineral de hierro y/o la chatarra en una aleación de hierro-carbono. En Colombia, existen dos tipos de siderúrgicas: la siderúrgica integrada la cual utiliza el mineral de hierro como materia prima para fabricar el acero (Acerías Paz de Río) y la siderúrgica semi-integrada, que utiliza la chatarra de acero como materia prima (Siderúrgica de Boyacá, Siderúrgica del Pacífico, Siderúrgica del Muña)²⁴.

Existen tres etapas generales en la fabricación del acero: hierro primario, proceso de aceración y proceso de transformación²⁵, las cuales se describen a continuación:

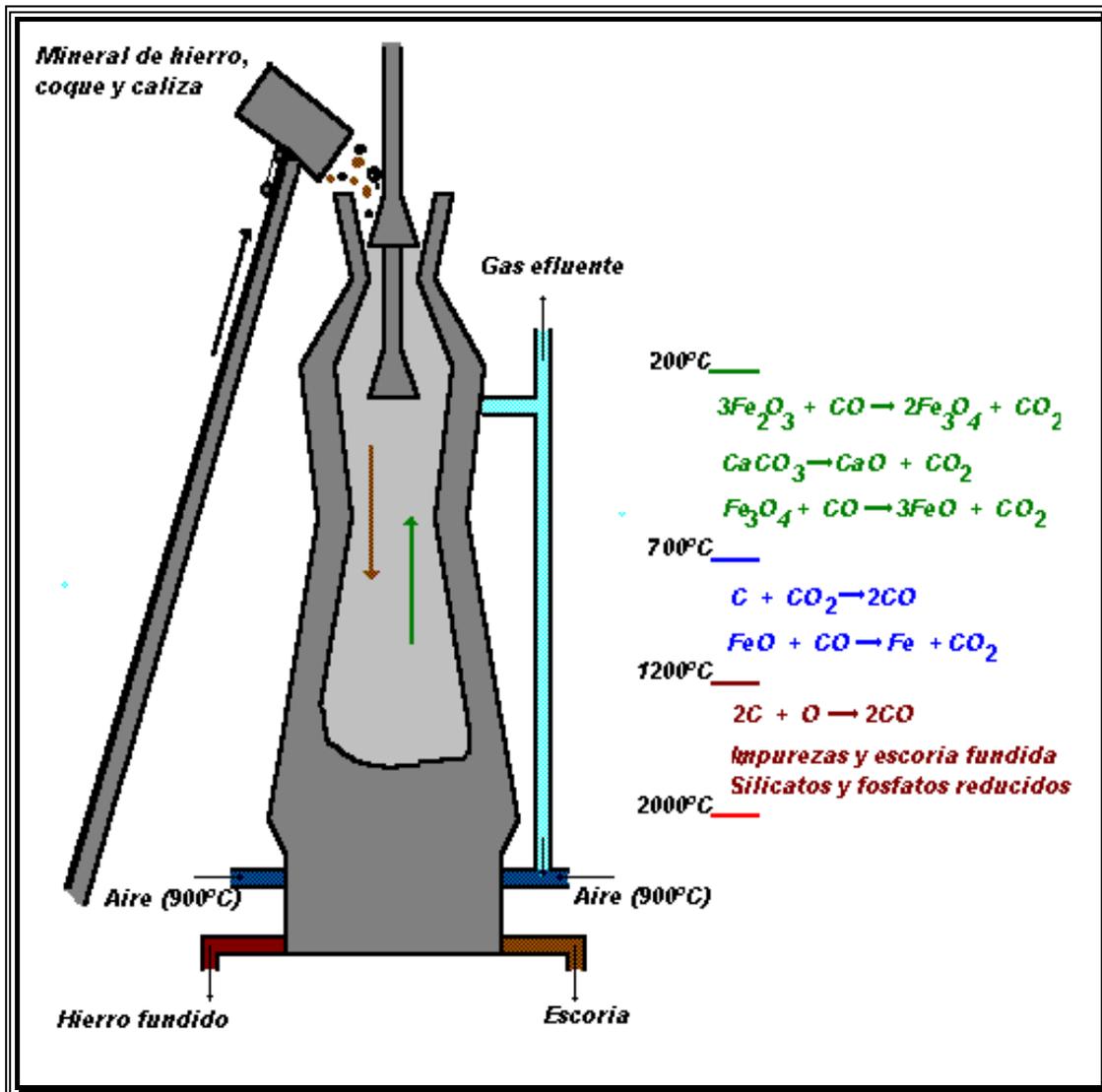
- **HIERRO PRIMARIO.** Etapa en la que se utiliza mineral de hierro triturado, cribado, molido, homogenizado y aglomerado, el cual se introducen en el alto horno, de 40 metros de altura. Allí el mineral de hierro, constituido mayoritariamente por óxido de hierro, se mezcla con el coque proveniente de la destilación del carbón y se reduce por acción del carbono, a temperatura de fusión entre 1620 y 1640 °C. En este proceso se elimina el oxígeno para dejar libre el hierro metálico que se combina con el elemento carbono existente en el horno, Figura 1. El producto resultante es una fundición líquida que se conoce como arrabio, la cual contiene de un 94 a un 96% de hierro, de un 3 a un 4% de carbono y otros elementos (silicio, manganeso, fósforo, azufre).
- **PROCESO DE ACERACIÓN.** Es la etapa en la cual, a temperatura de fusión, se llevan acabo las ferroaleaciones necesarias para cumplir las normas exigidas para el tipo de acero deseado. La fundición líquida obtenida en la etapa anterior, se vierte en un convertidor, junto con cal y chatarra de recuperación. A esta mezcla se le insufla oxígeno, lo que permite transformar la fundición líquida, asegurando al mismo tiempo una elevación de la temperatura de 1250 a 1600°C, y la eliminación de los elementos indeseables: carbono (cuando el acero tiene una proporción de carbono mayor que la fundición), silicio, fósforo, azufre, entre otros. Luego, el acero líquido se somete a un proceso de enfriamiento controlado que garantiza un grano fino e imprime elevadas propiedades mecánicas, excelentes propiedades de ductilidad, aptitudes al doblado y desdoblado. El enfriamiento se realiza gradualmente en una máquina de colada continua en donde el acero líquido pasa a través de moldes cuadrados hasta su solidificación completa, momento en el cual este metal se extrae con ayuda de unos rodillos. El semiproducto obtenido es determinado por la sección de la lingotera, denominándose *lingote* si es de sección rectangular o *palanquilla* si es de sección cuadrada.

²³ MTC – DGCF. Manual de diseño de puentes. [online]. MTC-DGCF. [cited dic., 2003]. Disponible en <<http://www.mtc.gob.pe/NormasPuentes2002/manual/titulo2-5.pdf>>

²⁴ ASOCIACION COLOMBIANA DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL et al., Op. cit.

²⁵ EDUCAR CULTURAL RECREATIVA, Op. cit., Vol. 16. p.155.

Figura 1. Diagrama de un alto horno²⁶



- **PROCESO DE TRANSFORMACIÓN.** Los semiproductos obtenidos en el proceso de aceración, pueden ser sometidos a un tratamiento térmico previo para luego ser llevados a sistemas mecánicos que permitirán obtener productos finales mediante laminado, forja, estirado o cualquier otro proceso que le de la forma final al producto

²⁶ ABRIL CAMPOS, Diana Marcela. Obtención, a nivel de laboratorio, de coque formado para uso metalúrgico a partir de algunos carbones colombianos de tipo coquizable y no coquizable. Santafé de Bogotá, 1998, 140 p. Trabajo de grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química. Laboratorio de Investigación en Combustibles. p. 41.

siderúrgico. Estas formas pueden ser láminas, hojalatas, ángulos, barras y alambres.

1.2.2. Evaluación del acero de refuerzo. Las estructuras de concreto armado deben poseer una ductilidad adecuada que le permita absorber deformaciones. El mayor responsable del comportamiento dúctil de la estructura es el acero de refuerzo por lo cual es de vital importancia realizar un adecuado control de calidad para este elemento.

Las características del acero de refuerzo, descritas a continuación se regulan bajo la Norma Técnica Colombiana NTC 2289 o ASTM A 706.

1.2.2.1. Propiedades químicas. Las normas NTC 2289 y ASTM A 706 que rigen la fabricación de los aceros de refuerzo establecen los máximos porcentajes de algunos minerales al ser medidos en la colada en caliente de la Siderúrgica, tal como se relaciona en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química del acero de refuerzo en la colada

ELEMENTO	PORCENTAJE MÁXIMO
Carbono	0.300
Manganeso	1.500
Silicio	0.500
Azufre	0.045
Fósforo	0.035

El análisis de composición química en el acero de refuerzo debe incluir la determinación del carbono equivalente el cual no puede exceder al valor de 0.55%²⁷.

1.2.2.2. Propiedades físicas. Es importante controlar en obra el área equivalente de la barra y los requisitos para el corrugado.

El área equivalente de la barra se controla por medio del peso por metro, para garantizar que la barra sea del diámetro especificado. La variación del peso permisible por las Normas Técnicas Colombianas, NTC, es máximo del 6%.

Los requisitos a controlar en el corrugado son espaciamiento, altura, ancho e inclinación.

1.2.2.3. Propiedades mecánicas. Considerando que el acero de refuerzo es el elemento de mayor absorción de los esfuerzos que sufre el concreto armado, dicho

* La ductilidad es la propiedad física de los materiales que le confiere capacidad de deformación en el rango inelástico.

²⁷ ASOCIACION COLOMBIANA DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL et al., Op. cit.

elemento debe poseer alta ductilidad, como ya se había mencionado. La ductilidad se controla a través de las propiedades de tracción y de doblamiento.

El ensayo de doblamiento consiste en doblar una barra de acero de refuerzo alrededor de un mandril de un diámetro predefinido. Posterior a este ensayo, la barra de acero no debe presentar fisuras ni rupturas.

En cuanto a la resistencia a la tracción, esta propiedad junto con la capacidad de deformación en el rango inelástico son los más importantes requisitos que debe cumplir el acero de refuerzo. En los ensayos de tracción se determina la curva de esfuerzo-deformación del acero de refuerzo en la cual se deben determinar los siguientes parámetros:

- La resistencia a la fluencia, indica el esfuerzo bajo el cual el material deja de ser elástico para adquirir propiedades de plasticidad.
- La resistencia última o máxima indica el esfuerzo al cual el material se deforma sin perder sus propiedades mecánicas de resistencia y estructurales.
- La deformación unitaria en el punto de rotura o de falla, indica el esfuerzo bajo el cual el material se rompe. La deformación unitaria es la elongación que sufre el material por unidad de longitud y se mide a través del porcentaje de elongación.

1.2.2.4. Figuración y colocación. Hace referencia al adecuado doblado en obra, de las varillas de acero de refuerzo indicadas en el título C.7 del CSR-84. Dobleces inadecuados pueden producir daños por aplastamiento en el concreto o deficiencias estructurales por falta de anclaje del refuerzo, el cual tiende a saltarse bajo cargas elevadas.

Las normas que regulan la fabricación y aceptación de los aceros de refuerzo en Colombia son la NTC 2289, 248 y 245, y en América las normas ASTM A706 y A615.

Al igual que el concreto, el diseño y construcción de edificaciones en el medio colombiano está regido por el Código Colombiano de Construcciones Sismo Resistentes, CSR-84. En lo que respecta a estructuras de concreto reforzado el Título C del CSR-84 establece los requisitos que deben seguirse.

1.3. CORROSION EN CONCRETO ARMADO

Diversos estudios, efectuados en diferentes países, sobre los efectos económicos de la corrosión metálica, señalan que el costo de la corrosión representa aproximadamente entre un 2 y un 5% del Producto Nacional Bruto, de los cuales alrededor de un 20-25% pudiera haberse evitado. Un estudio realizado en la Gran Bretaña, conocido como informe Hoar, precisa que para este país el sector de la construcción ocupa el tercer lugar

en cuanto a costos debidos a la corrosión, antecedido por los sectores de transportes y naval respectivamente²⁸.

Es precisamente en el sector de la construcción donde, como se había mencionado, el concreto armado se destaca en la actualidad como el material más utilizado, por lo que se hace primordial el estudio de su desgaste por procesos corrosivos.

Este capítulo enmarca la corrosión que se presenta en el concreto armado referido especialmente a las estructuras expuestas en zonas de influencia marina, catalogadas como ambientes de alta agresividad.

La corrosión del acero en el concreto es usualmente prevenida por una capa pasiva de óxido férrico gamma (γ -FeOOH) formada en el medio alcalino que caracteriza al sistema. Asumiendo que el hierro a pH altos es oxidado directamente al estado férrico, o asumiendo que el hierro pasa a Fe^{2+} e inmediatamente se oxida a Fe^{3+} , entonces la reacción de formación de la capa pasiva puede ser descrita de la siguiente manera²⁹:



Si bien el concreto ofrece una protección física y química al acero de refuerzo, se debe tener en cuenta que debido a su constitución discontinua, el concreto contiene una gran cantidad de poros los cuales pueden estar interconectados, haciéndolo permeable a líquidos y gases. Esto es de gran importancia para el proceso de corrosión, pues tanto el agua como el oxígeno pueden difundirse hacia el acero de refuerzo a través de la porosidad de la masa de concreto, facilitando la acción de iones solubles como el cloruro³⁰, que potencian el proceso de corrosión, caso imperante en ambientes costeros donde la estructura de concreto está en contacto frecuente con el agua de mar y la atmósfera marina.

Existen condiciones que de origen favorecen el proceso de corrosión, como son³¹:

- ✍ Excesiva porosidad del concreto
- ✍ Reducido espesor del recubrimiento de concreto sobre el refuerzo
- ✍ Existencia de grietas en la estructura
- ✍ Alta concentración de agentes corrosivos en los componentes del concreto

²⁸ AVILA, Javier y GENESCA, Juan. La Ciencia para Todos. Más allá de la herrumbre [online]. México, dic. 1996 [cited 27 may., 2002]. Disponible en <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/SEC_7.htm>

²⁹ HAUSMANN, D.A. A probability Model of Steel Corrosion in Concrete. En: Materials Selection & Design. (Oct. 1998) 5p.

³⁰ El efecto producido por los cloruros (agua de mar) en un medio ambiente marino, es sustituido por el dióxido de azufre presente en ambientes industriales y/o urbanos. FARÍAS y PULIDO, Op. cit., p.4.

³¹ GIRON VARGAS, Op. cit.

La herrumbre (óxido e hidróxidos de hierro) que se va formando como resultado del proceso de corrosión en el acero, por una parte disminuye la sección original de la varilla, y por otra, hace perder la adherencia inicial y deseada entre el acero y el concreto. Dicha herrumbre ocupa un volumen 2 a 4 veces mayor que el acero sin corroer, provocando una presión expansiva que ejerce una significativa fuerza de tensión sobre el concreto que lo rodea, ocasionando la formación de grietas que se propagan ya sea hacia la superficie o hacia el refuerzo de acero más cercano, causando delaminación. Una pequeña pérdida de acero puede causar delaminación, pero la integridad estructural a menudo permanece intacta hasta que la corrosión haya removido una cantidad significativa de acero.

El proceso continua hasta que la herrumbre aparece en la superficie del concreto y se pueden observar las estructuras manchadas, lo cual es evidencia de que el proceso de corrosión en la varilla de acero de refuerzo se encuentra muy avanzado y de que la seguridad de la estructura se encuentra en un nivel de riesgo significativo, ya que la corrosión del acero puede debilitar o destruir una estructura por pérdida de las propiedades mecánicas del sistema.

La capacidad estructural puede ser perdida rápidamente cuando la corrosión ocurre en una zona de anclaje, ya que los esfuerzos de adhesión generan esfuerzos de tensión al concreto. Aun una insignificante pérdida de metal en la superficie del acero de refuerzo puede ser suficiente para resquebrajar la cubierta de concreto y causar pérdida de adhesión y anclaje, llegando a originar la caída del concreto, el incremento de la corrosión y la pérdida de resistencia, todo lo cual tiene una repercusión económica directa y negativa^{32 32}.

En general, la película de óxido protector, formada sobre el acero de refuerzo, será destruida si este no queda inmerso totalmente en el concreto; si la alcalinidad es perdida por reacción con gases agresivos o por una excesiva cantidad de cloruros u otros iones agresivos³². La corrosión del acero de refuerzo existente dentro del concreto se origina por la presencia exclusiva de oxígeno y humedad en las proximidades de las barras, pero la existencia de cloruros libres en el medio que las rodea es un desencadenante del proceso.

Esencialmente para el concreto se tienen tres tipos de corrosión³³:

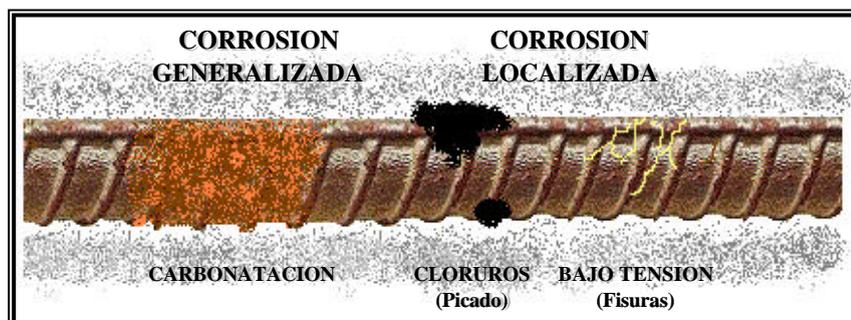
- *Corrosión general*, ocurre cuando sucede carbonatación, este es el caso en el cual el hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono presente en el aire de manera que propicia una caída de pH y por tanto se inicia el proceso de corrosión. Esto significa que la capa pasiva se pierde y entonces toda la superficie se empieza a corroer.
- *Corrosión por esfuerzo*, se presenta en estructuras sometidas a esfuerzo por tensión lo cual ocasiona fisuras.

³² AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, Op. cit.

³³ SIMOES, Op. cit.

- *Corrosión por picadura*, que ocurre debido a una caída local anormal del pH en presencia de cloruros, cuyo ataque indica que la protección física ha fallado, es decir que la barrera física no impidió que los iones llegaran a la superficie del metal.

Figura 2. Tipos de corrosión en acero de refuerzo



Debido a su alto contenido de cloruros, el agua de mar se constituye en un elemento agresivo para el concreto y el acero de refuerzo ya que propicia y acelera el fenómeno de la corrosión, siendo crítico en zonas donde se presentan ciclos de humedecimiento y secado del concreto. En las franjas costeras, la brisa marina acarrea importantes contenidos de humedad que naturalmente lleva en sí cloruros, de esta manera, estructuras que no están en contacto directo con el agua de mar, sufren igualmente su acción corrosiva.

Los cloruros se vuelven así un elemento activo en el proceso de daño y degradación de las estructuras de concreto en franjas marítimas. De acuerdo con la concentración con que se presenten en el agua de mar, quedará definido su grado de agresividad, por lo que algunas zonas tienen un mayor potencial de daño que otras.

En un ambiente marino, los iones cloruro del agua de mar se acumulan en la superficie del concreto y lentamente se transportan a través del recubrimiento de concreto hasta llegar a la armadura. Cuando la concentración de los iones cloruro en la superficie del acero de refuerzo alcanza valores que exceden un nivel crítico, la armadura corre el peligro de despasivarse y dar inicio al proceso de corrosión por picado.

Dentro de los modelos de durabilidad propuestos que relacionan la degradación por corrosión del acero de refuerzo en concreto en función del tiempo, se encuentra el modelo de Tutti, el cual indica que el periodo de vida útil de la estructura (TVU) es la suma del lapso de tiempo que tarda el ión cloruro en atravesar el recubrimiento, alcanzar el acero y provocar su despasivación (T1) más el tiempo entre la pérdida de protección de la película pasiva y la manifestación externa de los daños por corrosión (T2)³⁴. Después del periodo de vida útil se tendría el punto de falla al cual no se espera llegar. El objetivo de la

³⁴ TORRES ACOSTA, Op. cit., p.1-2.

inspección y del empleo de técnicas para obtener información sobre el estado del acero es hacer que la duración de estos periodos sea lo más larga posible³⁵.

Sánchez de Guzmán³⁶, define cuatro conceptos de vida útil en cuanto a la estabilidad de las estructuras de concreto:

- *Vida útil del proyecto o periodo de iniciación*: Es aquel periodo de tiempo necesario para que un mecanismo de daño o un agente agresor dé inicio al deterioro del concreto simple o armado. La vida útil del proyecto se cumple cuando la barrera de protección del concreto ha sido vencida por el agente agresor, pero aun no se ha iniciado el debilitamiento de la estructura.
- *Vida útil de servicio*: Es el periodo que se inicia desde la ejecución de la estructura hasta que se completa un cierto y determinado nivel aceptable de deterioro. Este concepto comprende el periodo de iniciación y el periodo de propagación del daño.
- *Vida última o total*: Definida como el periodo de tiempo que va desde que se inicia la ejecución de la estructura hasta que se presente su colapso parcial o total. La vida última es la suma de los periodos de *iniciación* del deterioro, de *propagación* del mecanismo de daño o del agente de deterioro y del *colapso* parcial o total.
- *Vida útil residual*: Corresponde al periodo de tiempo en que la estructura todavía es capaz de desempeñar sus funciones. Si durante la vida en servicio de una estructura se realiza una inspección, una evaluación y un diagnóstico, a partir de ellos se puede determinar con alguna aproximación la vida útil residual de la estructura.

La corrosión electroquímica de los elementos consiste básicamente en la conexión eléctrica o electrolítica entre un cátodo y un ánodo, es así como la corrosión comúnmente avanza formando celdas electroquímicas con áreas anódicas y catódicas sobre el metal. En relación con el acero embebido en el concreto, las barras de refuerzo actuarán como un conductor eléctrico donde las zonas anódicas y catódicas se encuentran eléctricamente conectadas por el electrolito, ubicado en los poros del concreto.

Como ya se ha referido anteriormente, la pasta de cemento no carbonatada tiene un pH mínimo aproximado de 12 y el acero de refuerzo no se corroe en esa circunstancia, fundamentalmente debido a la presencia de una película pasivante microscópica de óxido que evita su disolución anódica. No obstante, si el pH disminuye a menos de 10 por la acción de efectos tales como la carbonatación, la corrosión puede iniciarse³⁷. El efecto de la carbonatación puede disminuir el pH a niveles de 8 o 9, resultando en corrosión del acero cuando están presentes la humedad y los iones cloruro disueltos en agua de poro. La corrosión por cloruros en el acero se puede expresar mediante la siguiente reacción anódica:



³⁵ SIMOES, Op. cit.

³⁶ SANCHEZ DE GUZMAN, Diego. Durabilidad y patología del concreto. Asocreto, 2002.

³⁷ GIRÓN VARGAS, Op. cit.

Donde la reacción catódica estaría dada por el oxígeno disponible, de la siguiente manera:



Durante el proceso de corrosión, el oxígeno es consumido y genera los productos de corrosión; el agua se necesita para permitir que el proceso de corrosión se mantenga y continúe, su presencia se relaciona con la generación de óxido férrico. Así, el resultado principal y más grave de la acción de los cloruros sobre el acero de refuerzo lo constituye la corrosión acelerada que éste sufre a consecuencia de su acción como catalizador en ese proceso electrolítico³⁹.

Estas reacciones probablemente ocurren de manera continua en concreto contaminado por cloruros, pero su efecto es evidente solo cuando la corrosión por picadura se inicia. Considerando las reacciones anódicas que se presentan, se puede hablar de una competencia entre las reacciones de pasivación y de corrosión la cual se puede expresar como una función de la relación Cl⁻/OH⁻ y de la disponibilidad de oxígeno. Hausmann, sugiere que el umbral para el inicio de la corrosión por picadura en concreto armado es probable que se encuentre en el rango de 0.66 a 1.4 de la relación Cl⁻/OH⁻³⁸.

Dado que factores como la temperatura, el pH de la solución del poro, la proporción de cloruros solubles, el contenido de aluminato tricálcico en el cemento, la fuente del cloruro, la fuerza iónica de la solución, la resistividad del material³⁹, el tipo de cemento, la relación agua/cemento, el curado y la compactación, el contenido y la variación de la humedad, el tipo y el estado superficial del acero así como la disponibilidad de oxígeno, entre otros criterios, influyen sobre el umbral o nivel crítico de cloruros para el inicio de la corrosión, en la literatura se encuentran diferentes estudios que reportan diferentes valores, algunos de los cuales se relacionan en el Cuadro 6 y en el Cuadro 7.

Se espera tener umbrales de cloruro más elevados para las relaciones a/c bajas que para las altas. Esto ocurre porque en ambientes saturados, como podrían ser las partes internas del concreto más denso, donde el agua se evapora con mayor lentitud, hay una carencia de oxígeno que promovería la reacción catódica. Por lo tanto, el cloruro se acumula junto a la barra hasta que hay oxígeno en cantidad suficiente para catalizar la reacción de corrosión. Estas son las razones posibles por las que a mayor relación a/c se tiene un menor umbral para concretos expuestos a 50 m de la orilla del mar⁴⁸.

Cabe destacar que, en opinión de diversos autores, la corrosión puede iniciarse por la acción de iones cloruro sobre el acero de refuerzo, aun en ambientes con un pH superior a 10 u 11.

³⁸ HAUSMANN, Op. cit.

³⁹ CASTRO BORGES, Pedro. El umbral de los cloruros para despasivar el acero de refuerzo. Criterios y resultados en el mundo. [online]. IMCYC [cited jul. 2003]. Disponible en <<http://www.imcyc.com/revista/2001/enero2001/umbral1.htm> >

Cuadro 6. Umbral de cloruros para inicio de la corrosión

AUTOR	Relación Cl ⁻ /OH ⁻	% Cl ⁻ por peso de cemento	%Cl ⁻ por peso de concreto	Kg/m ³	ppm Cl ⁻
Hauszman ³⁸	0.66-1.4				
Almeida y Ferreira ⁴⁰	> 0.6	0.2-0.4			
Torres ⁴¹		0.5%	0.4-1%		
Tesis UIS ⁴²			0.4%		
				0.61 a 0.89	333 a 500
Federal Highway Administration ⁴⁵		0.15% tolerable y 0.3% peligroso			
Andrade et al ⁴³		0.4%	0.1%		
	2 a 8		0.05 a 1		
Srividya and Shantarajv ⁴⁴		0.15 - 0.4			

Cuadro 7. Umbral de cloruros para el inicio de la corrosión de acuerdo a la relación agua/cemento

AUTOR	Relación a/c	% Cl ⁻ por peso de cemento
Andrade et al ⁴⁶	0.4	1.8 a 2
	0.44	1.7
	0.5	1.2 a 1.5
	0.6	0.9 a 1
Castro ⁴⁵	0.76 – 0.46	0.54 – 3.13

A nivel mundial, el mejoramiento en la calidad del concreto y la determinación del estado de corrosión del acero, han venido estudiándose a través de diferentes técnicas, las cuales se tratarán en el capítulo siguiente.

⁴⁰ ALMEIDA M. Elisabete; FERREIRA, Mario G.S. Corrosao Atmosferica, Mapas de Portugal. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnología Industrial, INETI; Instituto Superior Técnico, IST, 1998

⁴¹ TORRES ACOSTA, Op. cit.

⁴² HERNANDEZ BALLESTEROS, Rodolfo y SUAREZ VERA, Sandra Jeaneth. Efecto del ión cloruro en el acero de refuerzo expuesto a soluciones simuladas de concreto. Bucaramanga, 1999. Trabajo de grado (Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

⁴³ ANDRADE et al. Op. cit.

⁴⁴ SRIVIDYA, Verma and SHABTHARAJV, Kumarappachar. Evaluation of diffusion coefficient of chloride in concrete. En: CONFERENCE PROGRAM. Abstracts. MMC2001-631 Friday, June 29. p.76

⁴⁵ CASTRO BORGES, Op. cit.

2. ASPECTROS ELECTROQUÍMICOS DEL PROCESO DE CORROSIÓN

Los metales, en su mayor parte, son obtenidos a partir de especies minerales estables en condiciones naturales. Una vez se extraen, al ser expuestos al medio ambiente tienden a estabilizarse energéticamente, regresando a su estado químico inicial. El paso espontáneo de estos materiales a su estado natural oxidado se conoce como CORROSIÓN⁴⁶. Por tanto, este es un proceso a veces inevitable, cuya prevención es difícil siendo posible aplicar mecanismos de control y protección contra el mismo.

Esencialmente, la corrosión es un proceso espontáneo de naturaleza electroquímica, ya que sobre la superficie metálica hay flujo de electrones y transformaciones químicas, que resultan de la formación simultánea de multitud de zonas anódicas y catódicas interconectadas por medio de un electrolito.

Este fenómeno es el responsable directo de la destrucción de materiales constructivos, de los daños indirectos que esta falta provoca y de los inconvenientes que suponen su sustitución, representando así un verdadero problema económico.

En esta sección trataremos los aspectos fundamentales relacionados con el desarrollo electroquímico del proceso de corrosión, como antesala a la descripción de la técnica de Espectroscopía de Impedancia, la cual se realizará en el capítulo siguiente.

2.1. CELDA ELECTROQUÍMICA⁴⁷.

La celda electroquímica es un dispositivo constituido por dos o más electrodos inmersos en una solución conductora llamada electrolito, en la cual se presenta la dilución de uno de los electrodos y la reducción de agentes oxidantes como oxígeno e hidrógeno, sobre la superficie de los otros electrodos. Dichos procesos de carácter electroquímico son reacciones de oxido-reducción que rigen la oxidación o corrosión de los metales. La reacción electroquímica presenta dos tipos de conducción: La *conducción iónica* (dada

⁴⁶ WILSON WALTON. Protección Catódica. [online]. [cited 18 abr., 2002]. Disponible en <<http://www.wilsonwalton.es/wilsonwalton/protecci.htm>>

⁴⁷ AVILA y GENESCA, Op. cit.

por la movilidad de las especies disueltas en el electrolito) y la *conducción electrónica* (dada por la movilidad de los electrones en el metal).

Si la celda electroquímica produce energía eléctrica causada por el consumo de energía química, se habla de una *celda galvánica*. Si por el contrario, la celda electroquímica consume corriente de una fuente externa almacenando como consecuencia energía química, se habla de una *celda electrolítica*.

Una *celda de corrosión* es una celda galvánica⁴⁸ en la cual las reacciones electroquímicas que tienen lugar conducen a la corrosión. Una celda de corrosión de dimensiones muy pequeñas, < 0.1 mm, se conoce como *celda de acción localizada* o *microcelda galvánica*. Estas celdas locales se encuentran, por ejemplo, en metales con recubrimientos que presentan buena conductividad eléctrica o en inclusiones de óxidos, sulfuros, carbón, cloruros, entre otros. La acción de estas celdas a menudo conduce a un ataque localizado, como es el caso de la corrosión por picado o de la corrosión bajo tensión.

Para la notación de los dos electrodos en una celda electroquímica, ya sea galvánica o electrolítica, son válidas las siguientes definiciones generales:

- El *ánodo* es el electrodo a través del cual, la corriente positiva pasa hacia el electrolito.
- El *cátodo* es el electrodo al cual entra la corriente positiva proveniente del electrolito.
- La reacción anódica es una oxidación y la reacción catódica una reducción.

Cabe anotar que particularmente en una celda galvánica, la corriente positiva fluye del polo positivo al negativo en el circuito externo, mientras que dentro de la celda, la corriente positiva fluye en sentido inverso.

2.2. TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA^{49 50}.

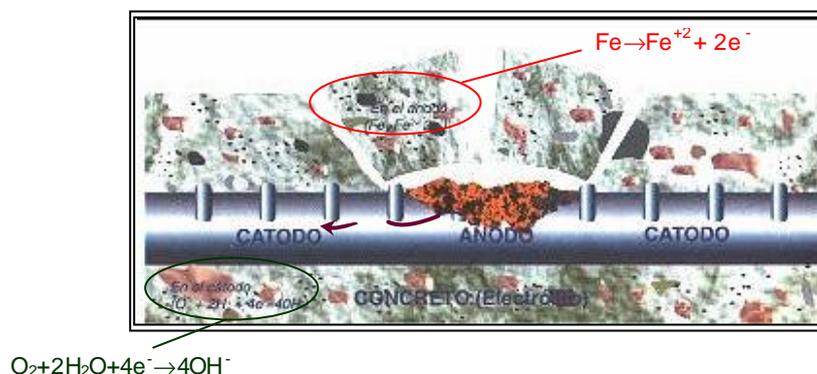
El proceso de corrosión especialmente en los metales, es un proceso electroquímico, donde suceden reacciones de oxidación y reducción, estableciéndose un intercambio de electrones que genera el paso de una corriente eléctrica de componente continua entre un ánodo y un cátodo, a través de un medio conductor, tal como se esquematiza en la Figura 3.

⁴⁸ PIRON, D.L. The Electrochemistry of Corrosion. Published by NACE International. Segunda Edición. 1994. p.107.

⁴⁹ ASOCIACION COLOMBIANA DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL et al. Op. cit.

⁵⁰ JONES, Denny A. Principles and prevention of corrosion. Second Edition, Prentice Hall, 1996

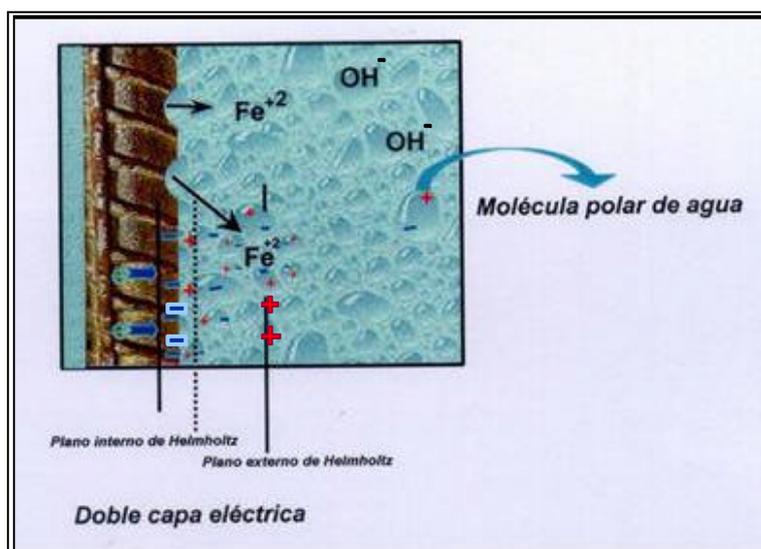
Figura 3. Diagrama de formación de zonas anódicas y catódicas



2.2.1. Potencial de electrodo. Al estar en contacto el metal con el electrolito, se establece entre ellos una diferencia de potencial, generando una fuerza electrostática que forma una distribución de cargas en la interfase. La distribución de cargas es el resultado de la polarización de las moléculas de agua en la interfase, debido a la atracción que los electrones móviles contenidos en el metal conductor ejerce sobre dichas moléculas. Esta zona se conoce con el nombre de plano interno de Helmholtz, en la cual la capa formada evita el paso de las especies cargadas (iones), desde la solución a la superficie del metal.

Existe otra zona conocida como el plano exterior de Helmholtz, en donde se presenta el proceso de solvatación del catión Fe^{++} . Estos dos planos conforman la doble capa eléctrica, que puede ser representada mediante un capacitor eléctrico, como se ilustra en la Figura 4. Es allí donde se suscitan procesos de gran interés como son la dispersión, la adsorción, la adhesión, la activación, la difusión, la migración, entre otros.

Figura 4. Representación de la doble capa eléctrica a través de un capacitor eléctrico cargado



2.2.1.1. Energía libre de Gibbs y potencial de electrodo. La Termodinámica permite conocer el cambio de la energía desarrollada en la reacción electroquímica de corrosión. Dicho cambio proporciona la fuerza que conduce y controla la dirección espontánea de la reacción química. El cambio de la energía libre conocida con el nombre de energía libre de Gibbs, ΔG , puede ser asociado con el potencial electroquímico, E , de la celda de corrosión cuando alcanza el equilibrio, a través de la relación fundamental expresada por la Ecuación 4

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

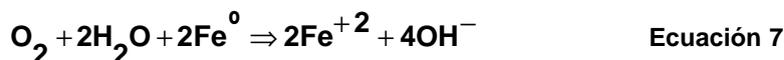
- ΔG = Energía libre de Gibbs, J/mol_{Fe}
- n = Cantidad de electrones transferidos en la reacción, mol_e/mol_{Fe}
- F = Constante de Faraday, igual a 96500 Coulomb/mol_e.
- E = Potencial de la celda electroquímica, V

La relación enunciada en la Ecuación 4, expresa que la cantidad de carga total $n \cdot F$, transferida bajo el potencial eléctrico E , determina la energía libre de Gibbs, ΔG . El signo menos se incluye para conformar la convención de que potenciales positivos E , resultan en un cambio de la energía de Gibbs negativa, para reacciones espontáneas.

La oxidación del hierro en medio alcalino representada a través de la reacción anódica en la Ecuación 5, y la reducción del oxígeno sobre el hierro en medio alcalino ilustrada mediante la reacción catódica en la Ecuación 6, constituyen las reacciones de la celda electroquímica, cada una de las cuales recibe el nombre de reacción de media celda.



La reacción electroquímica total de oxido-reducción, que representa la disolución del hierro y reducción del oxígeno se muestra en la Ecuación 7:



Las reacciones de media celda tienen un análogo con el cambio de la energía libre y es el potencial de electrodo de media celda representado por E_{eq} . Para la reacción anódica y catódica mostrada en las ecuaciones 5 y 6, el potencial de electrodo de media celda es E_a y E_c , respectivamente. La diferencia de los potenciales de electrodo de media celda es igual al potencial de la celda, como se muestra en la Ecuación 8:

$$E = E_c - E_a \quad \text{Ecuación 8}$$

2.2.1.2. Serie electromotriz. Cuando las reacciones electroquímicas de los reactantes y productos ilustradas en las ecuaciones 5 y 6, se toman bajo unos parámetros estándar, los cuales definen un estado de equilibrio, los potenciales de electrodo de media

celda se designan como E_a° y E_c° . Los parámetros seleccionados son la actividad química, la concentración de las especies, la temperatura y la presión para gases. La actividad para cada reactivo y producto se toma como la unidad a temperatura de 25 °C y una presión de 1 Bar. Dichos potenciales reciben el nombre de potenciales de electrodo de media celda estándar.

Los potenciales de electrodo de media celda estándar medidos bajo estas condiciones y respecto a otra media celda, llamada electrodo de referencia, constituyen los potenciales de la serie electromotriz. En esta serie se clasifican los elementos metálicos según su tendencia termodinámica en nobles y activos, siendo los elementos nobles quienes presentan menos tendencia a corroerse, presentando potenciales más positivos. Los elementos activos son más susceptibles a presentar corrosión y su potencial de electrodo toma valores más negativos, como se aprecia en la Figura 5. El electrodo de referencia utilizado para conformar los potenciales de cada uno de los elementos en la serie electromotriz es el electrodo estándar de hidrogeno SHE.

Figura 5. Potenciales estándar de reducción que conforman la serie electromotriz⁵¹.

	Reaction	Standard Potential, e° (volts vs. SHE)
Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1.358
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ (pH 0)	+1.229
	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.118
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0.957
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 7) ^a	+0.82
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.799
	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0.771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 14)	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.342
	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0.15
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.138
	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH 7) ^a	-0.413	
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.447	
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0.744	
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.762	
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (pH 14)	-0.828	
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662	
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.372	
$Na^+ + e^- = Na$	-2.71	
Active	$K^+ + e^- = K$	-2.931

^a La tendencia termodinámica esta definida por la diferencia de potencial existente entre el metal y un electrodo de referencia, (Electrodo Estándar de Hidrógeno, SHE)

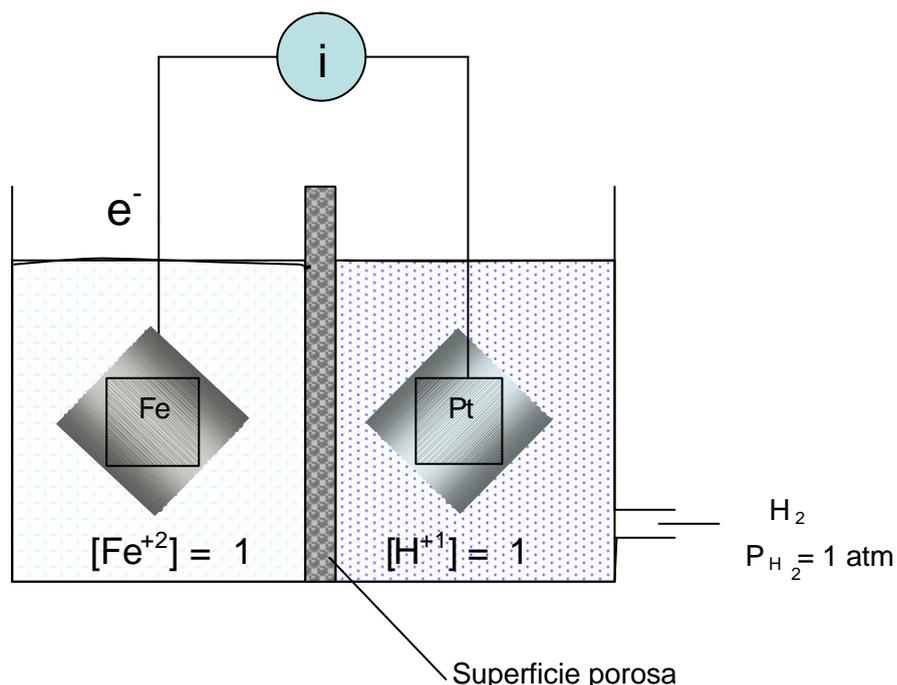
⁵¹ JONES, Op. cit., p.44.

Cabe aclarar que es imposible medir el valor absoluto del potencial de cualquier metal, por tal motivo se mide la diferencia de potencial existente entre dos metales, uno de ellos es el electrodo al cual se quiere determinar su estado termodinámico y el otro, para que la medida sea exacta y reproducible, es un electrodo de referencia el cual debe ser estable e inerte.

En la Figura 6, se presenta la conformación de la celda electroquímica para medir el potencial de celda entre dos materiales: electrodo de hierro en condiciones estándar y electrodo estándar de hidrogeno.

Las celdas electroquímicas encontradas comúnmente en sistemas industriales, donde los materiales se deterioran por corrosión no presentan condiciones estándar de actividad, concentración y presión. Por lo tanto para encontrar el potencial de electrodo de media celda, el Químico, Físico y premio Nóbel Alemán Walther Nernst aplicando los principios de la termodinámica a la pila eléctrica, encontró una relación entre los parámetros variables: actividad química, concentración, temperatura y presión, a través de la ecuación que lleva su nombre y que se presenta en la ecuación 9.

Figura 6. Celda electroquímica, constituida por un metal y el electrodo estándar de hidrogeno



$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{2.3RT}{nF} \ln \frac{[oxi]}{[red]} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde

- E_{eq} = Potencial de electrodo de la media celda, V
 E_{eq}^0 = Potencial de electrodo de media celda estándar, V
 R = Constante universal de los gases, 8.31E3 J/mol_e.*K
 T = Temperatura absoluta, °K
 n = Número de electrones transferidos en la reacción, adimensional
 F = Constante de Faraday, 96500 Coulomb/mol_e.
 $[oxi]$ = Actividad de la especie oxidada
 $[red]$ = Actividad de la especie reducida

2.2.2. Diagramas de Pourbaix. Una vez conocido el potencial de la celda electroquímica su variación con el pH, permite conocer la espontaneidad de las reacciones de corrosión, y por tanto, la estabilidad de las fases minerales del metal.

Si se contara con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y un medio, se podría tener una mejor idea de la tendencia que poseería ese metal, ante un conjunto dado de condiciones de potencial y de pH, pudiéndose estimar si el metal tiene tendencia a formar óxidos o hidróxidos, a disolverse completamente o si bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto⁵².

Hace algunas décadas, el investigador Belga Marcel Pourbaix no sólo obtuvo esos equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial de reducción (E_{eq}) y de la acidez (pH), a través de unos diagramas que llevan su nombre. Estos diagramas son una buena aproximación para el estudio del comportamiento de los distintos materiales en medio acuoso, en los cuales los equilibrios existentes entre un metal y agua a 25°C son representados por líneas que dependen del potencial, del pH o de ambos, delimitando así zonas de estabilidad termodinámica en donde el metal existe en alguna de sus formas: disuelto, como óxido, como hidróxido, como metal, entre otras variaciones⁵³.

Las zonas de estabilidad pueden ser clasificadas de acuerdo a su conducta de corrosión en:

✍ *Zona de inmunidad*, es el área del diagrama de Pourbaix en donde solamente la forma reducida del metal es estable. En esta zona el metal es termodinámicamente inmune

⁵² AVILA Y GENESCA, Op. cit.

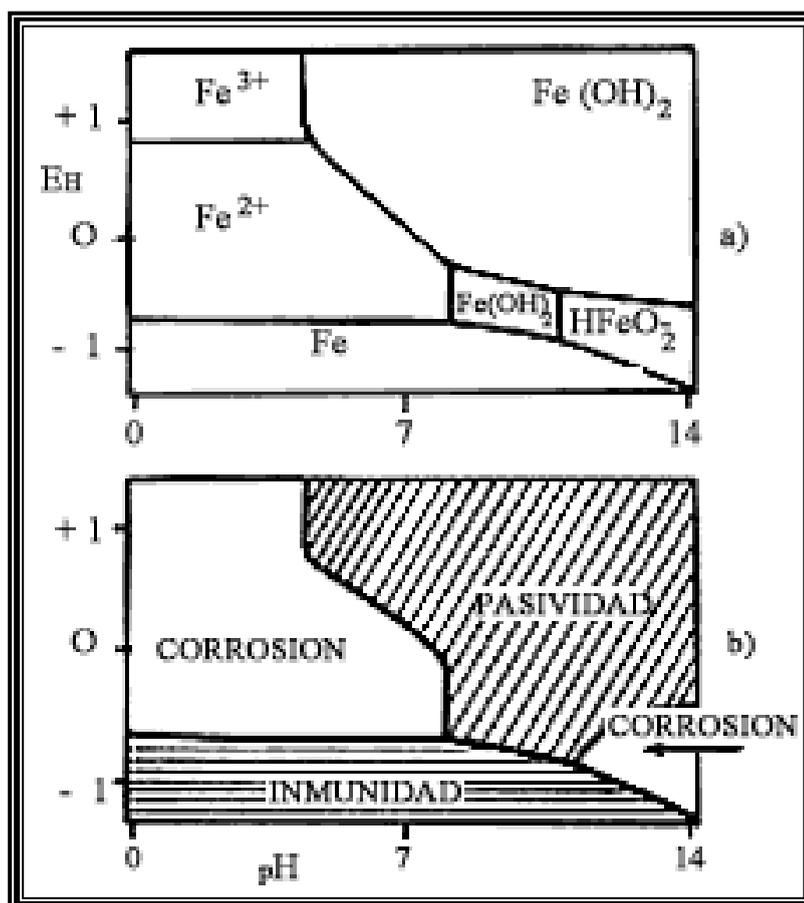
* Medido respecto al electrodo estándar de hidrógeno, SHE.

⁵³ PROCAINSA, S.A. La corrosión y su protección [online]. Barcelona [cited 18 abril, 2000]. Disponible en <<http://www.procainsa.com/informes/informe-pc.html>>

a la corrosión y se encuentra perfectamente preservado, bajo ciertas condiciones muy especiales de potencial y de pH.

- ✍ *Zona de corrosión activa*, en la cual el ión soluble del metal es estable. Esta zona se caracteriza por el predominio de las reacciones de oxidación, que causan la destrucción por combinación o disolución activa y continua del metal, siendo sus productos de corrosión solubles bajo las condiciones del medio.
- ✍ *Zona de Pasivación o pasividad*, que se caracteriza por la estabilidad de los óxidos. Corresponde a una zona de corrosión en ambiente alcalino, donde la fase formada constituye una película protectora de óxidos o hidróxidos sobre la superficie del metal, que evita el avance del proceso de corrosión. La formación de imperfecciones en la misma (pasivación imperfecta) conlleva la aparición de corrosión local, como por ejemplo la corrosión por picado.

Figura 7. Diagrama simplificado para el hierro en contacto con agua



Se puede estudiar para todos los metales las zonas de inmunidad, de corrosión activa, y de pasivación, determinándose para cada caso las condiciones de E-pH que supone tal comportamiento. La Figura 7 muestra el diagrama de Pourbaix simplificado para el hierro en contacto con agua.

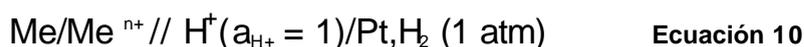
El diagrama de Pourbaix para el hierro y el acero muestra una zona de inmunidad para pH inferior a 11, a partir de un potencial estándar de $-0,53\text{ V}$ con respecto al electrodo estándar de hidrógeno o $-0,85\text{ V}$ con respecto a la semicelda de cobre/sulfato de cobre, que constituye el fundamento de la protección catódica.

2.2.3. Electrodo de referencia⁵⁴. Los procesos que tienen lugar en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito (medio agresivo), no se pueden medir de una manera absoluta sino relativa. El metal en contacto con el electrolito tiene por un lado tendencia a disolverse, con lo que queda cargado negativamente y por otro lado, a que iones del electrolito se depositen sobre el metal con lo que se alcanza el equilibrio en un determinado momento, creándose así una diferencia de potencial entre el metal y el electrolito.

Para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo patrón que es el electrodo estándar de hidrógeno, al cual, por convención y a cualquier temperatura, se le asignó el valor cero. Los potenciales que conforman la serie electromotriz son medidos respecto a este electrodo de referencia. Este electrodo está constituido por una lámina de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gaseoso a la presión de una atmósfera, sumergida en un electrolito ácido, cuya actividad de iones hidrógeno a 25°C es la unidad. En la Figura 8 se ilustra la estructura elemental del electrodo estándar de hidrógeno.

El platinado aumenta el área superficial del platino, por lo cual la reacción de reducción del hidrógeno aumenta. El burbujeo con hidrógeno gaseoso puro remueve el oxígeno disuelto en la solución, estableciendo un estado de equilibrio entre el platino y la solución ácida.

Tomando como referencia el electrodo de hidrógeno, el potencial medido de un metal cualquiera sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a la unidad, corresponde al potencial de electrodo de media celda estándar E_{eq}° , en la cual la semicelda metal/solución de sus iones, actúa como polo positivo o ánodo, y el electrodo estándar de hidrógeno como polo negativo o cátodo. Lo anterior se puede representar de una manera esquemática como:

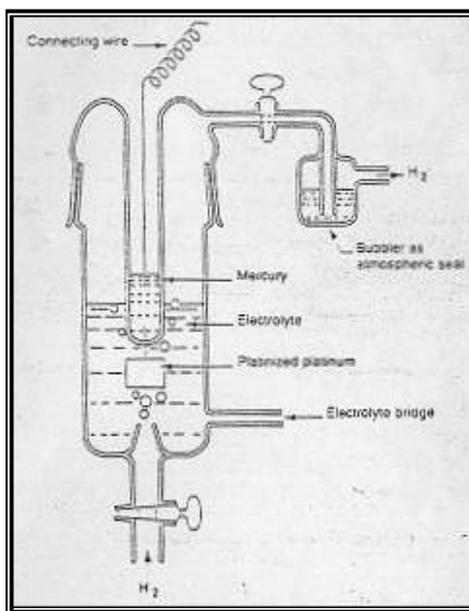


donde una barra indica la presencia de una interfase y la doble barra significa la presencia de una unión electrolítica o puente salino entre ambas semiceldas de la celda

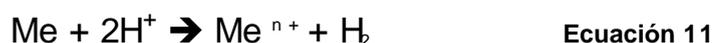
⁵⁴ AVILA Y GENESCA, Op. cit.

electroquímica. En la convención propuesta, el polo positivo o ánodo se coloca en el lado izquierdo de la semicelda, en la forma en que tiene lugar la reacción de oxidación.

Figura 8. Esquema del electrodo de referencia estándar de hidrógeno



Los electrones generados en la reacción de oxidación del metal en la semicelda de la izquierda, pasan al otro electrodo, negativo o cátodo, a través de un conductor metálico externo, donde los iones H^+ son reducidos, dando paso a la evolución de hidrógeno gaseoso. La reacción global del proceso es la siguiente:



El potencial de la celda electroquímica se puede determinar a partir de la Ecuación 12:

$$E = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad \text{Ecuación 12}$$

Con base en lo anterior, se pueden presentar dos casos:

⇒ **E < 0:** Dado que el electrodo estándar de hidrógeno, por convenio se toma con un potencial de 0 voltios, supone que necesariamente la semicelda que actúa como ánodo debe tener un potencial de reducción más negativo, lo cual en términos energéticos equivale a decir que la reacción de reducción del metal se encuentra desplazada hacia la izquierda, como se ilustra a continuación



Todas aquellas semiceldas que unidas a un electrodo estándar de hidrógeno den un potencial de celda negativo, con la convención propuesta, tendrán un potencial de reducción más negativo que el del hidrógeno, o sea menor que 0.

⇒ **E > 0:** Al ser el potencial de la celda electroquímica mayor que cero, esto implica necesariamente que el flujo de electrones irá en sentido contrario, es decir, que la producción de electrones se deberá a la oxidación del hidrógeno gaseoso en la semicelda de referencia, lo cual implica que la reacción de reducción del hidrógeno favorecida energéticamente, está desplazada hacia la izquierda. Estos electrones suministrados serán tomados por el metal en la otra semicelda. La reacción global sería:



Las dificultades operativas que se presentan en el manejo de un electrodo de hidrógeno, demasiado frágil para la mayoría de las aplicaciones prácticas, han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia que lógicamente deben de reunir determinadas condiciones. Aparte de ser manejables y de construcción sencilla, la condición fundamental es que el potencial de equilibrio de la reacción de óxido-reducción que tenga lugar en ellos, permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, en cualquier momento se podría referir un potencial al del electrodo de hidrógeno o viceversa.

El *Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl)*, por ejemplo, está formado por un hilo de Ag sobre el cual se deposita AgCl, por vía electroquímica, en una solución de KCl, en la cual el hilo de Ag actúa como cátodo, como se muestra en la Figura 9. La reacción electroquímica y su potencial de equilibrio a 25°C se presentan en la Ecuación 15



$$E = 0.2224 - 0.059 \log [\text{Cl}^-].$$

Figura 9. Electrodo de referencia de Plata /cloruro de plata, Ag/AgCl



2.3. CINÉTICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA^{55 56}

La corrosión de materiales es termodinámicamente posible para la mayoría de las condiciones ambientales, donde el parámetro que define la rapidez con que ocurre la reacción electroquímica es la densidad de corriente. Dependiendo de la naturaleza del material este presentará condiciones termodinámicas y cinéticas definidas para cada ambiente en el que sea expuesto, conduciendo a su disolución (reacción anódica) o reducción (reacción catódica). Estas reacciones electroquímicas ilustradas en las ecuaciones 5 y 6, son conocidas como polarización anódica y catódica respectivamente. En la presente sección se tratará el efecto que ejerce sobre la velocidad de corrosión los parámetros densidad de corriente y polarización del metal.

2.3.1. Densidad de corriente de corrosión. Durante el proceso de corrosión se llevan a cabo, sobre la superficie metálica, simultáneas reacciones anódicas (disolución del metal) y catódicas (reducción de agentes oxidantes sobre la superficie metálica), en un flujo de corriente que polariza a los sistemas electroquímicos presentes.

De este modo, ni las fases anódicas ni catódicas se encuentran en el potencial estándar, designado por E_a^o y E_c^o respectivamente, en lugar de ello ambos potenciales son desplazados a un valor común. El potencial común al que se llega sobre la superficie del metal se conoce como *potencial mixto o potencial de corrosión* (E_{corr}), en el cual la velocidad de oxidación del metal o corrosión, es igual a la velocidad de reducción. Por lo general, cuando se mide el potencial de un metal sumergido en un medio agresivo, contra un electrodo de referencia, lo que realmente se mide es el potencial de corrosión mixto.

La velocidad con la que ocurre este proceso de corrosión (i_{corr}), puede ser expresada en terminos de pérdida de peso usando las Leyes de Faraday. Dicha velocidad puede tomar diversos valores dependiendo de diferentes factores que modifican su magnitud, entre los cuales se destacan:

- *Densidad de corriente de intercambio*, i_0 , la cual es característica de un metal en equilibrio y se refiere al flujo de electrones generados en la reacción de oxidación, que es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción. Cada interfase electroquímica tiene una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee la interfase metal/electrolito para intercambiar electrones. Es así como a mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga, y viceversa, por tanto en la Figura 10, la velocidad de corrosión aumentará de i_{corr2} a i_{corr3} .
- *Potencial de electrodo de media celda*, E_{eq} , necesaria para llevar a cabo la corrosión, es decir, la diferencia de potencial que define la energía interna de cada material para interaccionar. La Figura 10 muestra que mientras más grande sea la diferencia de potencial entre la reacción anódica y la catódica, mayor será la velocidad de corrosión. Así, la velocidad de corrosión para $(E_{eq2} - E_{eq3})$ es i_{corr1} . y para $(E_{eq1} - E_{eq3})$ es i_{corr2} .

⁵⁵ AVILA Y GENESCA, Op. cit.

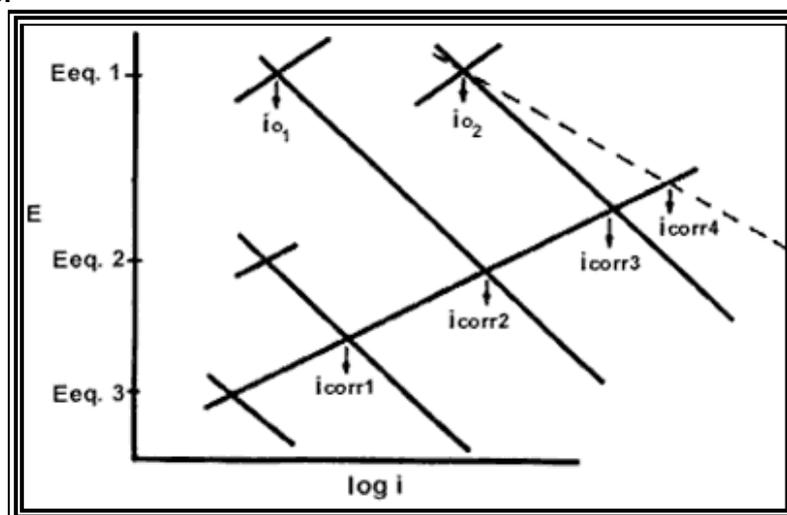
⁵⁶ JONES, Op. cit.

- *Valor de la pendiente de Tafel*, la cual indica la facilidad o dificultad de transferir cargas cuando una fase se aleja del equilibrio. En la Figura 10 se observa que al disminuir la magnitud de la pendiente para la reacción catódica (línea punteada), éste tipo de reacción se facilita, aumentando por lo tanto la velocidad de corrosión de i_{corr3} a i_{corr4} . El comportamiento Tafel hace referencia a la linealidad existente entre el potencial aplicado y la densidad de corriente que circula por la celda electroquímica, en la reacción catódica.

2.3.2. Polarización electroquímica. En cada una de las áreas anódicas y catódicas, el proceso global de una reacción es realizado a través de varias etapas. Cada etapa tiene su propia rapidez, por lo cual se puede decir que la velocidad global de un proceso considerado, depende de la etapa que se realice más lentamente. Si la etapa más lenta y difícil es la transferencia de un electrón del metal, entonces la reacción catódica se llevará a cabo con la máxima velocidad con que se transfiera dicho electrón, como es el caso del proceso de corrosión.

- Todos los procesos de corrosión están controlados por fenómenos de polarización que ocurren alrededor de la superficie del metal conductor, pudiéndose definir tres clases, polarización por activación, concentración y óhmica.

Figura 10. Diagramas de Evans, donde se representa la densidad de corriente de intercambio.



La polarización por activación se presenta cuando el proceso que controla la reacción electroquímica de oxido-reducción es la transferencia de carga eléctrica en la superficie del metal, se representa por h_{act} . La polarización por concentración h_{conc} se presenta cuando el fenómeno controlante de la reacción electroquímica es la disminución de la concentración en el electrolito de la especie iónica que se reduce. La polarización óhmica existe cuando aparece al paso de la densidad de corriente una importante caída de potencial, debida a la alta impedancia o a la baja disolución de las especies iónicas en el

electrolito. Este último proceso de polarización puede solucionarse mejorando la conductividad del electrolito o acercando los electrodos a través de los cuales se realizan las medidas electroquímicas, utilizando un tubo luggin, para así disminuir la caída de potencial. Esta polarización se simboliza como h_w .

Todo lo anterior es de gran importancia si se considera que la conducta de las pendientes Tafel se observa solamente cuando las velocidades de las reacciones anódicas o catódicas están controladas por los procesos de transferencia de carga en la interfase metal-electrolito, es decir, cuando esta transferencia es el proceso más lento.

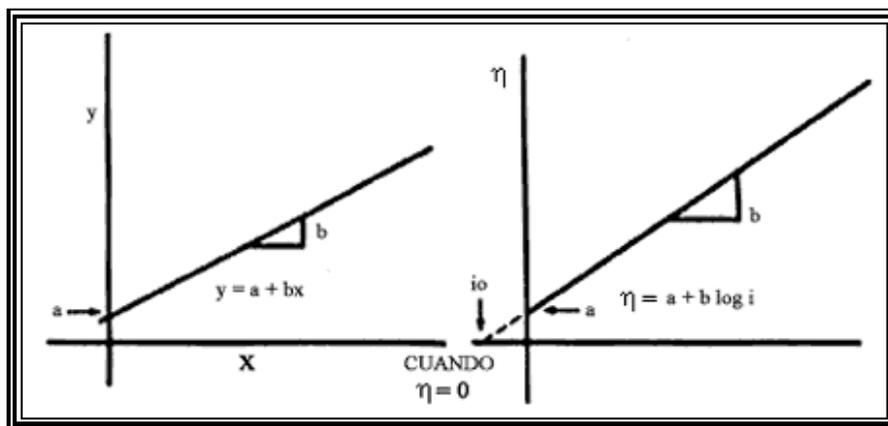
En la reacción anódica, el proceso de corrosión que controlan las reacciones electroquímicas de oxido-reducción, es únicamente el fenómeno de transferencia de carga, como se muestra en la Ecuación 16 y en la Figura 11.

$$\eta_a = \eta_{act} = a + b_a \log(i_a) \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde

- h_a = Polarización anódica, V
- h_{act} = Polarización por activación, V
- b_a = Constante Tafel anódica, V
- i_a = Densidad de corriente anódica, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
- a = Constante

Figura 11. Reacción Anódica, controlada por la Polarización por Activación, donde se cumple la relación Tafel



Sin embargo, las desviaciones a la conducta de Tafel, es decir cuando el comportamiento de la corriente respecto al potencial aplicado pierde su linealidad, se presentan cuando la velocidad de la reacción pasa a ser controlada por una etapa más lenta en la secuencia del proceso. A este fenómeno se le llama polarización por concentración y surge por deficiencia en el abastecimiento de reactantes que toman parte en una reacción electroquímica.

La ecuación de Tafel sugiere que la densidad de corriente, i , aumentará continuamente al aumentar el sobrepotencial, η (Figura 11). De hecho, la velocidad de la reacción se verá limitada al aumentar η debido a la poca rapidez con que los reactivos llegan a la superficie del electrodo o bien, a la velocidad con que los productos de la reacción se difunden hacia la solución. La velocidad ya no es controlada por un paso lento de transferencia de carga y por consiguiente habrá desviaciones a la conducta de Tafel. Esto implica que se necesitará un mayor sobrepotencial que el que predice la relación de Tafel para poder seguir sosteniendo una corriente dada. Si se diferencia entre el sobrepotencial por activación (dado por Tafel) y el sobrepotencial por concentración (debido a la escasez de reactivos o exceso de productos) entonces el sobrepotencial para la polarización catódica estará dado por:

$$\eta_c = \eta_{act} + \eta_{conc} \quad \text{Ecuación 17}$$

donde

$$\begin{aligned} \eta_c &= \text{Polarización catódica, V} \\ \eta_{act} &= \text{Polarización por activación, V} \\ \eta_{conc} &= \text{Polarización por concentración, V} \end{aligned}$$

la polarización por activación y concentración se definen como aparece en las Ecuaciones 18 y 19:

$$\eta_{act} = -a - b_c \cdot \ln(i_c) \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\eta_{conc} = 2.3 \frac{RT}{zF} \log \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{Ecuación 19}$$

donde:

$$\begin{aligned} b_c &= \text{Constante Tafel catódica, V} \\ i_c &= \text{Densidad de corriente catódica, } \mu\text{A/cm}^2 \\ i_L &= \text{Densidad de corriente límite, } \mu\text{A/cm}^2 \\ i &= \text{Densidad de corriente, } \mu\text{A/cm}^2 \\ a &= \text{Constante} \end{aligned}$$

El comportamiento de los fenómenos electroquímicos que ocurren en la polarización catódica se muestra en la Figura 12. Se observa que para condiciones críticas de abastecimiento, se llega a una corriente límite. Esto quiere decir que el proceso no puede ir más rápido que la velocidad que impone el transporte de las especies hacia el electrodo.

Figura 12. Reacción Catódica, controlada por la suma de Polarización por Activación y Concentración. Cumplimiento y desviación de la conducta Tafel

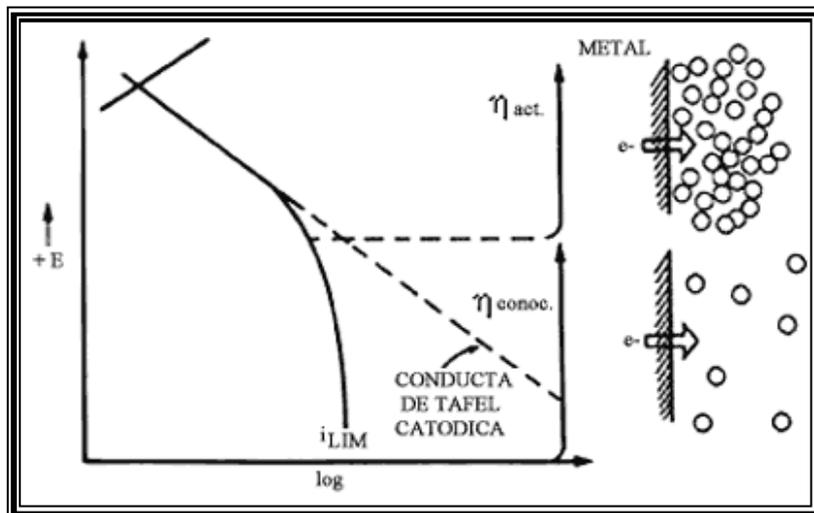
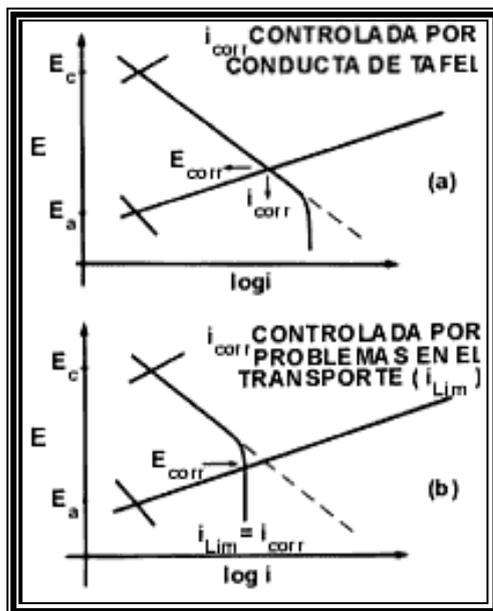


Figura 13. Comportamiento de las curvas Tafel en polarización anódica y catódica.



Las implicaciones de la polarización por concentración para un sistema que se corroe son muy importantes. En casos prácticos, lo más común es que la polarización por

concentración afecte la reacción catódica debido, por ejemplo al abastecimiento de oxígeno disuelto. Si por ejemplo i_{Lim} es grande y por lo tanto la polarización por concentración no es importante, esto se debe a que la curva anódica intercepta a la catódica en la región de Tafel. Si por ejemplo (Figura 13) i_{Lim} es pequeña las dos curvas se interceptan en la región controlada por difusión. En este momento $i_{Lim}=i_{corr}$, y la velocidad de corrosión depende totalmente del transporte de reactivos catódicos hacia la superficie metálica. En este último caso el pobre abastecimiento del reactivo catódico, por ejemplo una concentración baja de oxígeno atmosférico disuelto en el medio agresivo, ayudarán a reducir la velocidad de un proceso de corrosión al controlar la reacción catódica.

3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

A nivel mundial, el mejoramiento en la calidad del concreto y la determinación del estado de corrosión del acero, se han venido estudiando a través de diferentes técnicas de carácter mecánico y electroquímico.

Las técnicas electroquímicas son sin duda las más adecuadas entre las alternativas de monitoreo y estudio de los procesos corrosivos en materiales como el concreto armado. Esto se debe a que tienen una alta velocidad de respuesta ante algún cambio en la reacción de corrosión, lo cual permite una rápida implementación de medidas correctivas y un sustancial ahorro de tiempo. Además la mayoría de este tipo de pruebas son de carácter no destructivo lo que permite realizar un amplio número de mediciones en la estructura⁵⁷.

Existen dos tipos de técnicas electroquímicas dependiendo del tipo de señal utilizada; técnicas en corriente alterna y técnicas en corriente directa, de las cuales se presenta una breve descripción en este capítulo.

3.1. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN CORRIENTE ALTERNA, ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Dentro de este tipo de técnicas se encuentra la *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*, *EIS*, que se constituye en una importante herramienta en el análisis de corrosión de materiales, esencialmente para todos los fenómenos electroquímicos. Es la técnica en la que se fundamenta el análisis del presente estudio.

La aplicación de la técnica de EIS es ampliamente utilizada en la determinación del carácter protector y de los mecanismos de protección, en recubrimientos sobre metales. Otras áreas de aplicación de la técnica de EIS son: la determinación de la eficiencia de inhibidores de corrosión, la determinación de la agresividad de aceites contaminados con iones agresivos, la determinación de la velocidad de corrosión de los materiales expuestos a diversos medios corrosivos y el estudio de la corrosión del acero

⁵⁷ GONZALES, J.A.; BENITO, M.; FELIU, S.; RODRIGUEZ, P. And ANDRADE, C. Suitability of assesment methods for identifying active and passive zones in reinforced concrete. En: Corrosion Engineering. Vol. 51. No. 2 (Feb. 1995) p. 145-152

embebido en el concreto, en donde se tienen dos líneas de investigación: el concreto (cemento) y el acero de refuerzo.

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica no destructiva, que opera en corriente alterna. Se basa en la aplicación de una señal de voltaje a diferentes frecuencias de oscilación, generando un flujo de corriente alterna a través de la celda electroquímica*. La naturaleza de dicha celda, produce una variación en el ángulo de fase entre la señal de voltaje y corriente, además de una variación en la magnitud de la corriente a medida que cambia la frecuencia de oscilación⁵⁸.

La señal de voltaje aplicada debe cumplir con el criterio de linealidad, es decir, debe ser una señal de pequeña amplitud, de tal modo que no se perturbe el equilibrio electroquímico de la interfase acero-concreto. La aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia requiere que el sistema experimental pueda ser considerado una celda electroquímica, ya que la técnica requiere la continuidad de la corriente emitida.

Considerando que la impedancia de un sistema es la oposición que este ofrece al flujo de la señal de corriente, generada por un potencial eléctrico, la impedancia se define de la siguiente manera:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0}{I_0} e^{j(\omega t + j)} = Z_0 e^{j(\omega t + j)} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde:

- $Z(\omega)$ = Impedancia total del sistema para cada valor de frecuencia
- $\omega = 2\pi f$ = Frecuencia angular
- f = Frecuencia de oscilación de la señal de voltaje y corriente
- $j = \sqrt{-1}$ = Letra que representa una magnitud imaginaria
- V_0 = Amplitud máxima de la señal de voltaje
- I_0 = Amplitud máxima de la señal de corriente
- Z_0 = Amplitud máxima de la impedancia total del sistema
- $j = j_e - j_i$ = Diferencia de fase entre la señal de voltaje y corriente
- j_e = Ángulo de fase de la señal de voltaje
- j_i = Ángulo de fase de la señal de corriente
- t = Tiempo

*Ver Sección 2.1 cap. 2. Celda Electroquímica.

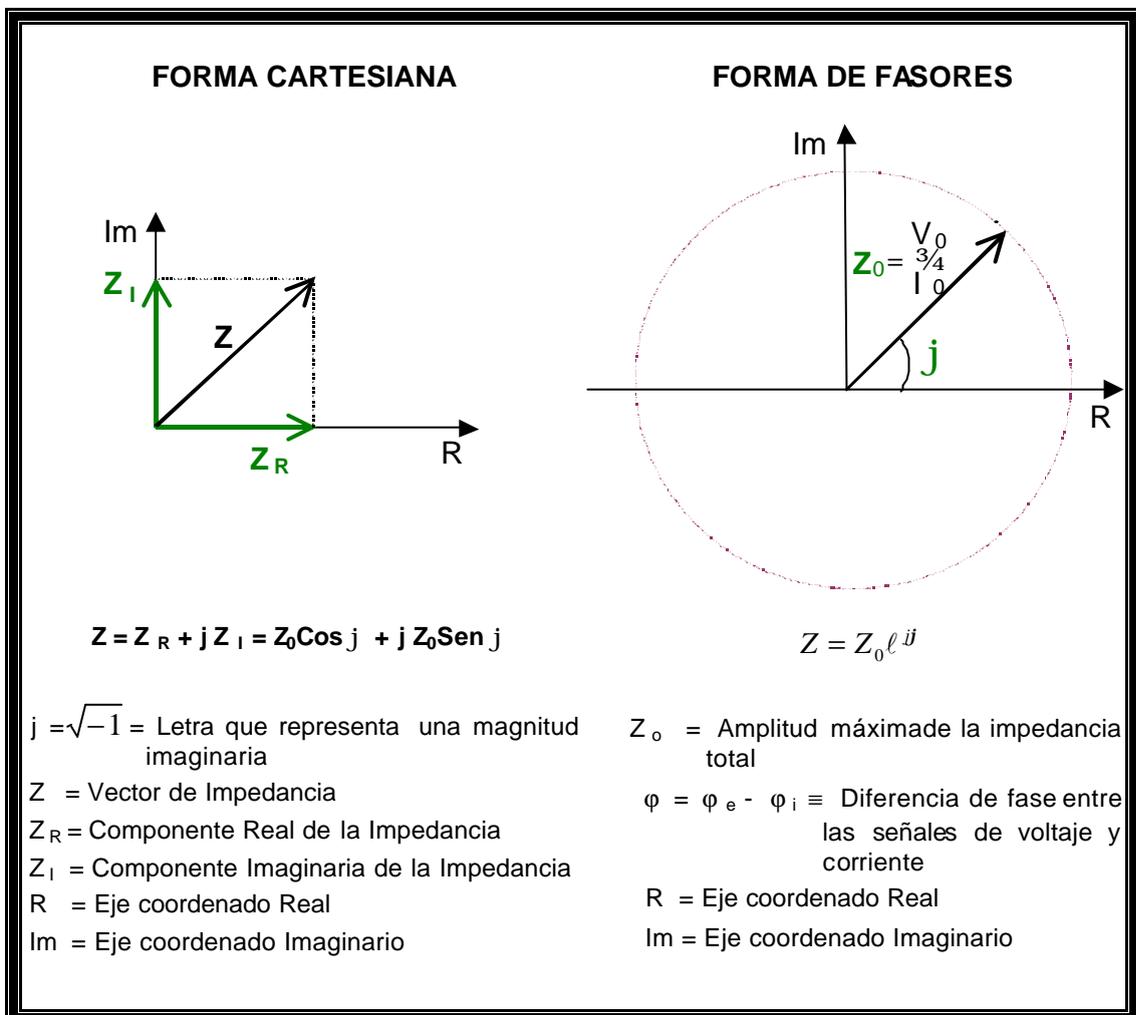
⁵⁸ VERA, Enrique. Reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo. En: II SEMINARIO TALLER INTERNACIONAL, MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS E INHIBIDORES II (1997: Cartagena). Memorias del Seminario taller internacional, Métodos de control de la corrosión en la industria de recubrimientos e inhibidores. Cartagena, 1997

La ecuación 20 muestra la contribución de la magnitud de la impedancia, del cambio de fase y de la frecuencia, a la impedancia total del sistema, en donde $V(t)$ es la señal de voltaje en corriente alterna, generada por una fuente de voltaje e $I(t)$ es la señal de corriente que circula por el sistema, producida por dicho voltaje. La forma de la señal de voltaje y corriente está definida de acuerdo a la Ecuación 21.

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t + j_e) \quad I(t) = I_0 \cos(\omega t + j_i) \quad \text{Ecuación 21}$$

La impedancia es una variable compleja, la cual se puede representar en forma cartesiana o polar (fasores), como se esquematiza en la Figura 14. La unidad de medida de la magnitud de impedancia en el sistema MKS es el Ohmio (Ω).

Figura 14. Descripción de la impedancia en coordenadas cartesianas y polar.

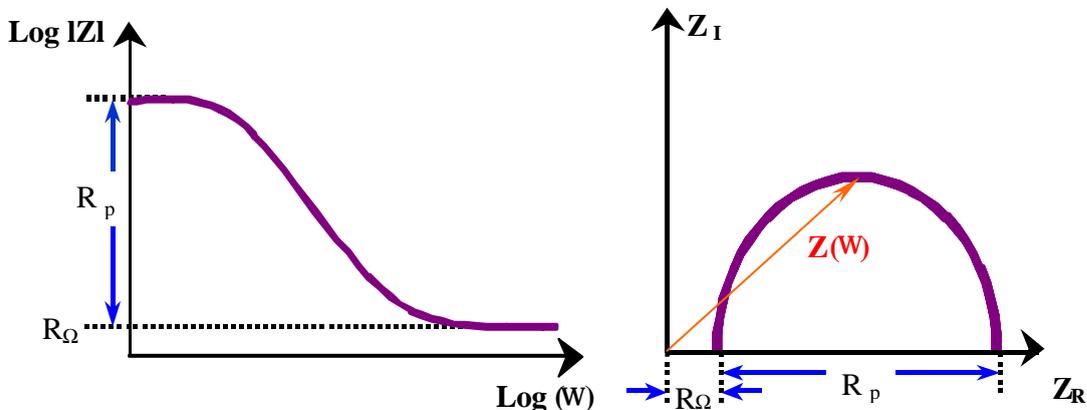


La medición de la impedancia en función de la frecuencia da origen a la función de transferencia o espectro de impedancias. El espectro de impedancias puede representarse a través de diferentes diagramas, dos de los más utilizados son: los diagramas de Bode y Nyquist. El primer tipo de diagrama se ilustra en la Figura 15, donde se muestra la influencia de la frecuencia en la impedancia del sistema y en el ángulo de fase. Este diagrama da mayor precisión a la hora de simular los espectros de impedancias experimentales a través de circuitos eléctricos equivalentes^{59 60}, siendo fundamental para correlacionar los elementos constitutivos del circuito con la celda electroquímica. Este diagrama suministra con mayor sensibilidad las diferentes constantes de tiempo, representadas por el cambio de pendiente de las zonas rectas del espectro de impedancia, cada unas de las cuales indica comportamientos resistivos o capacitivos.

El segundo tipo de diagrama se muestra en la Figura 16, el cual relaciona las componentes real e imaginaria del vector de impedancia. Este diagrama proporciona enormes ventajas en el análisis del sistema, pues evidencia diferentes semicírculos y rectas conocidos como constantes de tiempo^{58 59}. Estas constantes de tiempo dan información sobre los parámetros que dominan el proceso electroquímico, tales parámetros son: la resistencia de poros, resistencia a la transferencia de carga, capacitancia de la doble capa, capacitancia de capas de óxido, difusión de Warburg, entre otros.

Figura 15. Diagrama de Bode de un proceso de transferencia de carga.

Figura 16. Diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga.



⁵⁹ MACDONALD, D.D. Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy. En: Corrosion Science. Vol.46. No. 3 (Mar. 1990)

⁶⁰ MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.P.; SALTA, M.M. and FERREIRA, M.G.S. The assessment of the electrochemical behavior of fly ash-containing concrete by impedance spectroscopy. En: Corrosion Science. Vol.35, No 5-8 (1993); p.1571 -1578

3.1.1. Circuito eléctrico equivalente. A través de la técnica de EIS, los sistemas experimentales se puede representar por medio de circuitos eléctricos (sistema teórico). A partir de estos circuitos, se pueden encontrar los valores y las relaciones de los parámetros que lo constituyen, los cuales describen la dinámica del sistema experimental. La teoría de circuitos equivalentes es una de las herramientas mas utilizadas en el análisis del comportamiento electroquímico de sistemas experimentales, registrado a través de espectros de impedancia.

3.1.1.1. Elementos que conforman el circuito eléctrico equivalente⁶¹. Estudios realizados sobre la corrosión del acero de refuerzo en el concreto demuestran la gran variedad de relaciones circuitales, las cuales emplean parámetros eléctricos básicos, tales como resistencias y capacitancias, conectados tanto en serie como en paralelo^{62 63 64 65}. Algunos autores incluyen un nuevo elemento en el circuito equivalente que representa fenómenos de difusión, llamado difusión de Warburg^{66 67 68 69}, el cual explica procesos de adsorción-desorción y transporte de masa.

En el presente estudio se han incluido nuevos elementos circuitales que explican con satisfacción el comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto, siendo un valioso aporte en el estudio de las propiedades de corrosión del acero embebido en concreto.

A continuación se presenta la definición de los elementos comúnmente empleados en circuitos equivalentes que estudian la corrosión del acero embebido en concreto, junto con los elementos aportados al circuito en este estudio. Estos elementos circuitales son formulaciones matemáticas que representan fenómenos electroquímicos específicos.

✍ *Resistencia:* Es la oposición al flujo de corriente, considerado un elemento pasivo, ya que no depende de la frecuencia de oscilación. Su unidad de medida es el ohmio. La resistencia es la impedancia obtenida para un elemento resistivo.

⁶¹ ZAHNER ELECTRIK. Impedance Spectrum Analyzer. Universal Electrochemical Interface. Amos Andi. Zahner Mebtechnik.

⁶² ANDRADE et al. Op. Cit.

⁶³ GLASS, G.K.; HASSANEIN, A.M. and BUENFELD, M.R. Obtaining impedance information on the steel-concrete interface. En: Corrosion Science. Vol.54, No.11 (Nov. 1998). p.889

⁶⁴ VIDEM, K. and MYRDAL R. Electrochemical behavior of steel in concrete and evaluation of the corrosion rate. En: Corrosion, Vol.53, No.9 (September 1997). p.736.

⁶⁵ SNYDER, K.A., FERRARIS, C.; MARTYS N.S. and GARBOCZI, E.J. Using impedance spectroscopy to assess the viability of the rapid chloride test for determining concrete conductivity. En: Journal of research of the national institute of standards and technology. Vol. 105. No. 4 (July-August, 2000)

⁶⁶ SAGÜESS, A. A. Technical note: equivalent circuits representing the impedance of a corroding interface. En: Corrosion Science. Vol. 44. No. 8. (Aug., 1988). p.556

⁶⁷ _____ Critical issues in electrochemical corrosion measurement techniques for steel in concrete, p.18 y 21.

⁶⁸ OLTRA, R. and KEDDAM, M. Application of impedance technique to localized corrosion. (December 1986), France. p.7,10,12 y 17.

⁶⁹ TAYLOR, S.R. and GILEADI, E. Physical interpretation of the Warburg impedance. En: Corrosion. Vol.51, No.9. (September 1995). p.666 y 670.

✍ *Elemento de Fase Constante:* Este parámetro mantiene constante la diferencia de fase entre la señal de voltaje aplicada y la corriente que circula por la celda, pero depende de la frecuencia de oscilación de dichas señales. El elemento de fase constante define la capacidad de acumular carga y la forma como esta se difunde a través del medio dieléctrico, generándose una disminución de capacitancia. Es considerado un elemento capacitivo. La impedancia del Elemento de Fase Constante se define según la Ecuación 22:

$$Z_v = \frac{1}{\omega_0 \zeta \left(j \frac{\omega}{\omega_0} \right)^a} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde:

- ω \equiv Frecuencia angular, rad/s
- $\omega_0 = 2\pi f_0$ \equiv Frecuencia angular tomada como punto de referencia, rad/s
- $f_0 = 1000$ \equiv Frecuencia de oscilación de la señal de corriente, Hz
- a \equiv Parámetro que indica la fracción de distancia que a la especie iónica le falta por penetrar, toma valores entre cero y la unidad.
- ζ \equiv Factor capacitivo, F

El elemento de fase constante es una herramienta que se comporta de manera particular dependiendo del valor que tome el parámetro α :

- $a = 1$ \equiv Se comporta como un capacitor
- $a = 0.5$ \equiv Se comporta como una difusión de Warburg
- $a = 0$ \equiv Se comporta como una resistencia

La versatilidad de este elemento ha permitido que se emplee en una gran variedad de circuitos eléctricos equivalentes en el estudio de diversos fenómenos de corrosión.

✍ *Impedancia de Warburg:* Se define como un capacitor más una resistencia en serie. Describe fenómenos de difusión generados por la transferencia de masa o por la adsorción-desorción de especies iónicas sobre la superficie del metal. Su comportamiento en el diagrama de Nyquist es una recta con una pendiente aproximada de 45°. La impedancia de Warburg es un número complejo que depende de la frecuencia de oscilación de la señal de corriente y se define como se muestra en la Ecuación 23:

$$Z_w = s \omega^{-1/2} - j s \omega^{-1/2} \quad \text{Ecuación 23}$$

Los elementos incluidos en los circuitos equivalentes para este estudio se relacionan a continuación:

✍ *Impedancia de Young:* Este elemento habla de la difusión a través de una capa pasiva o protectora de las especies iónicas en forma de un decaimiento exponencial, presentando un comportamiento capacitivo. Su impedancia está dada por la Ecuación 24:

$$Z_Y = \frac{P}{j\omega C} \ln \left(\frac{1 + j\omega t^{1/P}}{1 + j\omega t} \right) \quad \text{Ecuación 24}$$

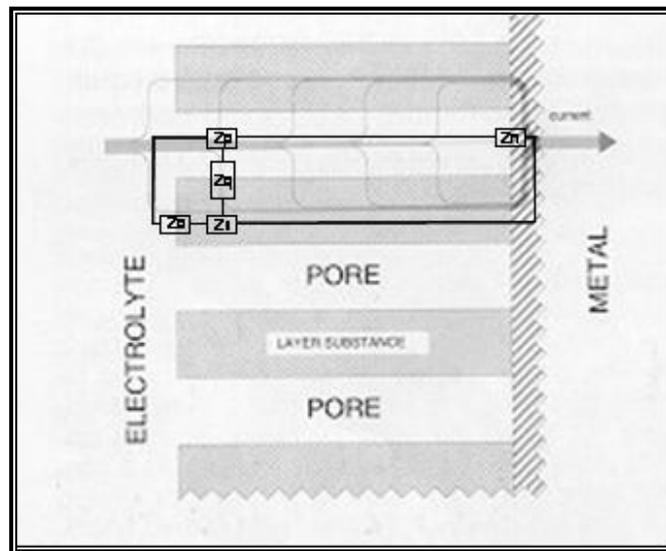
$P = \frac{x}{d} \equiv$ Fracción de penetración del ión conductor; d : Espesor de la capa pasiva
 $C \equiv$ Capacitancia de la capa protectora, F
 $t \equiv$ Constante de tiempo, s

\neq *Electrodo Poroso*. Este parámetro define la interacción del electrolito con una superficie porosa, aunque solo aplica para poros homogéneos. La teoría del electrodo poroso presenta cuatro variaciones, cada una de las cuales hace referencia al tipo de interfase que interactúa. Los tipos de impedancia definidos por esta teoría pueden expresarse en términos de elementos de impedancia microscópicos, así:

Z_s = Impedancia del elemento poroso
 Z_p = Impedancia de los poros llenos de electrolito
 Z_q = Impedancia de la interfase elemento poroso/poros llenos de electrolito
 Z_0 = Impedancia de la interfase elemento poroso/electrolito
 Z_n = Impedancia de la interfase elemento poroso/electrodo conductor

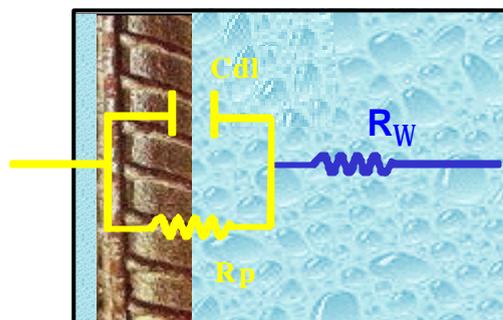
Las diferentes impedancias que constituyen la teoría del electrodo poroso se ilustran en el esquema mostrado en la Figura 17.

Figura 17. Esquema de impedancias que constituyen la teoría del electrodo poroso



En la Figura 18 se esquematiza la convalidación del sistema experimental por medio de un circuito eléctrico equivalente básico.

Figura 18. Correlación del sistema experimental con los elementos del circuito equivalente



R_{Ω} representa la resistencia que ofrece el electrolito al flujo de corriente, C_{dl} y R_p constituyen un capacitor real, que describe el comportamiento electroquímico de la doble capa que se crea en la interfase. C_{dl} proporciona información sobre fenómenos de adsorción y desorción, además de indicar el grado de formación de películas pasivas⁷⁰, mientras que la resistencia eléctrica que ofrece la doble capa (R_p), constituye la llamada resistencia a la polarización, el cual ofrece información sobre la cinética del proceso de corrosión.

Calculando la impedancia total del circuito equivalente, mostrado en la Figura 18, se encuentra la función que describe la trayectoria del semicírculo obtenido en el diagrama de Nyquist, como se muestra en la Ecuación 25.

$$Z(w) = \left[R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + (wCR_p)^2} \right] + j \left[\frac{-wCR_p^2}{1 + (wCR_p)^2} \right] \quad \text{Ecuación 25}$$

Los dos primeros términos de la Ecuación 25 constituyen la componente real de la impedancia y el tercer término, la componente imaginaria de carácter negativo.

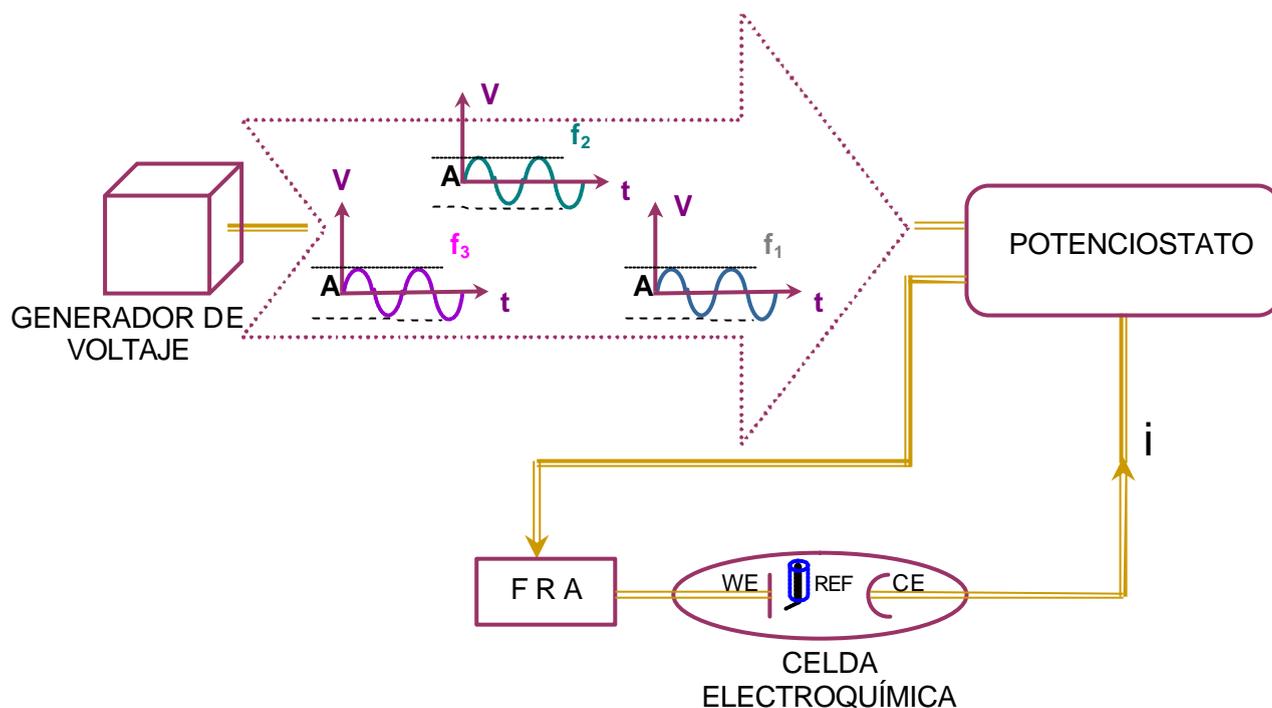
Las pruebas de EIS se realizan a través de una unidad de medida electroquímica, técnicamente constituido por generador de voltaje, potencióstato, analizador de respuesta en frecuencia y celda electroquímica, tal como se esquematiza en la Figura 19^{71 72}.

⁷⁰ EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Application Note AC-1

⁷¹ GAMRY INSTRUMENTS, Inc. (Tech Tip) Potentiostat Primer. 1997-99.

⁷² STANLEY, Wolf y SMITH, Richard. Guía para mediciones electrónicas y prácticas de laboratorio. México: Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., 1992. p. 227-233

Figura 19. Esquema del medidor de impedancias



La unidad de medida electroquímica impone una señal de voltaje en corriente alterna de baja amplitud mediante el generador de voltaje, produciendo una señal de corriente a través de la celda electroquímica, a una frecuencia determinada. La señal de voltaje se aplica en un rango de frecuencias deseado, manteniendo su magnitud constante. El rango de frecuencias permitido para realizar los espectros de impedancia en la unidad de medida electroquímica IM6 es de 10 μ Hz a 8MHz. La selección del rango de frecuencias en el intervalo de barrido, depende de los parámetros electroquímicos que se pretendan estudiar y de la naturaleza de la celda electroquímica.

El analizador de respuesta en frecuencia, FRA, es un equipo electrónico que registra el valor de voltaje aplicado por el generador de voltaje y mide la corriente que circula por la celda electroquímica, para cada valor del rango de frecuencia. Con estos dos valores el FRA calcula el valor de impedancia total del sistema y la diferencia de fase existente entre estas dos señales en cada punto de frecuencia, obteniendo el espectro de impedancia que se registra en los diagramas de impedancia de Bode y Nyquist.

La unidad de medida electroquímica permite registrar la tendencia termodinámica del electrodo de trabajo a través de la medida del potencial eléctrico en circuito abierto. Este parámetro define la sensibilidad del metal al deterioro más no su velocidad de daño.

En relación a la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia en el estudio de los procesos de corrosión del acero de refuerzo en las estructuras de concreto, se tiene que mediante esta técnica puede obtenerse información del estado superficial de los electrodos de acero al estar embebidos en el concreto, a través de las diferentes constantes de tiempo encontradas en cada espectro⁷³, es decir, dependiendo del valor de la pendiente en la zona capacitiva, a bajas frecuencias, puede decirse si el acero se encuentra en estado pasivo, si sufre procesos de transferencia de carga o si existe una película o capa adherida a la superficie del acero, por ejemplo $\text{Ca}[\text{OH}]_2$.

Sin embargo, las medidas de velocidad de corrosión en el concreto son todavía un gran dilema ya que dependen de muchos factores, como la fabricación de las probetas de concreto, lo cual puede causar efectos erróneos en la medición. Además, considerando que estos procesos de corrosión son fenómenos estocásticos y no estacionarios, debe tenerse en cuenta que no todos los métodos de requerimiento estacionario son aplicables para seguir y captar la información del proceso de corrosión del acero en el concreto⁷⁴.

Para este estudio, la técnica de espectroscopia de impedancias también proporciona a altas frecuencias, información sobre la resistencia óhmica del electrolito en los poros del concreto. La técnica de EIS realiza un mapeo frecuencial de la impedancia y del ángulo de fase, lo cual permite diagnosticar si el acero se encuentra en un estado pasivo, si sufre procesos de transferencia de carga o si existen películas protectoras formadas por los constituyentes del concreto⁷⁵.

Es así como la EIS se ha enfocado hacia el estudio de la evaluación y formulación de nuevas mezclas de concreto, con relación a la determinación del estado de corrosividad del acero embebido, considerándose como una medida eléctrica en función del tiempo de envejecimiento del concreto^{76 77 78 79 80}.

⁷³ MONTEMOR M.F.; SIMOES A.M.P.; SALTA M.M. and FERREIRA M.G.S. Chemical. Lisboa: Engineering Department, Instituto Superior Técnico

⁷⁴ VOGELANG, Jörg. SEMINARIO: KRONACHER IMPEDANZTAGE. (2000: Kronach, Alemania). Memorias Seminario: Kronacher Impedanztage. Kronach, 2000

⁷⁵ QUINTERO P., Francisco J. Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto. Piedecuesta: Empresa colombiana de petróleos. Instituto colombiano del petróleo, 1997

⁷⁶ BARRERA C., Lisbeth. Corrosión en concreto. En: III ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN (Bucaramanga: sep. 1995). Memorias del III Encuentro Nacional de Corrosión y Protección. Bucaramanga, 1995

⁷⁷ de GUTIERREZ, Ruby y TALERA R., M. Agresividad de los cloruros en función del tipo de cemento. En: IV CONGRESO NACIONAL DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN. (Artículo 47: Cartagena: 1997). Memorias del IV Congreso Nacional de Corrosión y Protección. p. 535-537

⁷⁸ _____; DELUASTOS S.; GUTIERREZ C. and TALERO R. Chloride diffusion coefficient by a modified permeability test and its application in normal and blended cement mortars. Universidad del valle, 1996

⁷⁹ POSADA B., Beatriz. La degradación del concreto armado. En: Rev: EAFIT/Universidad de Antioquia: No.93 (ene. – mar. 1994), p. 83-98

⁸⁰ VASQUEZ Q., Custodio; AGUIRRE, Luis O. y GARCIA, Jaime. Corrosión en armaduras de hormigón reforzado que contienen cloruros de calcio. Universidad Industrial de Santander, 1991

3.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN CORRIENTE DIRECTA^{81 82 83 84 85 86}

Además de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se han aplicado diferentes técnicas potenciodinámicas para el estudio del grado de corrosión del acero embebido en el concreto, entre las que se encuentran los análisis de resistencia a la polarización lineal y las curvas Tafel. Estas técnicas se caracterizan porque determinan de manera instantánea la cinética de corrosión.

El potencial del electrodo de trabajo en una celda electroquímica cambia con el tiempo buscando el equilibrio termodinámico de la celda. Este cambio de potencial depende de la naturaleza de la celda electroquímica y de la polarización que se aplica mediante una fuente eléctrica externa de potencial o de corriente. La polarización aplicada externamente se realiza con el fin de obtener una densidad de corriente neta ya sea de oxidación o de reducción, dependiendo del comportamiento electroquímico del electrodo de trabajo.

Las gráficas que se obtienen relacionan el cambio de potencial con la densidad de corriente y se denominan curvas de polarización, representados en los diagramas de Evans. Las curvas de polarización son una valiosa herramienta en corrosión ya que se puede obtener información acerca de los procesos y la velocidad con que ocurren⁸⁷.

Dependiendo del rango utilizado en la polarización de la celda electroquímica, se tienen dos técnicas potenciodinámicas:

- ⇒ Resistencia a la Polarización Lineal, la cual tiene un barrido de polarización de ± 20 mV y proporciona una línea recta en los diagramas de Evans (diagrama de potencial Vs. logaritmo de la densidad de corriente). Su pendiente es igual al inverso de la Resistencia a la Polarización, representada por R_p . En esta técnica el voltaje aplicado y la corriente generada a través de la celda electroquímica cumplen con la ley de Ohm.
- ⇒ Polarización Tafel, la cual utiliza un rango de barrido de polarización de ± 200 mV, aquí la ley de Ohm no se cumple. La curva obtenida en los diagramas de Evans se utiliza para calcular las pendientes Tafel, que junto con el valor de R_p , definen la velocidad de corrosión, a través de la siguiente relación:

⁸¹ GRABRIELLI, Claude. Use and Applications of Electrochemical Impedance techniques. Paris: Universite P et M Curie, 4 Place Jussieu. 1990

⁸² GLASS et al. Op. cit.

⁸³ VALLANCE, Charles A. Concrete advice: underwater evaluation of rebar. En: Materials performance. (Apr. 1994)

⁸⁴ SUDO, S. and HARUYAMA, S. Electrochemical impedance of a busied large structure. En: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM Publication Code Number 04-011880-27

⁸⁵ MONTEMOR et al. Chemical. Op. cit.

⁸⁶ EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, Op. cit.

⁸⁷ ALMERAYA CALDERÓN F.; GAONA Tiburcio C. y MARTÍNEZ VILLAFANE A. Monitoreo y control de la corrosión en estructuras de concreto

$$i_{CORR} = \frac{b}{R_p} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)R_p} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde:

$$i_{CORR} \equiv \text{Densidad de corriente de corrosión, } \mu\text{A/cm}^2$$

$$b = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \equiv \text{Constante Tafel, calculada a partir de las curvas de polarización Tafel, mV.}$$

$$b_a \equiv \text{Constante Tafel Anódica, mV}$$

$$b_b \equiv \text{Constante Tafel Catódica, mV}$$

$$R_p \equiv \text{Resistencia a la Polarización, calculada de la curva de polarización lineal}$$

A partir de la Ecuación 26 y aplicando las leyes de Faraday que relacionan la cantidad de material disuelto con la cantidad de corriente que circula por la celda electroquímica, se determina la velocidad de corrosión del material que se oxida mediante la Ecuación 27:

$$V_{CORR} = 0,13 * i_{CORR} \frac{W}{zD} \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde:

$$V_{CORR} \equiv \text{Velocidad de corrosión del sistema, milipulgadas por año (mpy)}$$

$$i_{CORR} \equiv \text{Densidad de corriente de corrosión del sistema, } \mu\text{A/cm}^2$$

$$W \equiv \text{Peso atómico del material que se corroe, g}$$

$$D \equiv \text{Densidad del material que se corroe, g/cm}^3$$

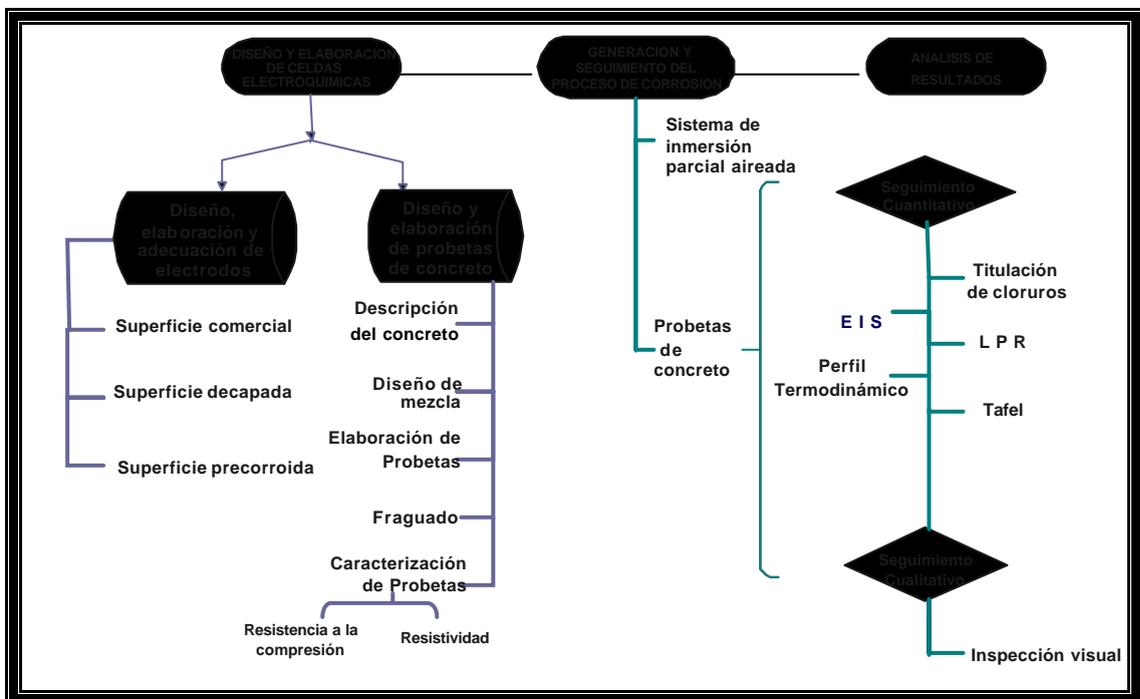
$$z \equiv \text{Número de electrones transferidos en la reacción de corrosión}$$

4. DISEÑO Y DESARROLLO METODOLÓGICO

Este proyecto se encuentra encaminado a determinar el grado de corrosión del acero embebido en el concreto sometido a un ambiente salino, a través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Para este fin, en el diseño experimental del proyecto se tuvo en cuenta la medición de diferentes parámetros cuantitativos y cualitativos que permitieron estudiar el comportamiento en laboratorio, de un sistema de gran importancia estructural en el área de la construcción. De manera conjunta, se tuvo en cuenta la simulación de los factores principales que se relacionan con el ambiente al cual se encuentran sometidas las estructuras de concreto en la zona costera del caribe colombiano

Las actividades básicas para la ejecución del desarrollo metodológico experimental se esquematizan en la Figura 20, las cuales serán descritas a través de este capítulo.

Figura 20. Esquema de desarrollo metodológico



4.1. DISEÑO Y ELABORACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Las celdas electroquímicas utilizadas en el presente proyecto corresponden a probetas de concreto armado, cuyo diseño y elaboración se describirá a través de esta sección.

4.1.1. Diseño, elaboración y adecuación de electrodos. Para evaluar la evolución del comportamiento electroquímico del acero de refuerzo al estar embebido en concreto, se empleó como electrodo de trabajo un acero estructural de uso común en construcciones de concreto armado. Con el fin de identificar diferentes estados de corrosión del acero de refuerzo a través de los espectros de impedancia electroquímica, se seleccionaron, para este estudio, diferentes estados superficiales del acero de refuerzo, los cuales se describen en la Tabla 5.

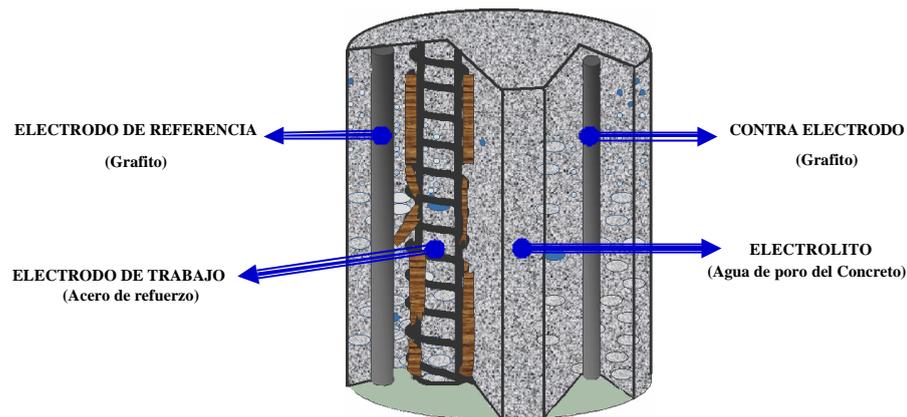
Tabla 5. Superficies de acero de refuerzo empleadas como electrodos de trabajo

	DESCRIPCIÓN	VISTA DE LA SUPERFICIE
SUPERFICIE COMERCIAL O CON CALAMINA	Corresponde a acero recubierto por calamina (capa de óxidos de hierro), resultante del proceso de fabricación. Este tipo de superficie es el que se encuentra disponible comercialmente	
SUPERFICIE DECAPADA O SIN CALAMINA	Superficie de acero comercial sometido a un proceso de limpieza química en donde se elimina la calamina, bajo la acción de ácido clorhídrico inhibido según lo especificado en la norma ASTM G1-90 ⁸⁸	
SUPERFICIE PRECORROÍDA	Superficie de acero comercial previamente corroído en cámara de atmósfera salina bajo las siguientes condiciones: <ul style="list-style-type: none"> • Atmósfera salina al 3% de NaCl • Ciclos húmedo/seco con intervalos de 3 horas • Ciclo húmedo T=27°C HR=91% • Ciclo seco T=27°C HR=68% • Tiempo total de envejecimiento: 377h (15,7 días) 	

⁸⁸ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Method for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM, 1990. (ASTM G1-90)

En la Figura 21, se ilustra una probeta de concreto armado correspondiente a la celda electroquímica utilizada en este proyecto, en la cual se encuentran embebidos el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (REF). A través de estos electrodos se obtuvo la información electroquímica del sistema. En el Cuadro 8 se relacionan las características de los electrodos empleados.

Figura 21. Ilustración de la Celda Electroquímica



Cuadro 8. Características de los electrodos empleados

ELECTRODO		MATERIAL	LONGITUD DE EXPOSICIÓN (cm)	DIÁMETRO (cm)	AREA DE EXPOSICIÓN (cm ²)
Electrodo de trabajo (WE)	Con calamina	Barra N° 3 [*] A37 ^{**} corrugada de acero al carbono	5	0.95	14.92
	Sin calamina			0.90	14.14
	Precorroído			0.99	15.55
Electrodo de referencia (REF)		Barra de grafito compactada	6	0.64	12.06
Contraelectrodo (CE)		Barra de grafito compactada	6	0.64	12.06

En la celda electroquímica, el electrodo de trabajo actúa como acero de refuerzo de las estructuras de concreto; el electrodo de referencia permite registrar el potencial de dicho acero de refuerzo y el contraelectrodo se encarga de recoger la señal de corriente eléctrica que cierra el circuito establecido en la celda electroquímica.

La conexión eléctrica de cada electrodo, se realizó empleando alambre de cobre. Con el fin de aislar el contacto eléctrico y delimitar el área de exposición, se protegió el área de

^{*} El N° 3 hace referencia al diámetro de la barra de acero de refuerzo, siendo en este caso 3/8 de pulgada

^{**} Es la manera de identificar los aceros según su resistencia mecánica a la tracción. La A significa acero, y el número 37 es el valor de la resistencia a la tracción en Kilogramos fuerza por milímetro cuadrado

conexión con dos capas de sintesolda que a su vez se recubrieron con pintura de poliuretano alifático marca Rust-Oleum. Los electrodos de trabajo y de referencia se dispusieron de forma tal que se mantuvieran unidos conservando la misma distancia de separación, a través de una correa plástica. La disposición descrita de los electrodos se puede observar en la Figura 22.

Figura 22. Disposición de electrodos previa incorporación en la mezcla de concreto



El Cuadro 9 muestra el número de celdas electroquímicas y de electrodos, para el desarrollo de este proyecto referido a cada tratamiento superficial, por diseño de mezcla. Para cada sistema electroquímico se elaboraron 8 probetas de concreto bajo las mismas condiciones, con el fin de obtener representatividad a la hora de realizar el análisis electroquímico de los espectros.

Cuadro 9. Número de celdas electroquímicas y de electrodos

DISEÑO DE MEZCLA (relación a/c)	PREPARACION SUPERFICIAL	PROBETAS DE CONCRETO (No.)	ELECTRODOS		
			ELECTRODOS DE TRABAJO - Acero de refuerzo (No.)	ELECTRODOS DE REFERENCIA Grafito (No.)	CONTRA ELECTRODOS -Grafito- (No.)
0.44	Con calamina	8	8	8	8
	Sin calamina	8	8	8	8
	Precorroída	8	8	8	8
	SUBTOTAL	24	24	24	24
0.60	Con calamina	8	8	8	8
	Sin calamina	8	8	8	8
	Precorroída	8	8	8	8
	SUBTOTAL	24	24	24	24
TOTAL		48	48	48	96
			144		

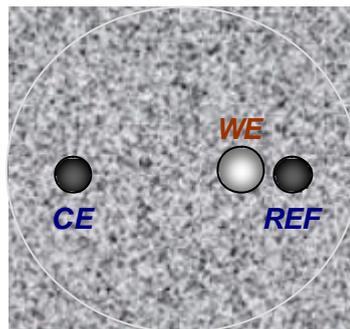
Como se había mencionado, el arreglo de electrodos dispuesto en la probeta permite obtener información del comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto. El

arreglo de electrodos es fundamental para registrar medidas de impedancia sin influencia de factores geométricos que ocasionen error en la medida, entre los cuales se encuentran el número y posicionamiento de los electrodos así como su adecuado contacto con la superficie de concreto⁸⁹.

La distribución de tres electrodos fue el sistema utilizado en la probeta de concreto armado (celda electroquímica). Esta configuración permite disminuir la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia, implicando una medida de impedancia más precisa que la obtenida a través de una configuración de dos electrodos.

La posición que ocupan los electrodos utilizados en el concreto para canalizar la información electroquímica del sistema acero-concreto, es primordial para asegurar la repetitividad y precisión de los valores de impedancia. Estudios realizados sobre el desplazamiento relativo entre los electrodos de trabajo, referencia y contraelectodo en la probeta de concreto, muestran que el arreglo de electrodos que genera mayor precisión en la determinación de medidas de impedancia en el concreto, es el que se esquematiza en la Figura 23⁸⁸.

Figura 23. Arreglo de tres electrodos para obtener mayor precisión en medidas de impedancia. Esquema superior de una probeta de concreto.



Los electrodos dispuestos en el concreto de esta manera permiten que el electrodo de referencia se ubique en la zona de menor campo eléctrico, permitiendo en este sitio mediciones con menor incertidumbre⁸⁸.

4.1.2. Diseño y elaboración de probetas de concreto. Los parámetros y procedimientos relacionados con la fabricación de las probetas de concreto empleadas en este estudio, se describen y relacionan a través de esta sección.

⁸⁹ PECH-CANUL, M.A.; SAGUÉS, A.A. and CASTRO, P. Influence of counter electrode positioning on solution resistance in impedance measurements of reinforcement concrete. *En: Corrosion*. Vol.54. No. 8 (1998), p. 663-667

⁸⁸ Según experiencia personal adquirida a través del desarrollo de estudios en el Laboratorio de Electroquímica de la Corporación para la Investigación de la Corrosión. Sede UIS, Guatiguará, Piedecuesta.

4.1.2.1. Descripción del concreto. Las probetas de concreto armado se realizaron a partir de los materiales relacionados en la Tabla 6.

Tabla 6. Descripción de los materiales empleados en la elaboración del concreto.

MATERIAL	DESCRIPCIÓN
CEMENTO	Pórtland tipo I. Marca CEMENTOS CARIBE. Este cemento es el empleado en la costa Atlántica para las labores de construcción.
AGREGADO GRUESO	Piedra triturada con tamaño máximo de 19 mm.
AGREGADO FINO	Arena de cantera tipo sand blasting, proveniente de Duitama.
AGUA	Tomada del acueducto, simulando las condiciones de operación en una construcción tradicional. El agua de acueducto es apta para la elaboración de mezclas de concreto, según norma ICONTEC NTC 3459 ⁹⁰

Con el ánimo de caracterizar los elementos empleados, se determinó la densidad (ρ) de los agregados grueso⁹¹ y fino⁹², mediante la medición del desplazamiento ocasionado por una cantidad determinada de material, a un volumen específico de agua. Los resultados se obtienen de la siguiente relación:

$$\rho = \frac{\text{Peso del material (g)}}{\text{Volumen desplazado (ml)}} \quad \text{Ecuación 28}$$

Adicionalmente, a los agregados se les determinó el Porcentaje de Absorción⁹³, referido a la pérdida de peso por la cantidad de humedad evaporada al calentar a 100°C la muestra, en un horno marca LINDERBERG. Este procedimiento se realizó por triplicado hasta peso constante. Los resultados se obtienen de la siguiente relación:

$$\% \text{ Absorción} = \frac{(\text{Peso húmedo} - \text{Peso seco})}{\text{Peso húmedo}} \times 100 \quad \text{Ecuación 29}$$

4.1.2.2. Diseño de mezcla. Se realizaron dos clases de mezclas de concreto, cuyo parámetro de variación fue la relación agua/cemento, ya que este parámetro determina

⁹⁰ ICONTEC, Agua para la elaboración de concreto. NTC 3459, Op. cit.

⁹¹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION, ICONTEC, Método para determinar la gravedad específica y la absorción de agregados gruesos. NTC 176.

⁹² _____, Método para determinar la gravedad específica y la absorción de agregados finos. NTC 237.

^{*} El peso del material se determinó en una Balanza de platillo externo marca Mettler Toledo y el volumen en probeta con graduación de 500 ± 5 ml.

⁹³ ICONTEC, Suelos. Ensayo para determinar el contenido de humedad. NTC 1495, Op. cit.

las propiedades mecánicas de compactación, permeabilidad y resistencia a la compresión de este material.

Las relaciones agua/cemento utilizadas fueron 0.44 y 0.60. La primera es la relación óptima para sistemas inmersos y sistemas expuestos al humedecimiento-secado, en agua salada. La segunda corresponde a una relación crítica para las propiedades mecánicas enunciadas.

El diseño de las mezclas de concreto se realizó de acuerdo a los procedimientos técnicos empleados en Tecnoconcreto S.A.⁹⁴, los cuales se ajustan al código A.C.I. 318-71. En el Cuadro 10 se relacionan los parámetros de diseño empleados.

Cuadro 10. Parámetros de diseño de mezcla

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN		OBSERVACIONES
ASENTAMIENTO	5.0-10.0 cm.		Consistencia Media ^{**}
TAMAÑO MÁXIMO DE AGREGADO	<19 mm		Para muros reforzados, vigas y columnas ^{***}
RESISTENCIA ESTRUCTURAL	5000 psi		Valor promedio máximo reportado para obtener resistencias de diseño de mezcla ⁹⁵
CONTENIDO DE AGUA	183 Kg/m ³ de concreto		± 10% ^{****}
RESISTENCIA DE DISEÑO	5352 psi		Para un coeficiente de variación 5 (grado de control de calidad de mezcla excelente en laboratorio) y una resistencia estructural de 5000 psi ⁹⁴
RELACIÓN AGUA/CEMENTO	0.44	0.6	
CONTENIDO DE CEMENTO	416 Kg/m ³	305 Kg/m ³	± 10%
CONTENIDO DE AGREGADO GRUESO	1072 Kg/m ³	1072 Kg/m ³	± 10%
CONTENIDO DE AGREGADO FINO	676 Kg/m ³	772 Kg/m ³	± 10%

4.1.2.3. Elaboración de las probetas de concreto. Las mezclas de concreto se realizaron de acuerdo a los datos de diseño y los materiales descritos en las secciones

* Ver Cuadro 3 cap. 1. Valores máximos de las relaciones agua/cemento para diferentes tipos de estructuras y grados de exposición

⁹⁴ TECNOCONCRETOS S.A., Op. cit.

^{**} Ver Tabla 1 cap. 1. Asentamientos recomendados para concretos de diferentes grados de manejabilidad

^{***} Ver Cuadro 1 cap. 1. Tamaños máximos de agregados según el tipo de construcción

⁹⁵ ICONTEC, Método para determinar la gravedad específica y la absorción de agregados finos. NTC 237, Op. cit.

^{****} Porcentaje por pérdidas, según recomendación de la norma ICONTEC NTC 1377.

anteriores, empleando la reglamentación de la norma ICONTEC NTC 1377⁹⁶. Se preparó mezcla de concreto para elaborar tres probetas por serie, con el fin de evitar cambios en las propiedades de la mezcla.

Como molde se emplearon cilindros de PVC con base metálica en acero (Figura 24). Es de aclarar que el molde se preparó con anterioridad al vertimiento de la mezcla, humedeciéndolo con acpm para facilitar el desmolde de las probetas, además se acopló una abrazadera para conservar su estructura durante el moldeo.

Los materiales sólidos fueron pesados en una balanza de platillo externo Marca METTLER TOLEDO Modelo PG5002-S con sensibilidad de 0.01g, empleando para ello, vasos de precipitados de PTFE (politetrafluoroetileno). Los volúmenes de agua, fueron tomados en probeta de PTFE con sensibilidad de 5 ml.

Figura 24. Vista del molde para fabricación de probetas



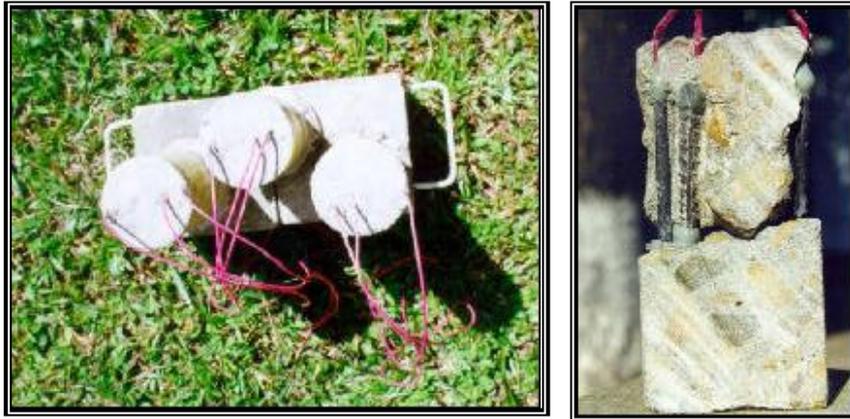
La mezcla se realizó en un balde plástico, homogeneizando en primer lugar el agregado fino y el cemento, incorporando luego el agregado grueso y por último adicionando gradualmente el agua.

Una vez homogeneizada la mezcla, esta se vertió en los moldes, compactando por apisonamiento mediante una barra de acero al carbono, según norma ICONTEC NTC 1377. A medida que se llenaba el molde y se mantenía el apisonamiento, se fueron colocando los electrodos según la disposición anteriormente descrita hasta que quedaban inmersos (Figura 25). Cuando la mezcla alcanzaba el límite del molde, con la misma

⁹⁶ ICONTEC, Elaboración y curado de especímenes de concreto para ensayos de laboratorio. NTC 1377, Op. cit.

varilla de acero se exudaba* golpeando afuera del cilindro. La mezcla se dejaba reposar en el molde por un día a condiciones ambientales. Al cabo de este tiempo, la probeta ya compactada era retirada del molde.

Figura 25. Distribución de electrodos en probetas de concreto



Las probetas así obtenidas tienen un diámetro de 7.5 cm y una longitud de 15 cm, para un volumen de 663 cm³ por probeta. En total se realizaron 64 probetas de concreto, de las cuales 48 fueron empleadas en las pruebas electroquímicas y 16 fueron sometidas a las pruebas de resistencia a la compresión.

4.1.2.3.1. Nomenclatura de las probetas de concreto. Las 48 probetas de concreto construidas para realizar el seguimiento electroquímico del sistema acero-concreto fueron clasificadas y nombradas como se muestra en el Cuadro 11.

Cuadro 11. Nomenclatura utilizada en las probetas de concreto

0.44			0.60		
Sin Calamina	Con calamina	Precorroída	Sin Calamina	Con calamina	Precorroída
1S	1C	1P	2S	2C	2P
1s1	1c1	1p1	2s1	2c1	2p1
1s2	1c2	1p2	2s2	2c2	2p2
1s3	1c3	1p3	2s3	2c3	2p3
1s4	1c4	1p4	2s4	2c4	2p4
1s5	1c5	1p5	2s5	2c5	2p5
1s6	1c6	1p6	2s6	2c6	2p6
1s7	1c7	1p7	2s7	2c7	2p7
1s8	1c8	1p8	2s8	2c8	2p8

* La exudación es una propiedad inherente del concreto en donde se forma una capa de agua sobre la mezcla.

Por cada tratamiento superficial y diseño de mezcla se prepararon ocho probetas de concreto idénticas, con la finalidad de tener precisión y confiabilidad en las medidas electroquímicas.

La nomenclatura de las probetas de concreto esta constituida por tres dígitos, el primer número hace referencia a la relación agua/cemento de mezcla empleada, la letra se refiere al tratamiento superficial del acero y el ultimo digito es un contador.

4.1.2.4. Proceso de fraguado. Consiste en la hidratación controlada del concreto para evitar la perdida prematura de humedad. El fraguado le permite al concreto disminuir su porosidad y alcanzar la resistencia mecánica diseñada, proporcionando de esta manera la consistencia adecuada para que los procesos de corrosión se den tardíamente.

El fraguado inicia una vez el agua hace contacto con el cemento y sus agregados durante la preparación de la mezcla de concreto y continúa hasta que las probetas completan un tiempo de hidratación de 120 días. El *Fraguado inicial*, se conoce como el estado de compactación primaria formada en las primeras 24 horas a partir de la elaboración de las probetas de concreto. Transcurridas las primeras 24 horas las probetas de concreto fueron removidas de los moldes y llevadas a inmersión total en agua del acueducto, iniciándose el *Fraguado normalizado* conocido como el proceso mediante el cual la probeta de concreto se humedece adquiriendo las propiedades de compactación requeridas para obtener alta resistencia a la compresión y baja permeación a gases y líquidos (Figura 26).

Figura 26. Fraguado normalizado de las probetas de concreto



El fraguado normalizado se realizó durante 28 días en inmersión total en agua, tiempo en el cual la razón de cambio de la resistencia a la compresión tiene los mayores incrementos. Para tiempos de fraguado mayores a 28 días, dicha razón de cambio incrementa levemente, alcanzando su máximo valor alrededor de los 120 días. Los valores de resistencia a la compresión obtenidos para los tiempos de fraguado citados, son comparables, esto indica que no se necesitan fraguados mayores a 28 días.

El procedimiento de fraguado se realizó siguiendo la norma ICONTEC NTC 1377, ya mencionada.

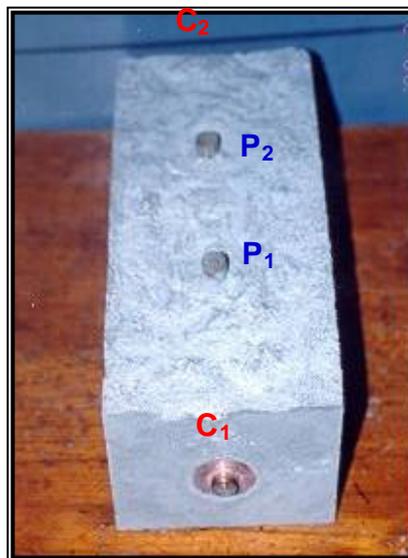
4.1.2.5. Caracterización de las probetas de concreto. Para evaluar el diseño de mezcla y el proceso de elaboración de las probetas, se realizaron pruebas de resistencia a la compresión y resistividad, tal como se describe a continuación.

4.1.2.5.1. Resistencia a la compresión. Esta prueba fue realizada según Norma ICONTEC NTC 673 por la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander.

Las pruebas de resistencia a la compresión se realizaron a los 0, 8, 11 y 28 días de fraguado empleando dos probetas de concreto sin electrodos por cada relación agua/cemento de mezcla.

4.1.2.5.2. Resistividad. Este parámetro es determinante en la evolución del comportamiento electroquímico de cualquier sistema. La técnica utilizada para medir la resistividad se basó en el método Wenner de cuatro pines, que emplea cuatro electrodos equiespaciados⁹⁷. Para ello se construyó una caja en acrílico como molde de las probetas de concreto a utilizarse en el análisis de resistividad. Como se aprecia en la Figura 27, las probetas de resistividad están constituidas por electrodos de cobre distribuidos de la siguiente forma: Dos laterales en forma de disco (C_1 y C_2) y dos cilíndricos inmersos transversalmente en la probeta de concreto (P_1 y P_2).

Figura 27. Probeta utilizada para determinar la resistividad del concreto



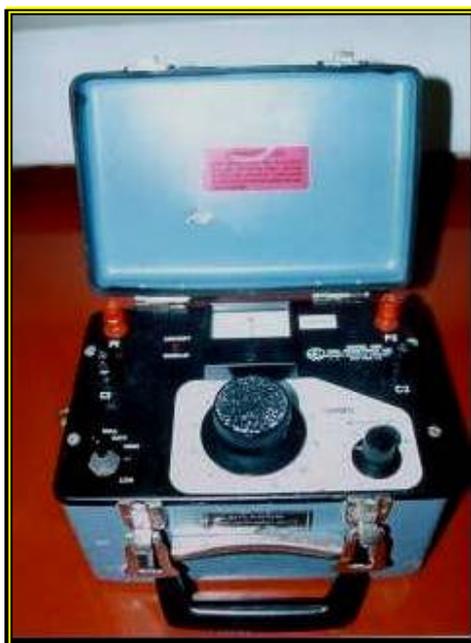
⁹⁷ ASTM, Standard Test Method for determination resistivity of soils using Wenner method the four electrodes. ASTM, 1984. (ASTM G57-78 Reapproved 1984), Op. cit.

Los valores de resistividad del concreto se obtuvieron a través del medidor de resistividad para suelos de cuatro pines marca Nilsson modelo 400 (Figura 28). El equipo genera una pequeña señal de voltaje a 97Hz de frecuencia y establece un flujo de corriente entre los electrodos de cobre C_1 y C_2 . El detector del equipo, cuyos terminales se conectan entre los electrodos de cobre P_1 y P_2 , es sensible solamente a señales de frecuencia igual a 97Hz, con el fin de no verse afectado por otros tipos de corrientes. El detector censa la caída de voltaje entre los electrodos P_1 y P_2 , compara con una resistencia estándar e indica la diferencia en el detector nulo. El equipo proporciona el valor de resistencia entre los electrodos P_1 y P_2 , el cual se multiplica por un factor de área para obtener la resistividad del concreto, a través de la Ecuación 30:

$$r = 2 \cdot p \cdot R \cdot l \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde r = resistividad del concreto ($K\Omega \cdot cm$)
 R = resistencia eléctrica, leída desde el medidor de resistividad Nilsson
 l = separación entre electrodos P_1 y P_2 (cm)

Figura 28. Medidor de resistividad de cuatro pines, Nilsson modelo 400



4.2. GENERACIÓN Y SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE CORROSIÓN

El estudio del comportamiento electroquímico de la interfase metal-concreto se realizó mediante el seguimiento a las probetas elaboradas a partir de las dos mezclas de diseño. Para ello las probetas se expusieron a condiciones de simulación ambiental marina en atmósfera controlada. Su variación electroquímica fue seguida a través de la técnica de

Espectroscopía de Impedancia, soportada por otras técnicas de ensayo con el fin de validar los resultados experimentales.

4.2.1. Sistema de inmersión parcial aireada. Con el objeto de simular un ambiente de inmersión marino y costero, se diseñó y elaboró un *sistema de inmersión parcial aireada*, el cual se muestra en la Figura 29.

El sistema se encontraba constituido por cajas industriales con solución al 3% en peso de NaCl, en la cual las probetas de concreto fueron parcialmente inmersas. El sistema permitía que la mitad inferior de las probetas de concreto se encontrara en inmersión total en la salmuera y que la mitad superior se encontrara expuesta a la atmósfera de condensación-humedecimiento salina, al igual que los electrodos de acero de refuerzo embebidos en ellas. De esta forma los procesos de corrosión de las probetas de concreto fueron influenciados por dos tipos de acción agresiva proporcionados por la simulación del sistema: inmersión marina y atmósfera de condensación-humedecimiento salina.

Figura 29. Vista externa del Sistema de inmersión parcial aireada



En la parte interior de las cajas, se instaló una conexión de mangueras que permitían la circulación continua de aire proveniente de bombas anexas al sistema (Figura 30). La aireación proporcionó una mayor cantidad de oxígeno disuelto alrededor de las probetas, induciendo su difusión a través de los poros del concreto con el fin de promover el proceso de corrosión del acero de refuerzo.

Figura 30. Vista interior del sistema de inmersión parcial aireada



El sistema permaneció cerrado con el objeto de evitar el aumento en la concentración de NaCl en la solución por pérdida de agua, ocasionada por el efecto de arrastre que genera el flujo de aire suministrado al sistema de inmersión, así como por la temperatura del sistema.

No obstante, la concentración de la solución salina al interior de las cajas fue monitoreada mensualmente con el fin de mantener constantes las condiciones de salinidad establecidas para este proyecto. La cuantificación de la salinidad en las soluciones remanentes de los sistemas de inmersión parcial aireada, se realizó de acuerdo a la norma ASTM D512⁹⁸, consistente en un método de titulación volumétrico para la determinación de la concentración de iones cloruros.

4.2.2. Seguimiento al proceso de corrosión del sistema acero-concreto.

Las probetas de concreto experimentales se sometieron a análisis cuantitativos y cualitativos para el seguimiento del sistema acero-concreto, en el proceso de corrosión bajo las condiciones de simulación indicadas.

4.2.2.1. Seguimiento cuantitativo. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS, es la técnica electroquímica empleada como soporte para alcanzar los objetivos en que se enmarca este proyecto.

Además se determinó el comportamiento termodinámico del acero de refuerzo embebido en concreto, a través de la medida del potencial en circuito abierto del acero respecto al grafito, que actúa como electrodo de referencia.

⁹⁸ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Chloride ion in water. ASTM, 1991. (ASTM D512-91)

Con el fin de respaldar el análisis de los espectros de impedancias, las probetas de concreto en estudio se sometieron a técnicas electroquímicas que funcionan en corriente directa, específicamente: Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Polarización Tafel.

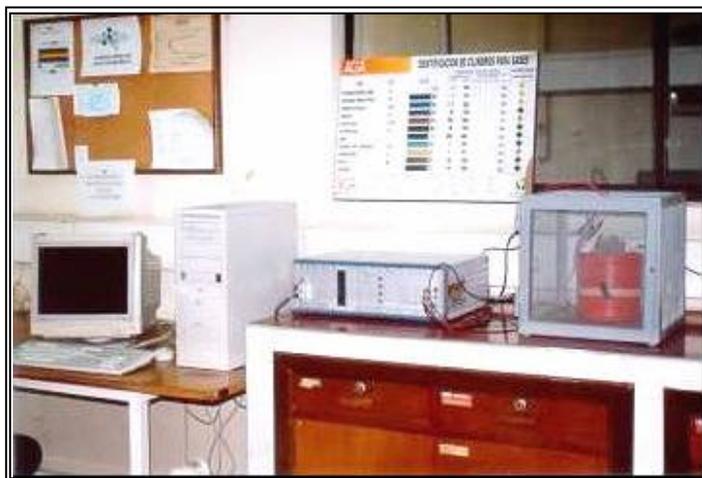
Para realizar los monitoreos electroquímicos, las probetas se extraían del sistema de inmersión parcial aireada y se colocaban en un recipiente con solución salina de NaCl al 3% en peso, inmersas parcialmente y sin aireación. La prueba electroquímica se iniciaba una vez se alcanzaba la estabilización del potencial de circuito abierto, previa conexión de los electrodos de la probeta de concreto al equipo correspondiente.

Se realizaron nueve monitoreos correspondientes a 0, 15, 32, 52, 75, 95, 127, 148 y 462 días de exposición en el sistema de inmersión parcial aireada.

4.2.2.1.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS. Esta técnica puede proporcionar parámetros cinéticos que definen el estado superficial del acero de refuerzo embebido en concreto, permitiendo identificar estados de pasivación y corrosión. Las medidas se realizaron a través de la unidad de impedancia IM6 BAS-Zahner, según Norma ASTM G3⁹⁹. La señal de voltaje en corriente alterna utilizada para generar el espectro de impedancia es una onda sinusoidal de pequeña amplitud, 20 mV. La señal de voltaje se barrió en un rango de frecuencia desde 2MHz a 2mHz con 7 puntos por década.

El montaje experimental para medir la impedancia del sistema acero-concreto se muestra en la Figura 31. El montaje experimental consta del medidor de impedancias, software para la visualización y análisis de pruebas electroquímicas, celda electroquímica, jaula faradayca y cables de conexión.

Figura 31. Montaje experimental para realizar espectros de impedancia electroquímica



⁹⁹ ASTM, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in corrosion Testing. ASTM, 1989. (ASTM G3-89), Op. cit.

La unidad de medida electroquímica (medidor de impedancia), está constituido por un potenciostato más un analizador de respuesta frecuencial (FRA), encargado de registrar la información de voltaje, corriente y diferencia de fase. El software es un Thales de marca Zahner Messtechnik. La celda electroquímica es la probeta de concreto con el sistema de electrodos ya descrito (Figura 21). La jaula faradayca actúa como filtro protegiendo el espectro de impedancias de señales eléctricas externas que pueden llegar a alterar la medida.

4.2.2.1.2. Perfil termodinámico del acero de refuerzo. La tendencia termodinámica es definida como la diferencia de potencial existente entre el acero de refuerzo y un electrodo de referencia, en este caso electrodo de calomel saturado, a lo largo del tiempo de exposición en el medio corrosivo. La tendencia termodinámica da la probabilidad de encontrar la superficie del acero de refuerzo en estado pasivo o de corrosión según el valor del potencial, pero no puede decir nada respecto a la velocidad de ocurrencia de dichos procesos electroquímicos, es decir no define la cinética de los procesos.¹⁰⁰.

Con el objeto de definir la tendencia termodinámica, se midió el potencial en circuito abierto del acero de refuerzo respecto al electrodo de grafito mediante el analizador de impedancias IM6 BAS-Zahner. Para el registro del potencial se conectó la celda electroquímica al analizador de impedancias, dejando estabilizar el sistema hasta un valor de potencial constante. El potencial en circuito abierto hace referencia a que el potenciostato y el analizador de respuesta frecuencial, se encuentran apagados en el momento de realizar el registro del potencial.

4.2.2.1.3. Resistencia a la Polarización Lineal, LPR. La técnica de LPR proporcionó el parámetro cinético de resistencia a la polarización, mediante el equipo SOLARTRON SI 1280B, de acuerdo a la Norma ASTM G3¹⁰¹ y G5¹⁰². El barrido de potencial se realizó en el rango de ± 20 mV respecto al potencial de circuito abierto de la probeta a una velocidad de 0.2 mV/s.

4.2.2.1.4. Polarización Tafel. Esta técnica permitió la descripción de los estados de pasivación del acero y proporcionó las constantes Tafel a través de las cuales se determinó la velocidad de corrosión del sistema en estudio. Esto se realizó para una probeta representativa de cada tratamiento superficial en cada diseño de mezcla de concreto, a los 95, 148 y 462 días de exposición en el medio corrosivo. El barrido de potencial se realizó mediante el equipo SOLARTRON SI 1280B (Figura 32), de acuerdo a la Norma ASTM G3 y G5¹⁰¹, en el rango de ± 200 mV con respecto al potencial de circuito abierto de la probeta a una velocidad de 0.3 mV/s.

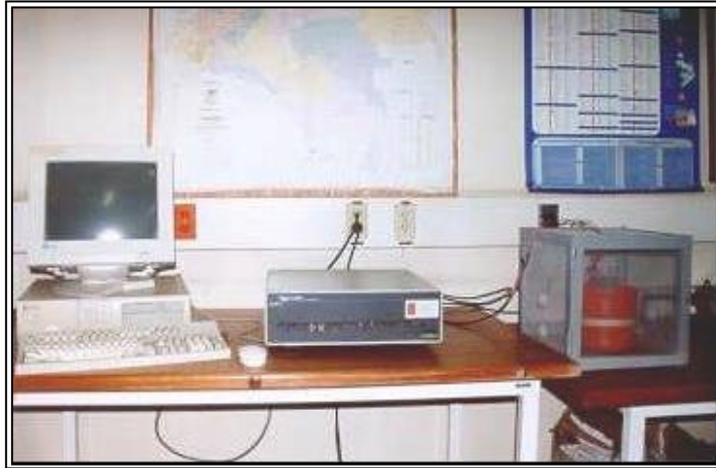
Es de anotar que el montaje requerido para realizar las medida de resistencia a la polarización lineal y polarización Tafel es el mismo que se utiliza para realizar pruebas de EIS, pero empleando equipos diferentes.

¹⁰⁰ ASTM, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM, 1991. (ASTM C876-91), Op. cit.

¹⁰¹ ASTM G3-89, Op. cit.

¹⁰² ASTM, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM, 1987. (ASTM G5-87), Op. cit.

Figura 32. Montaje experimental para realizar pruebas de polarización lineal y Tafel



4.2.2.1.5. Titulación de cloruros. Con el objeto de estimar la penetración de cloruros a través del concreto, para cada una de las mezclas de diseño, se cuantificó la concentración del ión cloruro en muestras de concreto y en la superficie del acero de refuerzo, de las probetas expuestas al ambiente salino en el sistema de inmersión parcial aireada.

Para este análisis de carácter destructivo, se sacrificaron dos probetas de cada diseño de mezcla a los 462 días de exposición al medio corrosivo, de las cuales se tomaron muestras de las zonas externa, media e interna para cada relación agua/cemento. Cada muestra se sometió a una preparación mecánica y a una digestión química previa a la determinación de la concentración de cloruros por titulación volumétrica, según las normas ASTM C114-88¹⁰³ y ASTM C1152-90¹⁰⁴.

4.2.2.2. Seguimiento cualitativo. Como soporte a las mediciones electroquímicas se realizó una inspección visual a los electrodos de acero, mediante la lupa estereoscópica LEICA MZ APO, ilustrada en la Figura 33, la cual utiliza una fuente de luz fría LEICA CLS 150, dotada de conductor de luz en forma de cuello de cisne de dos brazos que asegura una intensidad luminosa homogénea.

¹⁰³ ASTM, Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. ASTM, 1988. (ASTM C114-88), Op. cit.

¹⁰⁴ ASTM, Standard Test Method for Acid-soluble Chloride in Mortar and Concrete. ASTM, 1990. (ASTM C1152-90), Op. cit.

Figura 33. Vista frontal de lupa estereoscópica LEICA MZ APO, junto con la fuente de luz LEICA CLS 150 y el photo automat LEICA MPS 48/52



La lupa estereoscópica junto con sus componentes se muestra en la Figura 34. Vista lateral de la lupa estereoscópica LEICA MZ APO, junto con la descripción de sus componentes. Presenta una amplificación de imagen hasta 80X, cuyas divisiones pueden conmutar en nueve posiciones de aumento iniciando en 12.5X. Las imágenes son capturadas por el software Pixera Estudio versión 1.2.

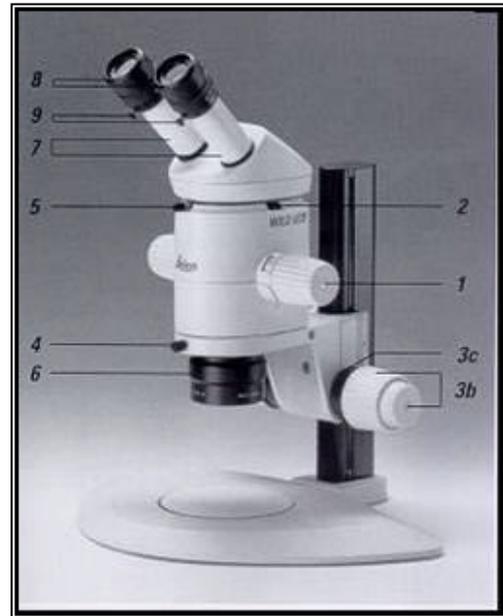
Esta inspección es una técnica cualitativa que permite asegurar la fiabilidad de la información electroquímica, aunque se debe considerar que su carácter es destructivo, ya que se sacrifican las probetas para poder inspeccionar el electrodo.

El estado de corrosión superficial de los electrodos se inspeccionó antes y después de embeberlos en el concreto, así como a los 52, 75, 148 y 462 días de exposición correspondientes a los monitoreos 3, 4, 7 y 8. La inspección visual se realizó a los electrodos de acero con los productos de corrosión y luego de realizar una limpieza química¹⁰⁵. La limpieza química se realizó para remover los productos de corrosión y observar el daño causado en la superficie del acero. La inspección visual se realizó a los electrodos de refuerzo de dos probetas de concreto, por cada diseño de mezcla y por cada preparación superficial.

¹⁰⁵ ASTM G1 -90, Op. cit.

Figura 34. Vista lateral de la lupa estereoscópica LEICA MZ APO, junto con la descripción de sus componentes

1. Cambiador de aumentos
2. Enclavamiento de las posiciones de aumento
3. Mando de enfoque con paso grueso y fino
4. Tornillo de fijación.
5. Tornillo de fijación. Retiene el tornillo binocular en el portaóptica
6. Objetivo intercambiable
7. Tubo ajustable
8. Oculares granangulares para observar con gafas
9. Tornillos de fijación. Retienen los oculares en el tubo



4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en esta investigación y su análisis se presentan en el capítulo 5 en donde se describe el perfil termodinámico encontrado para el acero de refuerzo embebido en concreto, a través de la medida de su potencial respecto al electrodo de calomel saturado.

Así mismo se determinan los diferentes estados superficiales de corrosión del acero de refuerzo a través de los espectros obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, junto con los circuitos equivalentes que simulan una aproximación al sistema real acero/concreto, estableciendo la equivalencia de cada uno de los elementos constitutivos del circuito con los elementos que conforman el sistema experimental.

5. EVALUACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

El análisis de los resultados obtenidos se basa en un estudio comparativo del comportamiento de cada uno de los tipos de superficie de acero de refuerzo, como electrodo de trabajo, y de las mezclas de diseño seleccionadas para las probetas de concreto experimentales, centrandó la atención en el análisis de los espectros de impedancia del sistema experimental a través de circuitos eléctricos equivalentes.

Aunque la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica es la base del seguimiento del proceso corrosivo en este estudio, también se señalan en este capítulo otros parámetros que contribuyen tanto a la caracterización de las mezclas de concreto como a la validez de los resultados electroquímicos.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS DE CONCRETO

Con el ánimo de caracterizar los materiales empleados en la mezcla de concreto, se determinaron los parámetros de peso específico y Porcentaje de Absorción, como se muestra en el Cuadro 12.

Cuadro 12. Resultados de caracterización de los materiales empleados para la elaboración del concreto

	PESO ESPECÍFICO (g/mL)	ABSORCIÓN (%)
Agregado grueso	2.55	0.37
Agregado Fino	2.63	1.20

El agua para la elaboración y fraguado de las mezclas correspondió a agua del acueducto sin tratar, considerando que es así como se emplea normalmente durante las obras de construcción, dada su economía y disponibilidad.

Las características de las probetas de concreto experimentales se derivan principalmente del diseño de mezcla empleado para su fabricación. El aspecto externo de las probetas de concreto se observa en la Figura 35, donde se aprecia la influencia de la relación agua/cemento en el grado de compactación del concreto, creando estructuras de mayor

grado de porosidad para relaciones a/c 0.60 con respecto a un menor grado obtenido para relaciones a/c 0.44.

Figura 35. Vista externa de probetas de concreto



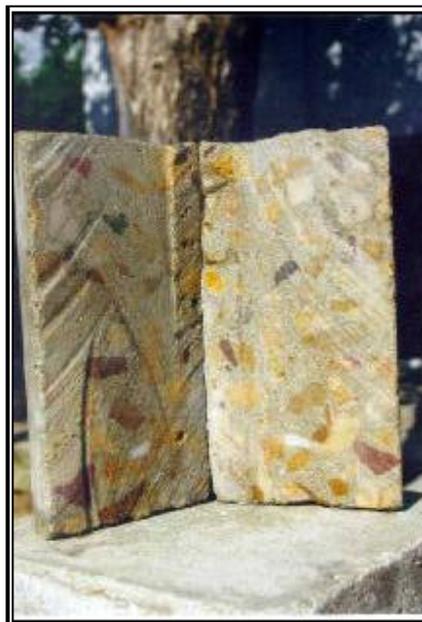
Baja porosidad en mezclas de relación a/c= 0.44



Alta porosidad en mezclas de relación a/c= 0.60

La estructura interna de una probeta de concreto se muestra en la Figura 36, donde se aprecia la homogeneidad de todos los constituyentes en la mezcla. Las escamas que se aprecian corresponden al agregado grueso. Las marcas se deben a la hojilla de corte.

Figura 36. Vista interna de una probeta de concreto



Para la caracterización del diseño y elaboración de las probetas de concreto se evaluaron los parámetros de Resistividad y Resistencia a la compresión*, tal como se indica a continuación:

5.1.1. Resistividad. La determinación de la resistividad del concreto se realizó en probetas diseñadas y construidas para tal fin, al terminar la fase de fraguado y a los 462 días de exposición en el sistema de inmersión parcial aireada, en el cual se simuló una atmósfera marina. Los resultados de resistividad se observan en el Cuadro 13. Las condiciones de temperatura y humedad relativa del sistema parcial aireado durante las determinaciones, fueron en promedio 24°C y 95% de Humedad Relativa.

Cuadro 13. Valores de resistividad del concreto para las relaciones agua/cemento estudiadas

FASE	RESISTIVIDAD DEL CONCRETO (k Ω *cm)		RIESGO POR CORROSIÓN ¹⁰⁶
	a/c = 0.44	a/c = 0.6	
Fraguado	531	394	Corrosión despreciable
Sistema de Inmersión Parcial Aireada	19	19	Moderado a alto, cuando el acero se corroe

Los valores de resistividad para las dos relaciones agua/cemento, obtenidos al final del fraguado, son mayores a 100 K Ω *cm que según la escala de corrosividad del Instituto Eduardo Torroja de la Ciencia de la Construcción (Tabla 3), no tienen incidencia en los procesos de corrosión ya que las mezclas de concreto se ubican en el nivel de corrosividad despreciable. Dicho valor refleja la buena compactación y adecuado tiempo de fraguado de las probetas de concreto, generando baja permeación de agentes corrosivos.

Durante la exposición en el sistema de inmersión parcial aireada, la resistividad del concreto sufre una drástica disminución, debido a la humedad absorbida por las probetas de concreto, la cual transporta iones disueltos que contribuyen a la disminución de la resistividad. Los valores de resistividad encontrados a los 462 días de exposición suponen un grado moderado de corrosión del acero embebido en concreto, de acuerdo a lo establecido por el Instituto Eduardo Torroja de la Ciencia de la Construcción. La igualdad en el valor de resistividad para los dos diseños de mezcla se debe al mismo grado de saturación por humedad que alcanzan los poros del concreto.

Con el fin de convalidar la medida de resistividad del concreto realizada a través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, en la sección 5.3.1.3.3 del

* Ver Sección 4.1.2.5. Diseño y Desarrollo Metodológico. Caracterización de las probetas de concreto

¹⁰⁶ ANDRADE et al. Op. cit.

presente capítulo se amplía el estudio de la medida de resistividad mediante la técnica Winner de cuatro pines.

Es necesario aclarar que los procesos de corrosión no están controlados únicamente por la resistividad del hormigón, de tal forma que este parámetro no puede considerarse como el factor determinante para definir o prevenir un daño potencial en la estructura y establecer la necesidad de aplicar técnicas preventivas o de reparación¹⁰⁷.

5.1.2. Resistencia a la compresión. La determinación de este parámetro se realizó, en probetas de concreto diseñadas y construidas para tal fin, a los 0, 8, 11 y 28 días en la fase de fraguado. En el Cuadro 14 se muestran los resultados de resistencia a la compresión para los morteros experimentales.

Cuadro 14. Resultados de resistencia a la compresión en morteros de relación a/c 0.44 y 0.60, en el transcurso del proceso de fraguado

TIEMPO DE FRAGUADO AL ENSAYAR LAS PROBETAS (días)	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (psi)	
	a/c= 0.44	a/c= 0.60
0	1277	614
8	4284	3088
11	5142	3234
28	5626	3912

Estos resultados muestran la importancia de la fase de fraguado en el proceso de compactación y mejoramiento de la resistencia del concreto: el agua que se introduce a través del concreto, se ubica en los intersticios de la matriz estructural disminuyendo la porosidad del mismo, así la resistencia a la compresión aumenta en la medida en que transcurre la hidratación del concreto al seguir el proceso de fraguado.

De la misma manera se observa que los menores valores de resistencia a la compresión, obedecen al mayor grado de porosidad presentado por la mezcla de relación a/c 0.60 (Figura 35). De manera inversa, los mayores valores de resistencia a la compresión, corresponden al menor grado de porosidad presentado por la mezcla de relación a/c 0.44.

5.2. TENDENCIA TERMODINÁMICA DEL SISTEMA ACERO-CONCRETO

La medida del potencial en concreto para determinar el estado de corrosión del refuerzo es una metodología en desarrollo. Debido al alto grado de sensibilidad en la medida del potencial a pequeñas variaciones en las condiciones físicas del concreto (contenido de

¹⁰⁷ ANDRADE et al. Op. cit., p.43.

humedad, cloruros, carbonatación, espesor del recubrimiento, efectos de polarización y contenido de oxígeno), su medida aun requiere de un meticuloso método de medición y análisis.

El estudio de la evolución del potencial del acero de refuerzo embebido en concreto medido respecto al electrodo de grafito y expuesto en el sistema de inmersión parcial aireada, permite estimar el comportamiento termodinámico del proceso de corrosión que puede llegar a sufrir la superficie del electrodo de acero.

La medida del potencial del acero de refuerzo se realizó en el Analizador de Impedancias, IM6, para cada probeta de concreto en cada uno de los nueve monitoreos*. Los datos de la diferencia de potencial entre el acero y el grafito se presentan en el anexo A.

El electrodo de grafito, respecto al cual se realizaron las medidas de potencial, es considerado un pseudo electrodo de referencia, ya que al medir potenciales respecto a él, los valores presentan un rango de variación. La fluctuación del valor de potencial medido es causada por la dependencia que presenta respecto a la concentración de oxígeno y su importancia en la formación de películas de óxido inestables sobre la superficie del electrodo¹⁰⁸.

Las condiciones de estabilidad del electrodo de grafito suponen que dependiendo del tipo del proceso de fabricación del electrodo (barras, placas o láminas), se generan diferentes calidades de porosidad, lo que hace difícil encontrar publicaciones unificadas de valores de potencial del acero de refuerzo medido respecto al electrodo de grafito¹⁰⁹.

Es importante aclarar que en este estudio el electrodo de grafito fue utilizado como referencia, para medir la tendencia termodinámica del acero de refuerzo embebido en concreto, porque ofrece confiabilidad en la medida, facilidad de manejo y por su viabilidad económica.

En algunos estudios de tendencia termodinámica, los potenciales medidos del acero de refuerzo se encuentran referidos al electrodo de calomel saturado, SCE. Considerando que para este proyecto, los potenciales del acero de refuerzo embebido en concreto se midieron respecto al electrodo de grafito, es necesario referir el potencial del grafito respecto al electrodo de calomel saturado y con este valor realizar por adición la conversión de los potenciales del acero a la escala del electrodo de SCE.

Considerando que el electrodo de calomel saturado SCE ya no se fabrica por restricción de normas ambientales, debido a su contenido de mercurio, la diferencia de potencial entre el grafito y el electrodo SCE no se midió directamente, en lugar de ello se midió la

* Ver Sección 4.2.2.1.2. Diseño y Desarrollo Metodológico. Perfil termodinámico del acero de refuerzo

¹⁰⁸ OLSON, Jhon I. Re: electrodo de grafito. [online]. (Electrochemical Devices, Inc. 4 Oct 2001; 11:10:57 [cited 4 Oct. 2001]). Message to: Carlos Alberto HERRERA CUADROS. Personal communication. Available from internet: john@edi-cp.com

¹⁰⁹ MARAZZANI, Beat. Re: Potential of graphite electrodes in concrete. [online]. Zurich (Switzerland): SIKA AG, R&D Construction Chemicals & Mortars, 8 January 2002; 14:41:32 [cited 8 January 2002]. Message to: Carlos Alberto HERRERA CUADROS. Personal communication. Available from internet: marazzani.beat@ch.sika.com

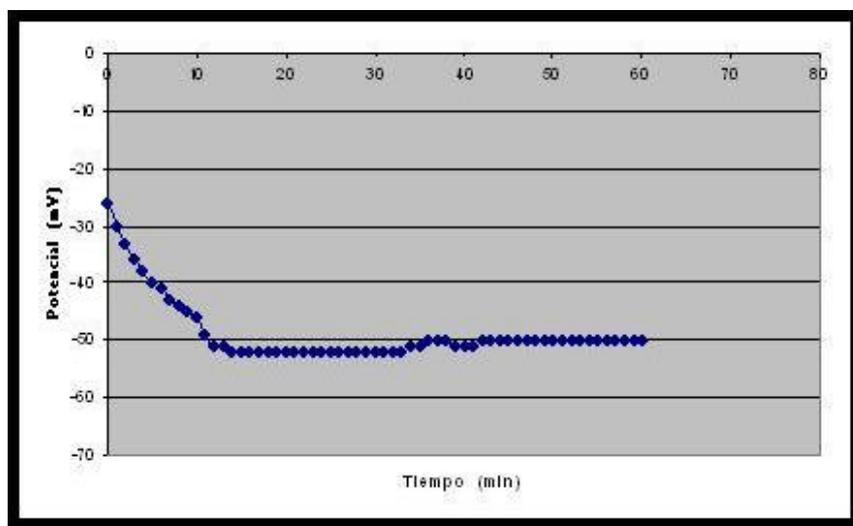
diferencia de potencial entre el grafito y el electrodo de referencia plata/cloruro de plata, Ag/AgCl. Una vez obtenida esta diferencia de potencial, su valor se referencia en la escala de potencial del electrodo de hidrógeno, donde al realizar una sencilla operación de adición, se obtienen los datos de potencial del acero respecto al electrodo de calomel saturado.

El sistema electroquímico (celda electroquímica) utilizado para medir la diferencia de potencial entre los electrodos de grafito y Ag/AgCl, correspondió a una solución saturada de hidróxido de calcio, $\text{Ca}[\text{OH}]_2$, en la cual se ubicaron los electrodos. Las lecturas de potencial se realizaron a través del tiempo, variando las condiciones de la celda electroquímica de la siguiente manera:

- ⇒ Celda electroquímica a presión atmosférica con agitación
- ⇒ Celda electroquímica a presión atmosférica sin agitación
- ⇒ Celda electroquímica con suministro de nitrógeno

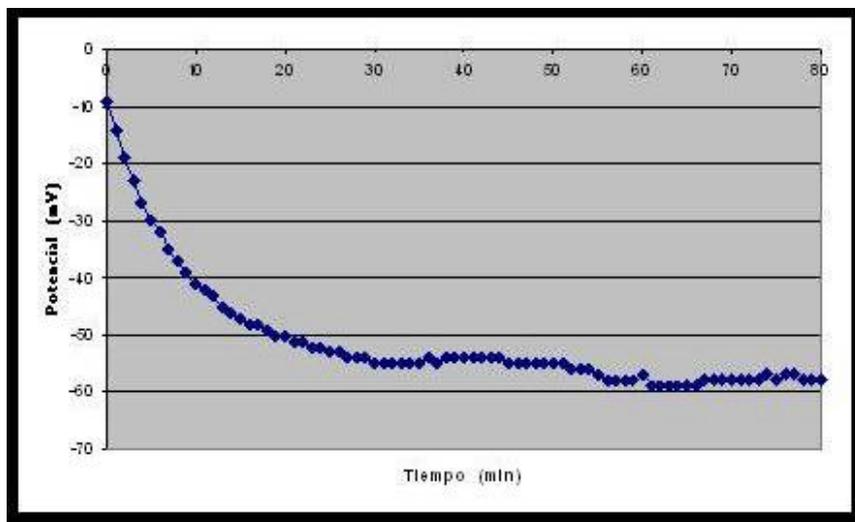
La Figura 37, muestra la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl en una celda electroquímica a presión atmosférica con agitación. Se observa que la diferencia de potencial tiende a estabilizarse en -50 mV después de 11 minutos.

Figura 37. Comportamiento de la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl, a presión atmosférica con agitación



Al suspender la agitación en la celda electroquímica, disminuye la cantidad de oxígeno disuelto en la solución, generando el decrecimiento en la actividad química con el electrodo de grafito. Este fenómeno químico se ve reflejado en el registro de la diferencia de potencial entre los electrodos de grafito y Ag/AgCl, como se aprecia en la Figura 38, donde la diferencia de potencial tiende a un valor cada vez más negativo.

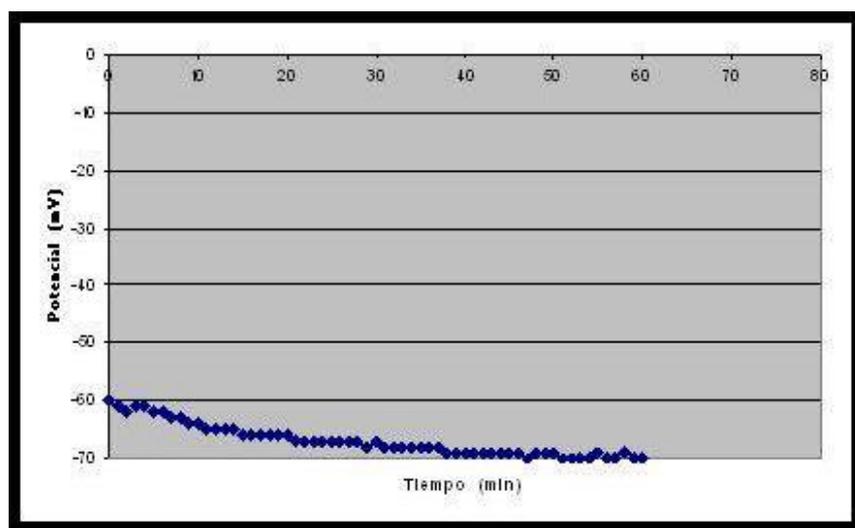
Figura 38. Comportamiento de la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl, a presión atmosférica sin agitación



Al analizar la Figura 38, se aprecia a los 30 minutos un primer estado de equilibrio alrededor de -55 mV. Posteriormente a los 60 minutos, el sistema alcanza el equilibrio con una diferencia de potencial cercana a -60 mV.

Al suministrar nitrógeno a la celda electroquímica se presenta un desalojo de oxígeno, disminuyendo la cantidad disponible de este elemento para reaccionar en el electrodo de grafito, causando con ello la disminución del potencial que se estabiliza alrededor de -70mV a los 32 minutos, como se aprecia en la Figura 39.

Figura 39. Comportamiento de la diferencia de potencial entre el electrodo de grafito y Ag/AgCl, con suministro de nitrógeno



Los valores de potencial medidos entre el electrodo de grafito y el electrodo de referencia Ag/AgCl no tienen el mismo valor en el tiempo inicial de lectura para los tres tipos de celda electroquímica utilizadas, debido a la variable velocidad de reacción del oxígeno con el grafito causado por las disímiles condiciones de las celdas electroquímicas empleadas.

A través de los ensayos realizados para medir la diferencia de potencial entre los electrodos de grafito y Ag/AgCl, con el propósito de referir el potencial del acero a la escala del electrodo SCE, se ratifica que la tendencia del potencial hacia valores más negativos es típico de sistemas en los cuales la concentración de oxígeno disuelto en la solución disminuye^{110 111 112}.

Se concluye que la diferencia de potencial existente entre el electrodo de grafito y el electrodo de referencia Ag/AgCl, en solución de hidróxido de calcio saturado, se encuentra en el rango comprendido entre -50 a -70 mV. Esto implica la existencia de un rango con límite inferior -50 mV y límite superior -70 mV para el potencial del grafito respecto al electrodo Ag/AgCl.

La conversión a la escala del electrodo SCE, se realiza a través de relaciones algebraicas de los potenciales en la escala referida al electrodo estándar de hidrógeno, SHE. En la Figura 40 se presenta la conversión de potenciales entre los diferentes electrodos de referencia.

Los potenciales de los electrodos de referencia Ag/AgCl y SCE referidos al electrodo SHE son 209¹¹³ mV y 241¹¹⁴ mV respectivamente, como se ilustra en la Figura 40. Para referir la variación del potencial del grafito medido respecto al electrodo SCE, es necesario trasladar las medidas de potencial a la escala del electrodo estándar SHE. Realizando operaciones algebraicas de adición, se encuentra que la variación del potencial del grafito respecto a Ag/AgCl, referido a la escala estándar, es de 159 y 139 mV, (Figura 40).

Tomando como patrón de referencia la escala del electrodo SCE y realizando operaciones de adición, se encuentra que el rango de variación del potencial del grafito respecto al electrodo SCE es de -82 a -102 mV. Estos dos valores son los que se deben restar a los potenciales del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito, para realizar la conversión de los potenciales a la escala del electrodo SCE.

Los valores de potencial ya convertidos, se constituyen en los límites inferior y superior del potencial del acero respecto al Electrodo de Calomel Saturado. Los datos del potencial del acero de refuerzo respecto al electrodo SCE se presentan en el Anexo B, en

¹¹⁰ ANDRADE et al. Op. cit., p.102.

¹¹¹ MONTEMOR et al., The assessment of the electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit.

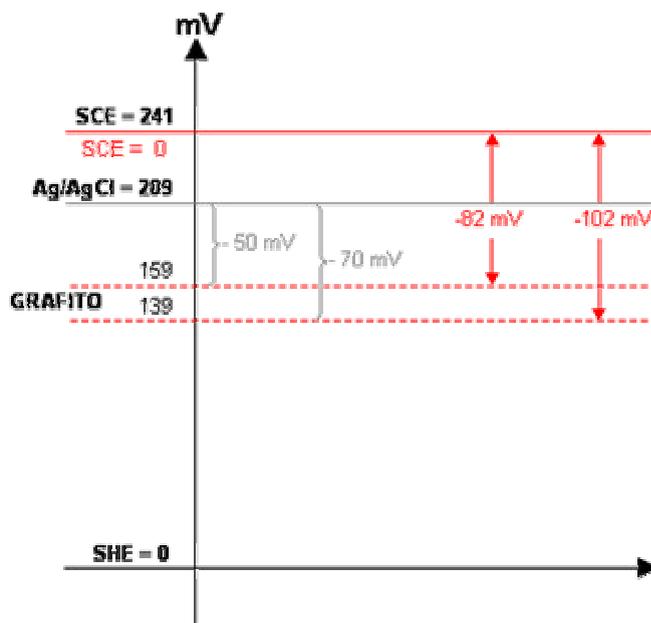
¹¹² MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.P.; SALTA, M.M. and FERREIRA, M.G.S. The electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy. En: Progress in the understanding and prevention of corrosion. Published by the Institute of Materials for the Sociedad Española de Química Industrial on behalf of the European Federation of Corrosion. Vol 1(1993); p.642-651

¹¹³ Reference Electrode Potentials [online]. Dic. 2001. Disponible en <<http://www.corrosion-doctors.org/References/Potential.htm>>

¹¹⁴ JONES, Op. cit., p.66.

el cual se pueden observar los límites inferior y superior de los datos de potencial de las probetas para cada estado superficial, obtenidos en cada monitoreo.

Figura 40. Conversión de potenciales entre los electrodos de referencia Plata Cloruro de Plata, Calomel Saturado y grafito, respecto al Electrodo Estándar de Hidrogeno.



La corrosión del refuerzo en concreto se considera un fenómeno aleatorio, es decir un proceso no estacionario. Por esta razón los valores de potencial medidos a las diferentes probetas del acero de refuerzo para un mismo estado superficial presentan una considerable dispersión^{115 116 117}.

Además la medida del valor de potencial es sensible a pequeñas variaciones en la concentración de oxígeno, pH, resistividad, humedad, contaminantes, formación de óxidos en la superficie de los electrodos, espesor del recubrimiento de concreto, entre otros factores, lo que genera incertidumbre en el análisis de la tendencia termodinámica del refuerzo. No obstante, la interpretación de los valores de potencial ha evolucionado durante los últimos años, creándose estándares en la realización y análisis de los datos de potencial¹¹⁸.

¹¹⁵ VOGELSANG, SEMINARIO: KRONACHER IMPEDANZTAGE, Op. cit.

¹¹⁶ _____ and MEYER G. Electrochemical properties of concrete admixtures. Sika Chemie GmbH

¹¹⁷ ROSSA MATTOS, Oscar. En: SEMINARIO TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS (Sep. 2001: Piedecuesta). Memorias del Seminario Técnicas Electroquímicas. Instituto Colombiano del Petróleo. Piedecuesta, 2001

¹¹⁸ ANDRADE et al. Op. cit.

Los estándares que rigen el análisis de la tendencia termodinámica del refuerzo embebido en concreto se agrupan de acuerdo a la norma ASTM C876-91, donde se establece un umbral de -273 mV respecto al electrodo de calomel saturado, SCE. Valores de potencial mayores a este umbral, sugieren corrosión con una confianza del 95%. Si el valor de potencial es menor que -173 mV, existe una probabilidad superior al 90% de que no ocurra el proceso de corrosión. Para aquellos valores entre -173 y -273 mV el resultado es incierto¹¹⁹¹²⁰. Es importante establecer que el potencial es la diferencia termodinámica existente entre dos materiales, por tanto es independiente del signo que este tome. Para obtener el análisis del perfil termodinámico del acero de refuerzo se toma el valor absoluto de la diferencia de potencial.

Potenciales mayores que -523 mV respecto a SCE, corresponden a ausencia de oxígeno, implicando la presencia de corrosión aunque a velocidades despreciables¹²¹. Según ANDRADE Y MONTEMOR “La relación entre el potencial y el estado de corrosión del refuerzo en el concreto no se encuentra bien definida, por lo que estos límites no son generalizables, salvo para los casos extremos”¹²².

Considerando la dispersión de los datos de potencial generados por el método en si y con el fin de minimizar este error experimental, se realizaron ocho medidas de potencial del acero de refuerzo por sistema, en donde cada sistema esta constituido por ocho probetas de concreto con el mismo diseño de mezcla y el mismo estado superficial del acero.

En el análisis de la tendencia termodinámica del acero de refuerzo embebido en concreto y considerando la dispersión de los datos de potencial, estos se clasificaron tomando como criterio la razón ≤ 1.4 , obtenida del cociente entre cada uno de los ocho datos de potencial obtenidos para cada tratamiento superficial del acero, organizados de manera ascendente y descendente, para determinar rangos de clase (Anexo C). Este criterio se aplicó al limite inferior y superior del potencial del acero respecto al Electrodo de Calomel Saturado SCE, para cada tratamiento superficial en cada una de las mezclas de concreto y por monitoreo.

A partir de los diferentes rangos de clase obtenidos para cada sistema en estudio, al aplicar este criterio de clasificación de potenciales, quien define el comportamiento de la tendencia termodinámica del acero, es el rango que tenga el mayor peso porcentual. En el Anexo C se encuentra el método empleado para la clasificación de los datos por rangos de clase.

Una vez definido el rango de clase de mayor peso porcentual para cada tratamiento superficial por diseño de mezcla y por monitoreo, se establece el rango de la variación de la tendencia termodinámica que define el comportamiento del acero de refuerzo embebido

¹¹⁹ ANDRADE et al, Op. cit.

¹²⁰ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM, 1991. (ASTM C876-91)

¹²¹ MONTEMOR, M.F. et al., The assessment of the electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit., p.1571-1578.

¹²² ANDRADE et al, Op. cit.

en concreto por medio del valor mínimo y máximo de potencial, cuyos valores se obtienen de la siguiente forma:

- ✍ El mínimo valor que conforma el rango de la variación termodinámica del potencial del acero, es el menor valor del potencial que hace parte del rango de clase seleccionado en el límite inferior de potencial del acero respecto al electrodo SCE.
- ✍ El máximo valor que conforma el rango de la variación termodinámica del potencial del acero, es el mayor valor del potencial que hace parte del rango de clase seleccionado en el límite superior de potencial del acero respecto al electrodo SCE.

Los datos de potencial, los cocientes de clasificación, los rangos de clase y el valor mínimo y máximo de la variación termodinámica del potencial se relacionan en el Anexo D, donde se muestran los valores experimentales en los tiempos de exposición 0 y 462 días para la mezcla 0.44 y cero días de exposición para la mezcla 0.60.

A continuación se realiza el análisis de la tendencia termodinámica del acero de refuerzo por diseño de mezcla, para cada estado superficial del acero.

5.2.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. En el Cuadro 15 se presenta el valor promedio de los datos de potencial del acero de refuerzo, medidos respecto al electrodo de grafito, que conforman el rango de clase de mayor peso porcentual, según criterio de clasificación ≤ 1.4 , para cada tratamiento superficial en la mezcla de concreto de relación a/c 0.44 por monitoreo.

En la Figura 41 se presenta la tendencia de la variación termodinámica del acero de refuerzo definida por el valor mínimo y máximo de potencial respecto a SCE, para la mezcla de relación a/c 0.44, a través de cada monitoreo. Se identifican tres diferentes comportamientos de los potenciales, a partir de 52 días de exposición que hacen referencia a los tres estados superficiales del acero de refuerzo utilizados en este estudio: Superficie de acero con calamina (c), sin calamina (s) y precorroída (p).

Los potenciales medidos entre 0 y 32 días de exposición, presentan una aleatoriedad debida al poco tiempo que las probetas han estado expuestas en el medio corrosivo, implicando que se presente una baja difusión de electrolito a través de ellas y por ende no se tiene la continuidad eléctrica adecuada para establecer medidas de potencial.

Transcurridos 52 días de exposición el sistema acero-concreto presenta una mayor estabilidad y un alto grado de humectación, encontrándose poros de concreto saturados y parcialmente saturados de electrolito, propiciando condiciones óptimas para el registro de las medidas de potencial

Cuadro 15. Valor promedio de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito para cada tratamiento superficial por monitoreo, en mezclas de relación a/c = 0.44, junto con su error relativo

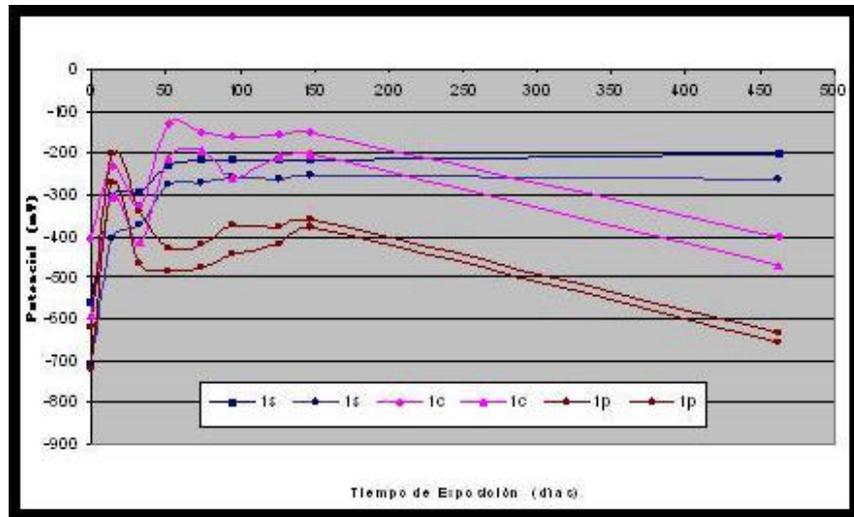
Sin calamina			
1S			
MONITOREO	TIEMPO (días)	POTENCIAL (mV)	e_r
0	0	-534 ± 22	4.02 %
1	15	-253 ± 15	5.87 %
2	32	-253 ± 13	5.12 %
3	52	-168 ± 6	3.38 %
4	75	-150 ± 7	4.45 %
5	95	-144 ± 6	4.11 %
6	127	-146 ± 6	4.45 %
7	148	-144 ± 4	2.67 %
8	462	-142 ± 11	7.53 %

Con calamina			
1C			
MONITOREO	TIEMPO (días)	POTENCIAL (mV)	e_r
0	0	-381 ± 29	7.52 %
1	15	-176 ± 13	7.20 %
2	32	-279 ± 11	3.81 %
3	52	-72 ± 4	6.74 %
4	75	-85 ± 8	10.01 %
5	95	-109 ± 16	11.51 %
6	127	-90 ± 8	9.88 %
7	148	-80 ± 10	12.88 %
8	462	-342 ± 13	3.93 %

Precorroída			
1P			
MONITOREO	TIEMPO (días)	POTENCIAL (mV)	e_r
0	0	-574 ± 16	2.81 %
1	15	-149 ± 15	9.81 %
2	32	-312 ± 15	4.85 %
3	52	-363 ± 6	1.65 %
4	75	-349 ± 12	3.30 %
5	95	-320 ± 14	4.45 %
6	127	-308 ± 12	3.74 %
7	148	-276 ± 22	8.17 %
8	462	-551 ± 1	0.18 %

El error relativo del método utilizado para medir el potencial del acero oscila alrededor del 6% para la mezcla de concreto con relación a/c 0.44, hecho que respalda la tendencia del comportamiento termodinámico del acero obtenida a través de la técnica de EIS.

Figura 41. Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.44



1: Mezcla a/c 0.44. S: sin calamina. C: con calamina. P: precorroída

En la Figura 42 se presenta el comportamiento termodinámico de los tres estados superficiales del acero de refuerzo, junto con los niveles de potencial sugeridos por la norma ASTM C 876-91.

La línea verde sugiere el límite de potencial sobre el cual la probabilidad de que no ocurra corrosión es del 95%. La zona comprendida entre los potenciales delimitados por la línea roja y azul sugiere la ocurrencia de corrosión en un 90%. Valores de potencial superiores al límite de -523 mV, representado por la línea azul, indican ausencia de oxígeno por lo cual la cinética de la reacción catódica es despreciable y la velocidad de la reacción anódica es muy lenta, esta región es conocida como zona de inmunidad. La zona comprendida entre los límites de potencial representado por las líneas verde y roja no define claramente el tipo de estado superficial^{123 124 125}.

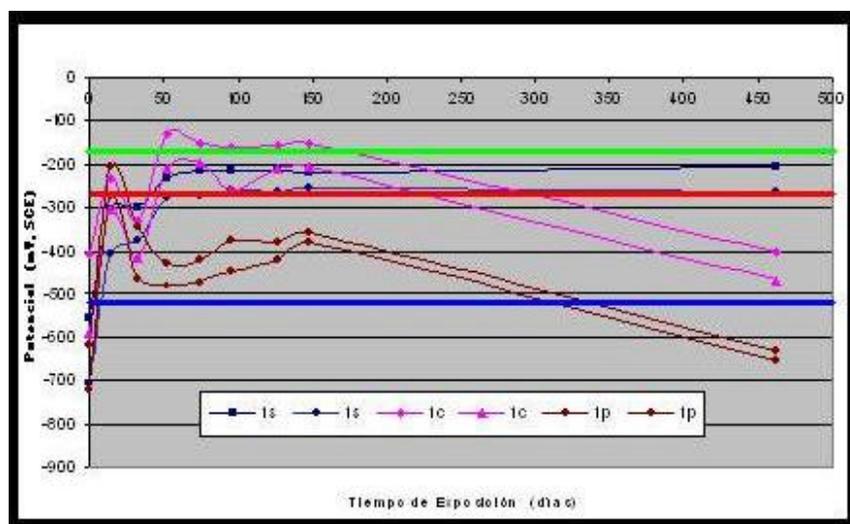
En el tiempo de monitoreo inicial, cero días de inmersión, se aprecia claramente la poca humectación de las probetas, creándose una alta impedancia que genera una importante caída óhmica, ratificada por los altos valores de potencial en circuito abierto para los diferentes tratamientos superficiales, que oscilan entre -558 y -700 mV, como se aprecia en la Figura 41 y Figura 42. Valores de potencial superiores a -523mV son típicos de sistemas de baja concentración de oxígeno, situación que se presenta en sistemas carentes de humedad como lo son las probetas de concreto secas, y en sistemas de humedecimiento total como es el caso de las probetas completamente inmersas.

¹²³ ANDRADE et al. Op. cit.

¹²⁴ MONTEMOR, M.F. et al., The electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit.

¹²⁵ ASTM, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, Op. cit. (ASTM C876-91), Op. cit.

Figura 42. Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.44, con niveles de corrosividad para el acero de refuerzo, según norma ASTM C 876-91



1: Mezcla a/c 0.44. S: sin calamina. C: con calamina. P: precorroída

Por tanto las medidas de potencial del acero encontradas a los cero días de inmersión ratifican la ausencia de oxígeno disuelto en la zona comprendida entre los electrodos de trabajo y referencia, situación generada por la baja relación agua cemento de la mezcla ($a/c=0.44$), que causa una incipiente difusión del electrolito a través del concreto. Cabe recordar que el electrolito es salmuera al 3% en peso de NaCl, medio en el cual se introduce la probeta de concreto al momento de realizar la medida de potencial y la evaluación electroquímica.

El potencial medido en los diferentes tratamientos superficiales del acero de refuerzo con relación agua cemento de 0.44, no refleja el verdadero estado de pasivación de las superficies con y sin calamina, en el tiempo cero de inmersión. Dicha distorsión en la medida del potencial es causada por la incipiente conductividad en la probeta de concreto, considerando que esta se encuentra seca en su interior. A pesar de la inadecuada condición para medir la diferencia de potencial en esta relación de mezcla, el acero de superficie precorroída presenta valores de potencial muy negativos, lo que corrobora la ausencia de oxígeno y la alta salinidad alrededor del refuerzo, situación debida a la corrosión previa de este acero en cámara salina.

Una vez las probetas entran en el sistema de inmersión parcial aireada se incrementa su grado de humectación al absorber la solución de NaCl a través de su porosidad, mejorando las condiciones de conductividad para la medida del potencial del acero de refuerzo, situación reflejada con el paulatino decrecimiento del potencial del acero. A medida que transcurre el tiempo de exposición de las probetas de concreto en el sistema de inmersión parcial aireada, la difusión del electrolito avanza hacia el interior de la probeta, llenando los poros del concreto hasta saturarse de solución al humedecerse

completamente, lo cual incrementa la cantidad necesaria de iones cloruro que crean las condiciones de conductividad óptimas para la medida del potencial del acero de refuerzo.

La diferencia de potencial medida para el acero de superficie con y sin calamina, muestra el decrecimiento hacia valores que sugieren la presencia de la capa pasiva formada en medios alcalinos sobre la superficie del acero, que lo protege del desgaste por corrosión^{126 127} (ver Figura 42). Esta situación se presenta al rededor de los 52 días de exposición al medio corrosivo y se mantiene hasta los 148 días para el acero con calamina y hasta el final de la exposición para el acero sin calamina, reflejando las excelentes propiedades de protección de la capa pasiva formada sobre esta última superficie.

La diferencia de potencial medida para el acero de superficie precorroída al entrar en inmersión, muestra indicios de la presencia de la capa pasiva débilmente formada sobre esta superficie, ratificada por el bajo valor de potencial registrado a los 15 días de inmersión. Al seguir expuesta esta probeta en el sistema de inmersión parcial aireada la diferencia de potencial aumenta, ubicándose en la zona que acuerdo con la norma ASTM C876-91, se presenta corrosión generalizada del acero embebido en concreto, como se aprecia en la Figura 41 y Figura 42. Esta situación sugiere que la capa pasiva en el acero de superficie precorroída se forma inicialmente pero de forma irregular e inestable, debido a los óxidos preexistentes en esta superficie. Al aumentar la humedad en el concreto esta capa se destruye rápidamente, indicando la presencia de productos de corrosión en su superficie, evidenciado por los altos valores de potencial. Como este acero se sometió a un tratamiento de degradación en cámara salina antes de ser embebido en la probeta de concreto, la capa de óxido formada contiene los suficientes cloruros para posibilitar una alta corrosión por picado.

A los 32 días de inmersión la diferencia de potencial del acero de superficie con calamina y precorroída presentan un drástico incremento, ubicándose en la zona que de acuerdo a la norma ASTM C876-91, existe corrosión generalizada en el acero embebido en concreto, como se aprecia en la Figura 41 y Figura 42. Esta situación se presenta por que los poros del concreto que rodean el acero de refuerzo se encuentran parcialmente saturados de electrolito, implicando la óptima concentración de oxígeno disuelto capaz de activar la cinética de los procesos de oxido-reducción y con ello el inicio de la corrosión del acero. Cuando la probeta se encuentra seca existe ausencia de oxígeno en los poros internos del concreto, pero a medida que el electrolito se difunde en el concreto, este transporta el oxígeno que se encuentra disuelto en él, llegando a obtener la mayor concentración cuando los poros se encuentran parcialmente saturados. Al seguir difundándose el electrolito hacia el interior de la probeta los poros terminan saturados de humedad lo que disminuye nuevamente la cantidad de oxígeno disuelto en los poros del concreto y con ello el proceso de corrosión para la superficie sin calamina que presenta la repasivación de su superficie. El acero precorroído muestra el estado de corrosión de su

¹²⁶ YEOMANS, S.R. Performance of black, galvanized, and epoxy-coated reinforcing steels in chloride-contaminated concrete. En: Corrosion engineering. Vol. 50, N°. 1. (January 1994); p. 72-80.

¹²⁷ MARTIN, A.R. y ZUAZNABAR, J. Corrosión atmosférica del acero en el hormigón. En: CENIC Ciencias Químicas, 1-2-3 (1992). p.60

superficie ya que sobre esta no se da el proceso de repasivación, pues la débil capa pasiva se destruye por completo, de allí sus altos valores de potencial.

En el acero de superficie sin calamina el potencial sigue descendiendo a medida que transcurre el tiempo de exposición, lo cual implica que la cantidad de oxígeno disuelto existente en los poros parcialmente saturados del concreto no afecta la integridad de protección de la capa pasiva formada sobre esta superficie, implicando su óptima compatibilidad con la superficie sin calamina y sus excelentes propiedades de protección anticorrosiva.

El mayor valor de potencial protector que presenta el acero con calamina (Figura 41), ratifica la existencia de la capa protectora que este electrodo presenta desde su proceso de fabricación, constituida por una variedad de óxidos de hierro que conforma a la denominada capa de calamina.

Los potenciales experimentales obtenidos en el presente estudio, no sobrepasan el límite de -173 mV donde según la norma ASTM C 876-91, la superficie del acero se encuentra pasiva. Este comportamiento se debe a la diferencia metodológica existente en la obtención de la medida de potencial. En la norma se utiliza un electrodo de referencia externo de cobre/sulfato de cobre, humedeciendo con esponja el concreto con el fin de acondicionar el sistema para realizar la medida de potencial. En el presente estudio, el electrodo de referencia se encuentra inmerso en el concreto y a un centímetro del acero de refuerzo, a su vez, las probetas de concreto se encuentran parcialmente inmersas en solución de NaCl, implicando una menor concentración de oxígeno en las cercanías del refuerzo al realizar la medida de potencial, por lo que sus valores son más negativos. Esta es la causa por la cual los potenciales obtenidos se encuentran por debajo del límite definido por la norma ASTM C 876-91.

Los tratamientos superficiales del acero con y sin calamina, presentan una tendencia hacia la pasivación, de acuerdo a los potenciales medidos. Al determinar la concentración de cloruros totales en el concreto alrededor del refuerzo mediante técnicas de titulación, se encuentra una concentración de 1.08% en peso de cemento para este tipo de mezcla, siendo comparable con el valor crítico para iniciar procesos de despasivación, que se establece alrededor de 1.7%¹²⁸, según normativa Española^{129 130 131 132}, como se presenta en el cuadro 7 de la sección 1.3.2. Lo anterior supone la posible corrosión por picado para la superficie de acero con y sin calamina. Según Francisco Corvo “La influencia de los aniones cloruro se consolida con el tiempo, indicando que su efecto acelerador se perfecciona cuando existe una capa de productos de corrosión protectora”¹³³.

¹²⁸ Ver Cuadro 7 Cap. 1. Umbral de cloruros para el inicio de la corrosión de acuerdo a la relación agua/cemento.

¹²⁹ ALMEIDA et al. Op. cit.

¹³⁰ TORRES ACOSTA, Op. cit.

¹³¹ HERNANDEZ et al. Op. cit.

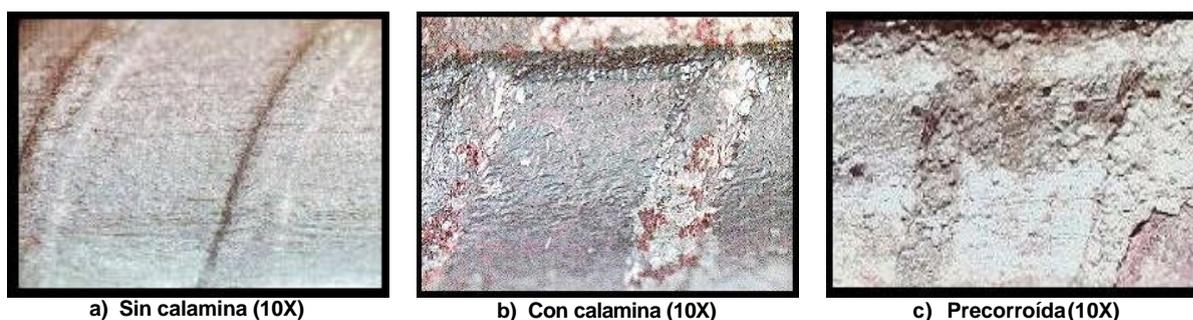
¹³² ANDRADE et al. Op. cit.

¹³³ CORVO, F.; BETANCOURT, N.; MENDOZA A., Influencia de la interacción entre los aniones cloruro y sulfato presentes en el aerosol marino sobre la corrosión atmosférica del acero al carbono. Dpto. de Corrosión, Dirección de Química CNIC. Ciudad de la Habana, Cuba.

La técnica cualitativa de inspección visual ratifica el hecho de una baja corrosión por picado en la superficie sin calamina, incrementándose en la superficie con calamina y siendo crítica en la superficie precorroída, como se aprecia en la Figura 43. Cabe citar que para realizar una adecuada inspección, los electrodos de acero fueron sometidos a limpieza química, con el propósito de remover los productos de corrosión formados durante el tiempo de exposición al medio corrosivo del Sistema de Inmersión Parcial Aireada.

A través del estudio, el acero con superficie precorroída muestra un comportamiento de corrosión generalizada de su superficie^{134 135}. Al finalizar la exposición al medio corrosivo, se observa la ausencia de oxígeno disponible alrededor del acero, debido al impedimento físico que ocasionan los óxidos preexistentes y a su consumo en la formación de nuevos productos de corrosión, por tal motivo el potencial tiende a valores más negativos (Figura 42). De igual forma dicho incremento del potencial se encuentra influenciado por la presencia de cloruros, cuyo aumento hace más negativo el potencial.

Figura 43. Deterioro del acero de refuerzo por corrosión localizada a los 462 días de exposición. Presencia de picado en el acero embebido en la mezcla de relación a/c = 0.44



Estudios realizados en el Instituto Eduardo Torroja de la Ciencia de la Construcción muestran la tendencia del valor de potencial hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de cloruros totales en el concreto, como se aprecia en la Figura 44¹³⁶, ratificando el comportamiento encontrado en este estudio.

Al final de la exposición en el medio corrosivo, el acero de superficie con calamina presenta tendencia al deterioro por corrosión generalizada, ya que su potencial al final de la exposición se ubica alrededor de -436 mV ^{137 138}, comportamiento que se aprecia en la Figura 42 y que es ratificado por el comportamiento mostrado en la Figura 44.

¹³⁴ TORRES ACOSTA, Op. cit.

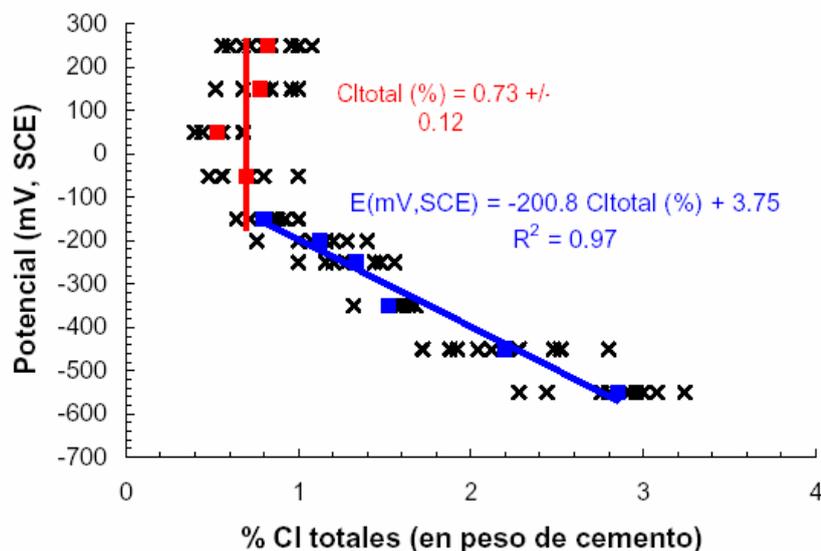
¹³⁵ HERNANDEZ et al. Op. cit.

¹³⁶ ANDRADE et. al. Op. cit.

¹³⁷ YEOMANS, Op. cit., p.78-79.

¹³⁸ PECH-CANUL, M.A.; SAGÜES, A.A. and CASTRO, P. Influence of counter electrode positioning on solution resistance in impedance measurements of reinforced concrete. En: Corrosion engineering. Vol. 54, N°.8. (August 1998); p. 665.

Figura 44. Relación entre el potencial y la cantidad total de cloruros que despasivan el concreto (% del peso de cemento)



La superficie del acero de refuerzo sin calamina, presenta un comportamiento de pasividad aparente a lo largo del estudio¹³⁹.

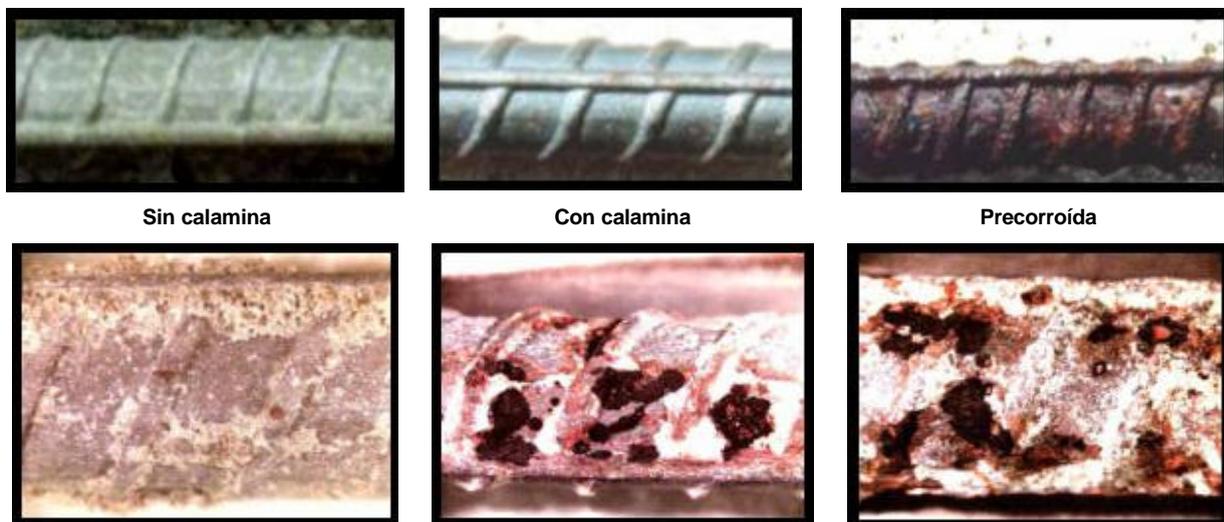
Dichos resultados termodinámicos fueron verificados mediante la técnica cualitativa de inspección visual, la cual evidencia:

- ✍ *El grado crítico de corrosión generalizada de la superficie precorroída, ratificando el estado superficial de corrosión de este acero antes de ser embebido en el concreto.*
- ✍ *La alta corrosión generalizada de la superficie con calamina, que muestra presencia de corrosión localizada en la parte superior del acero, zona expuesta a la atmósfera de condensación-humectación salina.*
- ✍ *La despreciable corrosión de la superficie sin calamina, con uno o dos picados por probeta, causada por la significativa concentración del anión cloruro.*

En la Figura 45 se muestra el estado de los electrodos de acero de refuerzo para los diferentes tratamientos superficiales antes de ser embebidos en el concreto y al transcurrir 462 días de inmersión en el medio corrosivo.

¹³⁹ YEOMANS, Op. cit., p.78

Figura 45. Estado superficial de los electrodos de acero antes de ser embebidos en el concreto (8x) y a los 462 días de exposición (16x), en mezclas de relación a/c = 0.44



5.2.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. En el Cuadro 16 se presenta el valor promedio de los datos de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito por monitoreo, que conforman el rango de clase de mayor peso porcentual según criterio de clasificación ≤ 1.4 , para cada tratamiento superficial en la mezcla de concreto de relación a/c 0.60.

El error relativo del método utilizado para medir el potencial del acero oscila alrededor del 7% para la mezcla de concreto con relación a/c 0.60, hecho que respalda la tendencia del comportamiento termodinámico del acero obtenida a través de la técnica de EIS.

En la Figura 46 se presenta la tendencia de la variación termodinámica del acero de refuerzo definida por el valor mínimo y máximo de potencial respecto a SCE, a través de cada monitoreo, para cada tratamiento superficial en la mezcla de concreto con relación a/c 0.60.

Se aprecian nuevamente tres comportamientos diferentes en el potencial de los electrodos de acero al estar expuestos en el sistema de inmersión parcial aireada a través del tiempo de exposición, ratificando la existencia de los tres tratamientos superficiales empleados para los electrodos de acero de refuerzo.

La presencia de mayor humedad en mezclas de concreto con relación a/c elevadas, origina una mayor permeación de electrolito a través del recubrimiento de concreto, brindando el medio conductor necesario para una adecuada medida del potencial del acero de refuerzo. En el monitoreo a cero horas de inmersión, los potenciales del acero

para las superficies con y sin calamina, presentan valores bajos*, indicando la existencia de la capa pasiva sobre estos aceros.

Cuadro 16. Valor promedio de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito para cada tratamiento superficial por monitoreo, en mezclas de relación a/c = 0.60, junto con su error relativo

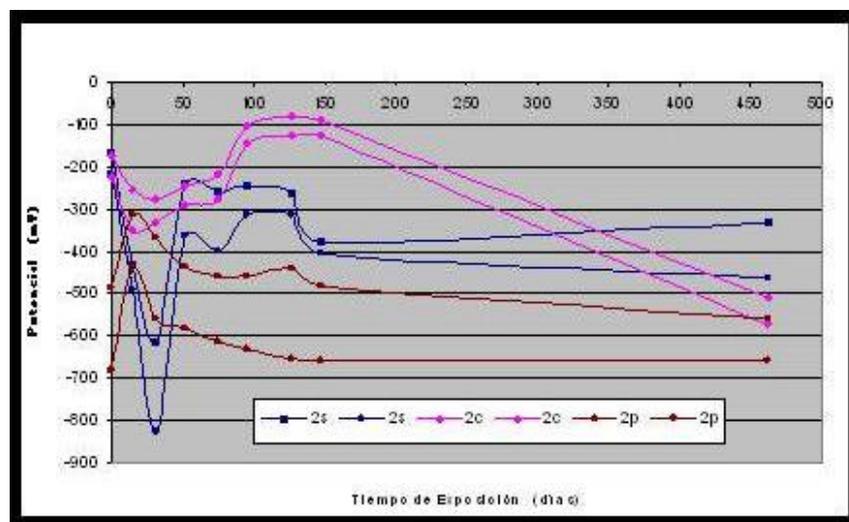
Sin calamina			
2S			
MONITOREO	TIEMPO (días)	POTENCIAL (mV)	e _r
0	0	-100 ± 4	3,52 %
1	15	-339 ± 19	5,64 %
2	32	-657 ± 43	6,56 %
3	52	-202 ± 19	9,60 %
4	75	-214 ± 8	4,59 %
5	95	-193 ± 16	8,04 %
6	127	-194 ± 10	5,03 %
7	148	-299 ± 4	1,51 %
8	462	-317 ± 34	10,62 %

Con calamina			
2C			
MONITOREO	TIEMPO (días)	POTENCIAL (mV)	e _r
0	0	-103 ± 5	4,62 %
1	15	-200 ± 13	6,56 %
2	32	-213 ± 10	4,48 %
3	52	-178 ± 14	7,61 %
4	75	-158 ± 13	7,94 %
5	95	-33 ± 3	8,48 %
6	127	-14 ± 2	18,52 %
7	148	-18 ± 2	8,78 %
8	462	-448 ± 13	2,88 %

Precorroída			
2P			
MONITOREO	TIEMPO (días)	POTENCIAL (mV)	e _r
0	0	-468 ± 31	6,67 %
1	15	-277 ± 15	5,46 %
2	32	-346 ± 21	5,95 %
3	52	-391 ± 19	4,84 %
4	75	-428 ± 43	9,96 %
5	95	-454 ± 40	8,88 %
6	127	-475 ± 36	7,65 %
7	148	-480 ± 44	9,16 %
8	462	-517 ± 42	8,12 %

* Analizando los datos de potencial de acuerdo al valor absoluto

Figura 46..Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.60



2: Mezcla a/c 0.60. S: sin calamina. C: con calamina. P: precorroída

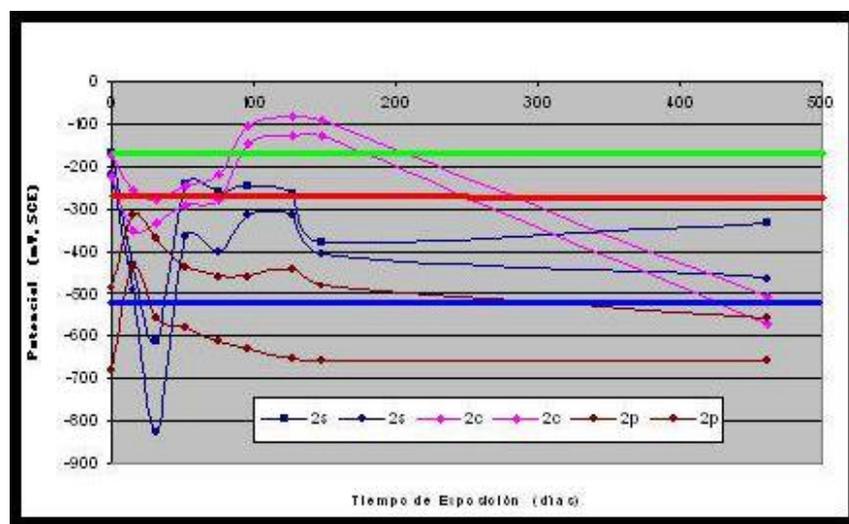
El acero de superficie con calamina, antes de ser embebido en la probeta de concreto presenta una capa protectora (capa de calamina), situación que se refleja en los menores valores de potencial medidos.

En el acero de superficie precorroída, aunque las condiciones de conductividad son propicias para realizar una adecuada medida de potencial, los óxidos no conductores formados previamente en la superficie bloquean la llegada del oxígeno disuelto hasta el acero, disminuyendo su concentración. Es por ello que a los cero días de inmersión estos potenciales presentan valores muy altos, lo que corrobora la ausencia de oxígeno y la alta salinidad alrededor del refuerzo.

Al someter las probetas de concreto al medio de exposición, definido por el sistema de inmersión parcial aireada, los potenciales del acero de superficie con y sin calamina, sufren el mismo aumento que se presenta en la mezcla de relación agua cemento 0.44 a los 32 días de inmersión, ver Figura 46. Como se explicó anteriormente, esto es causado por el aumento en la cinética de corrosión del electrodo al sufrir despasivación parcial de la superficie, debido a la concentración óptima de oxígeno alrededor del acero de refuerzo la cual desencadena la actividad electroquímica de la superficie. Debido a la mayor cantidad de cloro que se difunde en esta mezcla de concreto la superficie sin calamina también presenta este comportamiento.

Para el acero de superficie precorroída, la mayor difusión de electrolito hacia el interior de la probeta de concreto comparada con la relación a/c 0.44, genera una rápida disminución de la cantidad de oxígeno y una mayor concentración del ión cloruro alrededor del acero, ocasionando un mayor incremento del potencial hacia valores más negativos, ver Figura 47, en donde se presentan los límites definidos por la norma ASTM C876-91 para medidas de potencial respecto al electrodo de calomel saturado, SCE.

Figura 47. Rango de variación termodinámica del acero de refuerzo para cada tratamiento superficial en mezclas de relación a/c = 0.60, con niveles de corrosividad para el refuerzo, según norma ASTM C 876-91



2: Mezcla a/c 0.60. S: sin calamina. C: con calamina. P: precorroída

El potencial del acero de superficie con calamina muestra un estado de pasivación, el cual se pierde en el transcurso del tiempo de exposición al corroerse el acero de forma generalizada, con una alta posibilidad de picado debido a la mayor cantidad de cloruro que puede difundirse a través de este tipo de mezcla.

En el acero de superficie sin calamina se aprecia un estado de pasivación débil, es decir la formación de una capa protectora no uniforme, debido a la gran cantidad de cloruros que se difunden a través del concreto. Al finalizar el tiempo de exposición presenta una tendencia a la corrosión generalizada, como se ilustra en la Figura 47.

El acero de superficie precorroída muestra corrosión generalizada luego de ser expuesta en el Sistema de Inmersión Parcial aireada. A medida que el concreto se va saturando de humedad, va disminuyendo la cantidad de oxígeno alrededor del acero, además los óxidos existentes establecen una barrera que bloquea su difusión, de modo que cesa la formación de nuevos óxidos y la corrosión del acero se hace cada vez más lenta.

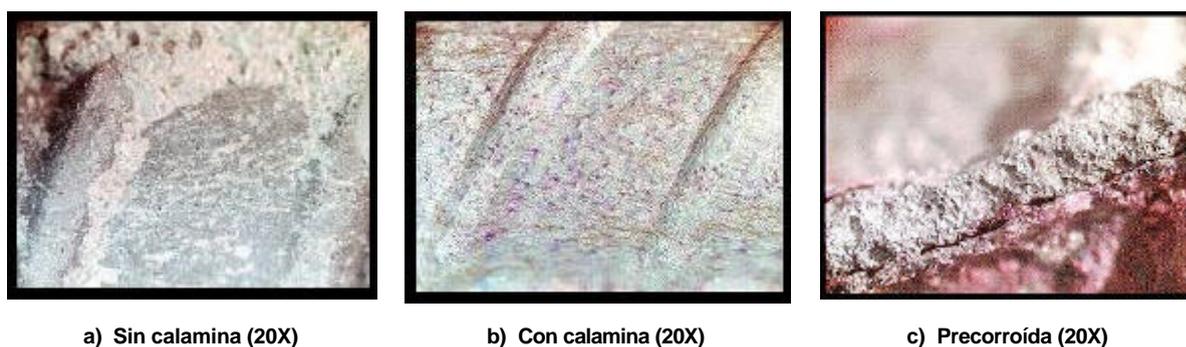
Los tres tipos de tratamiento superficial del acero, en la mezcla de relación agua/cemento 0.60, presentan una mayor tendencia al picado ya que al determinar la concentración de cloruros totales en el concreto alrededor del refuerzo mediante técnicas de titulación, muestran una concentración de 1.4% en peso de cemento para este tipo de mezcla, siendo superior al 1% requerido para iniciar procesos de despasivación.

La técnica cualitativa de inspección visual ratifica la presencia de procesos simultáneos de corrosión generalizada y picado en las tres superficies de acero utilizadas como refuerzo.

* Ver Cuadro 7 cap. 1. Umbral de cloruros para el inicio de la corrosión de acuerdo a la relación a/c.

En la superficie sin calamina el desgaste es despreciable, mientras que en la superficie con calamina es bastante significativo, siendo crítico en la superficie precorroída, como puede apreciarse en la Figura 48. Dichas superficies fueron sometidas a limpieza química, con el propósito de remover los productos de corrosión formados durante el tiempo de exposición al medio corrosivo y así poder observar el daño ocasionado por la corrosión en el sustrato metálico.

Figura 48. Deterioro del acero de refuerzo por corrosión localizada, a los 462 días de exposición. Presencia de picado en la superficie. Mezcla a/c = 0.60



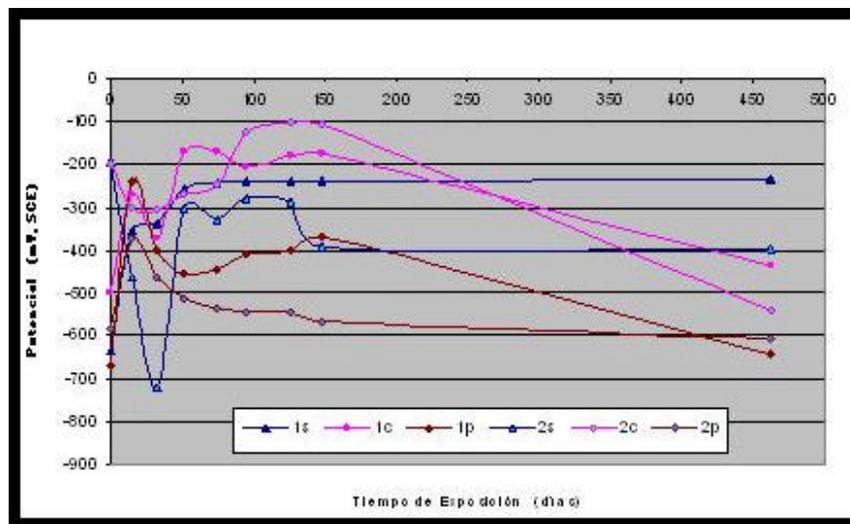
Transcurridos los 462 días de inmersión en el medio corrosivo, los electrodos de acero para los tres tipos de tratamiento superficial presentan también un deterioro por corrosión generalizada, como se ilustra en la Figura 49.

Figura 49. Corrosión generalizada a los 462 días de exposición del acero. Mezcla a/c 0.60



5.2.3. Comparación entre las mezclas de relación a/c 0.44 y 0.60. En la Figura 50 se muestra el valor promedio entre el máximo y mínimo valor del rango de potencial que define la tendencia termodinámica del acero para las dos relaciones agua/cemento estudiadas, a lo largo del tiempo de exposición en el sistema de inmersión parcial aireada de las tres preparaciones superficiales del acero.

Figura 50. Comparación del comportamiento de la tendencia termodinámica entre mezclas de relación a/c 0.44 y 0.60, para los tres tratamientos superficiales del acero de refuerzo



1: Mezcla a/c 0.44. 2: Mezcla a/c 0.60. S: sin calamina. C: con calamina. P: precorroída

Los tres estados superficiales estudiados presentan la mayor tendencia a corroerse en la mezcla de relación agua/cemento más alta, 0.60, como se observa en la Figura 50. La superficie del acero con calamina presenta al inicio de la exposición en el medio corrosivo una fluctuación en la tendencia termodinámica para las dos mezclas. Dicha variabilidad en el potencial es causada por la existencia de zonas anódicas y catódicas en la superficie del acero, generadas por la presencia de óxidos formados en el proceso de almacenamiento de las varillas, impidiendo identificar cuál de las dos mezclas tiene el mayor grado de pasivación.

5.3. ESPECTROS DE IMPEDANCIA OBTENIDOS A PARTIR DE LA TÉCNICA DE EIS

La presentación y análisis de los espectros de impedancia que definen el comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto, obtenido a partir de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se realiza a través de los diagramas de Bode y Nyquist. Mediante estos diagramas pueden ser obtenidos de forma aproximada algunos de los parámetros electroquímicos que definen el estado de corrosión del acero de refuerzo y el grado de protección de la masa de concreto.

El método de análisis más empleado para obtener la información de los parámetros electroquímicos contenidos en los espectros de impedancia, es la teoría de circuito eléctrico equivalente, la cual a través de la simulación del espectro de impedancia experimental determina cada componente del sistema acero-concreto mediante los elementos que constituyen el circuito equivalente. Al realizar la simulación a través del circuito equivalente se determinó que el espectro de impedancia experimental en las

frecuencias establecidas para realizar la prueba electroquímica no define la doble capa eléctrica.

En consecuencia se optó por determinar directamente de los diagramas experimentales de Bode y Nyquist, los parámetros de resistividad del electrolito de poro, resistividad del concreto, resistencia de la capa pasiva, resistencia de la capa protectora, resistencia de la capa de productos de corrosión y la capacitancia a bajas frecuencias, parámetros que definen el espectro de impedancia encontrado experimentalmente. Los elementos del circuito equivalente que representan estos parámetros adoptan los valores calculados para luego proceder a la simulación del espectro experimental y de esta manera determinar con menor incertidumbre los demás parámetros electroquímicos que componen el circuito equivalente.

El análisis de los parámetros electroquímicos obtenidos a través de los espectros de impedancia, de todos los sistemas estudiados, se realizó aplicando la misma metodología de clasificación de la razón ≤ 1.4 empleada en el estudio de la tendencia termodinámica del acero de refuerzo que se explica en el anexo C.

5.3.1. Diagrama de Bode. El diagrama de Bode muestra el comportamiento de la impedancia total del sistema acero-concreto y de la diferencia del ángulo de fase entre el voltaje aplicado y la corriente, en función de la frecuencia de oscilación de dichas señales.

Los espectros de impedancia representados a través de los diagramas de Bode muestran el comportamiento resistivo y/o capacitivo del sistema acero-concreto, a través de la pendiente de las rectas que se encuentran en el espectro de impedancia. Valores de pendiente cero, definen el comportamiento resistivo puro, valores de pendiente uno, definen el comportamiento capacitivo puro y valores intermedios implican una combinación de los dos comportamientos. Además en el diagrama de fase se muestra la variación entre 0 y -90 grados, situación que corrobora el comportamiento resistivo y capacitivo respectivamente. Valores de fase intermedios implican una combinación de los dos comportamientos.

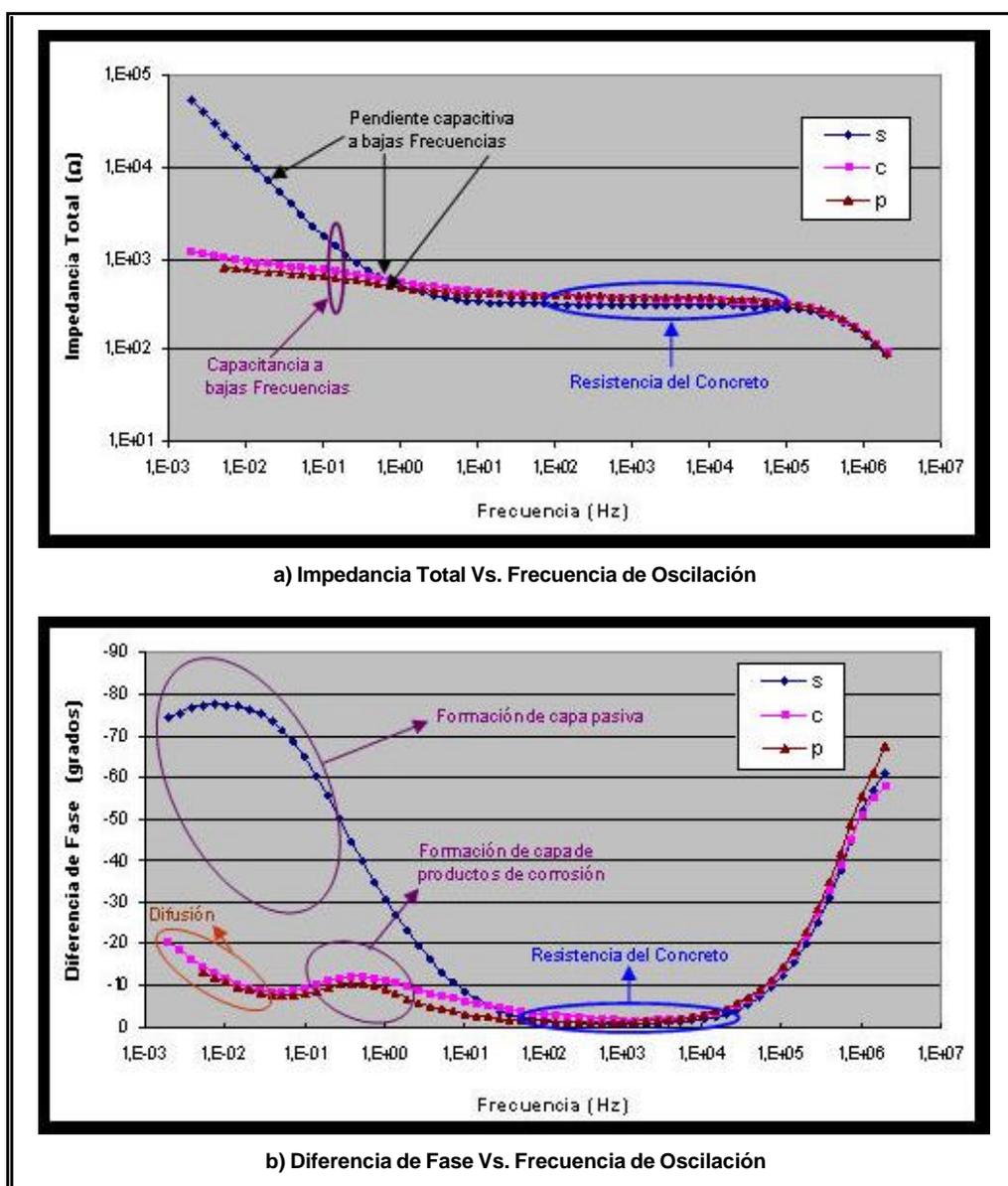
En la Figura 51 se muestra el diagrama de bode para las superficies sin calamina, con calamina y precorroída, a los 462 días de exposición en el sistema de inmersión parcial aireada. Se aprecian dos comportamientos diferentes en el espectro de impedancia mostrado en la Figura 51a, uno para la superficie sin calamina y otro para la superficie con calamina que a los 462 días de inmersión presenta un comportamiento electroquímico de corrosión semejante al de la superficie precorroída.

Este diagrama permitió la obtención de tres parámetros para el análisis del comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto, estos son pendiente capacitiva a bajas frecuencias, capacitancia a bajas frecuencias y resistividad del concreto. Dichos parámetros se relacionan a través de esta sección (ver Figura 51).

En la Figura 51b, se aprecia el comportamiento de la diferencia de fase respecto a la frecuencia de oscilación, en donde para el acero de superficie sin calamina se aprecia claramente dos constantes de tiempo, una a frecuencias entre 20KHz y 200Hz donde el

valor de la diferencia de fase tiende a cero, representando un comportamiento resistivo, específicamente la resistencia del concreto. A bajas frecuencias se encuentra la segunda constante de tiempo la cual tiene un comportamiento más capacitivo que resistivo, ya que el valor de diferencia de fase esta alrededor de -75 grados. Este domo que representa la segunda constante de tiempo hace alusión a la capa pasiva formada sobre el acero en el medio alcalino del concreto. La estabilidad y homogeneidad de la capa pasiva se ve reflejada en el alto valor de la diferencia de fase.

Figura 51. Diagrama de Bode para los tres tratamientos superficiales del acero de refuerzo, a los 462 días de exposición en el ambiente corrosivo



A los 462 días de inmersión en el medio corrosivo el acero de superficie con calamina presenta un estado de corrosión semejante al del acero de superficie precorroída, por ello en la Figura 51b la diferencia de fase para estas dos superficies presentan el mismo comportamiento, evidenciando tres constantes de tiempo. La primer constante de tiempo se presenta en el rango de frecuencia de 20KHz a 200Hz, la cual hace referencia a la resistencia del concreto. En frecuencias de 20Hz a 74mHz se presenta un pequeño incremento en el valor de la diferencia de fase alrededor de -10 grados, creando un domo o semicírculo que hace referencia a la capa de productos de corrosión que se ha formado en el acero de superficie con calamina y precorroída, debido a su avanzado grado de corrosión. Finalizando el espectro de impedancia a bajas frecuencias, alrededor de 74 y 2mHz, se evidencia un nuevo incremento de la diferencia de fase lo que a la postre termina en un proceso de difusión, al generarse transferencia de masa desde y hacia la superficie del acero, como se explica en la sección 5.3.2.5.

Se evidencia la valía de la técnica de Espectroscopia de Impedancia en la identificación de disímiles estados de corrosión del acero de refuerzo inmerso en el concreto, como se seguirá corroborando a medida que se avance en el análisis de los parámetros electroquímicos.

5.3.1.1. Pendiente capacitiva a bajas frecuencias. Este parámetro se obtuvo calculando el valor de la pendiente de la recta en el espectro de Impedancia Total a bajas frecuencias. El valor de esta pendiente define el grado de protección de la capa que se forma en la superficie del acero de refuerzo, dando como resultado un estado superficial específico del acero; según SIMÕES y MONTEMOR^{140 141} pendientes entre aproximadamente -1.00 y -0.90 Ω/Hz son típicas de estados pasivos, mientras pendientes menores que -0.50 Ω/Hz son típicas de un ataque localizado severo. Valores de pendientes alrededor de -0.66 Ω/Hz son típicas de un ataque localizado leve. Para el análisis del valor de la pendiente capacitiva se toma el valor absoluto.

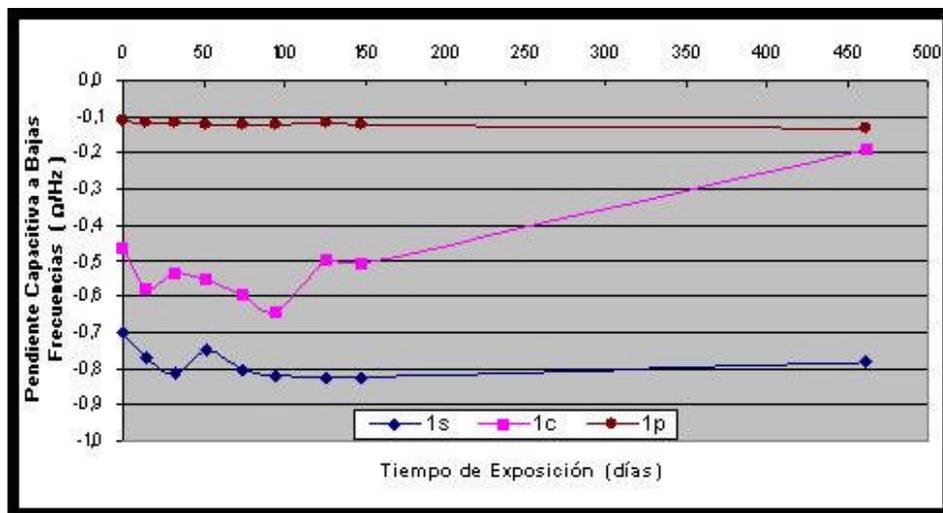
Esta información se toma como referencia para el análisis de la pendiente capacitiva a bajas frecuencias en la presente investigación, por tanto a continuación se muestra la variación promedio de este parámetro en el transcurso del tiempo de exposición en el medio corrosivo, obtenida para los tres estados superficiales de corrosión del acero de refuerzo en cada una de las relaciones de mezcla diseñadas. La pendiente capacitiva a bajas frecuencias no constituye un elemento del circuito equivalente, este parámetro es un análisis adicional que refuerza la identificación del estado de corrosión del acero mediante la técnica de EIS.

5.3.1.1.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. El comportamiento promedio de la pendiente capacitiva a bajas frecuencias en el transcurso del tiempo de exposición en el sistema de inmersión parcial aireada, para la relación agua/cemento 0.44 se muestra en la Figura 52.

¹⁴⁰ MONTEMOR, M. F. et al. The electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit., p.647 y 650.

¹⁴¹ MONTEMOR, M. F. et al. The assessment of the electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit., p.1571-1578.

Figura 52. Variación promedio de la pendiente capacitiva para los tres estados superficiales de corrosión del acero de refuerzo, en la mezcla de relación a/c 0.44



Se aprecian tres comportamientos que identifican cada uno de los estados superficiales de corrosión del acero. El primer punto en la Figura 52, que corresponde a 0 días de exposición en el ambiente corrosivo, no es un dato confiable, ya que las inadecuadas condiciones de humedad en la probeta de concreto causan distorsión al realizar las pruebas electroquímicas.

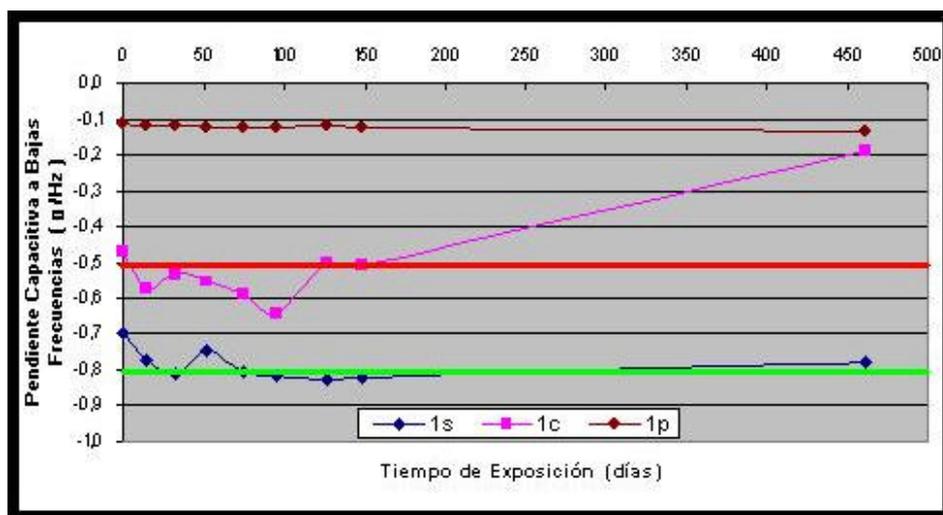
La superficie del acero sin calamina presenta valores de pendiente cercanos a $-1.00\Omega/\text{Hz}$, situación que identifica estados de pasivación de la superficie^{139 140}. Dichas probetas mantienen el estado de pasivación a lo largo de la exposición en el medio corrosivo, situación que indica la adecuada compatibilidad de esta superficie con la capa pasiva formada sobre el sustrato, generando una incipiente corrosión del acero de refuerzo, como se aprecia en la Figura 52 y Figura 53.

Los valores de pendiente capacitiva alrededor de $-0.66\Omega/\text{Hz}$ y su variación inicial, presentes en la superficie del acero con calamina al parecer son causados por los óxidos formados en la etapa de almacenamiento de las varillas, lo cual causa irregularidades en la capa pasiva formada sobre el acero al embeberse en concreto, generando baja compatibilidad entre esta y la capa de calamina formada en el proceso de fabricación, lo que a la postre genera el rompimiento localizado de la capa protectora provocando una fuerte corrosión localizada en el acero a los 462 días de exposición en el medio corrosivo. La capa protectora es el nombre designado en este estudio al efecto protector que ofrecen la capa de calamina y la capa pasiva.

Se observa que a medida que la superficie del acero con calamina se expone al medio corrosivo, esta se deteriora de tal forma que su estado de corrosión se asemeja al exhibido por la superficie precorroída, situación que se evidencia al final de la exposición, ver Figura 52 y Figura 53.

En el acero de superficie precorroída sus bajos valores de pendiente capacitiva, cercanos a $-0.10\Omega/\text{Hz}$ a lo largo de todo el tiempo de exposición al ambiente corrosivo, indica el alto grado de corrosión localizada que presenta dicha superficie^{141 142}, esta situación se muestra en la Figura 52 y Figura 53.

Figura 53. Definición de los rangos que identifican el estado de corrosión superficial del acero a través de la pendiente capacitiva, planteado por esta investigación.



La presente investigación basada en los datos obtenidos de pendiente capacitiva a bajas frecuencias, plantea los siguientes rangos para identificar el estado superficial de corrosión del acero de refuerzo, los cuales se asemejan a los definidos por MONTEMOR Y SIMÕES^{142 143}:

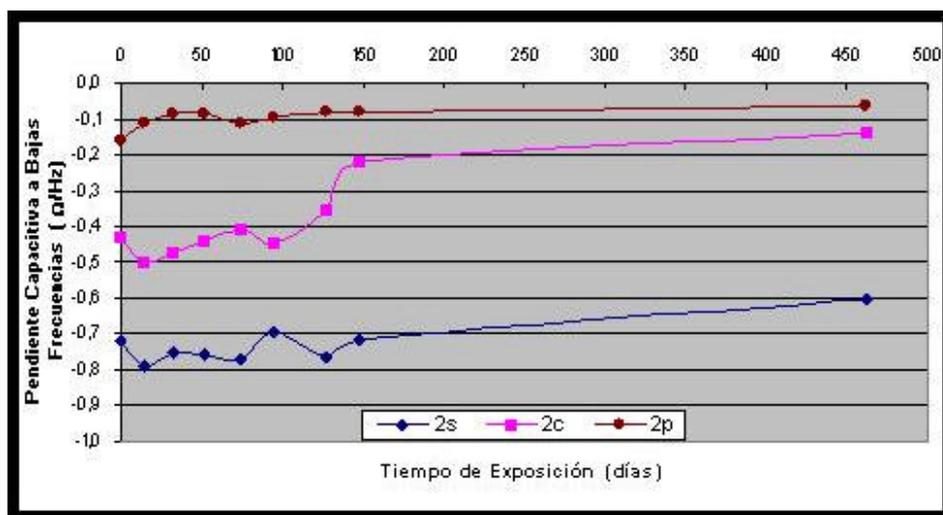
Valores de pendiente entre -1.00 y $-0.80 \Omega/\text{Hz}$ establecen la pasivación del acero, pendientes entre -0.80 y $-0.50 \Omega/\text{Hz}$ identifican procesos de corrosión localizada leve, mientras valores de pendiente menores que $-0.50\Omega/\text{Hz}$ determinan corrosión localizada severa en la superficie del acero. Estos rangos se presentan en la Figura 53..

¹⁴² MONTEMOR, M. F. et al. The electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit., p.647 y 650.

¹⁴³ MONTEMOR, M. F. et al. The assessment of the electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit., p.1571-1578.

5.3.1.1.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. En la Figura 54 se muestra el comportamiento del promedio de la pendiente capacitiva a bajas frecuencias en el transcurso del tiempo de exposición en el sistema de inmersión parcial aireada, para la relación de mezcla agua/cemento de 0.60.

Figura 54. Variación de la pendiente capacitiva para bs tres estados superficiales de corrosión del acero de refuerzo, en la mezcla de relación a/c 0.60.



Nuevamente se evidencian tres comportamientos de la pendiente capacitiva a lo largo del tiempo de exposición del sistema en el medio corrosivo, salvo que en esta relación de mezcla el valor de la pendiente es menor para los tres estados superficiales del acero, lo que ratifica el aumento en la cinética de los procesos de corrosión, afirmando la deficiente protección del acero de refuerzo por parte del concreto al utilizar mezclas con alto contenido de humedad.

El primer punto en la Figura 54 que representa el tiempo a cero días de inmersión, no es un dato confiable, ya que en ese instante el interior de la probeta de concreto se encuentra seca, lo cual es inadecuado para la realización de pruebas electroquímicas.

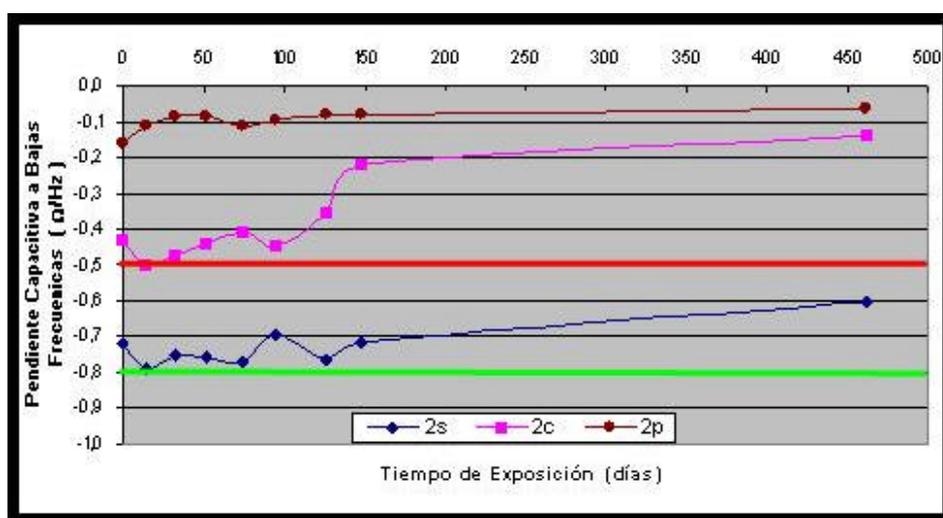
Además debido a la mayor difusión de oxígeno y cloro hacia el acero, ocasionada por la baja compactación y alta porosidad de esta mezcla de concreto, la superficie sin calamina pierde localmente su capa pasiva, incrementándose la corrosión localizada sobre el acero a medida que aumenta el tiempo de exposición en el medio corrosivo, llegando a generar una corrosión localizada leve, como se concluye del valor de la pendiente capacitiva alrededor de $-0.60 \Omega/\text{Hz}$ y de la técnica cuantitativa de inspección visual, ver Figura 54 y Figura 55.

En la superficie del acero con calamina se aprecia la incompatibilidad de las dos capas presentes en la superficie del acero (calamina y capa pasiva formada por la alcalinidad del concreto), causada por los óxidos formados en la etapa de almacenamiento de las varillas. Esta incompatibilidad se evidencia al presentar pendientes capacitivas menores que $-0.50 \Omega/\text{Hz}$ desde el mismo momento de iniciar la exposición al medio corrosivo, y las

cuales tienden hacia $-0.14\Omega/\text{Hz}$ al final de la exposición, mostrando el mismo estado de corrosión que la superficie precorroída, como se ilustra en la Figura 54 y Figura 55.

El acero con superficie precorroída muestra pendientes capacitivas constantes durante todo el tiempo de exposición, aunque sus valores son menores que los de la mezcla 0.44, implicando un pequeño aumento en el grado de corrosión en este tipo de mezclas. Este comportamiento se presenta en la Figura 54 y Figura 55.

Figura 55. Variación de la pendiente capacitiva de los tres estados superficiales de corrosión del acero para la mezcla de relación a/c 0.60, con los rangos que definen los diferentes estados de corrosión planteados por esta investigación.



En la Figura 55 se muestran los rangos de pendientes capacitivas definidas por esta investigación, superpuestas a los valores promedio de la pendiente capacitiva para los tres tipos de superficie del acero, a medida que pasa el tiempo de exposición, en la mezcla de relación a/c 0.60

Se encuentra de nuevo que la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es un herramienta útil en la identificación de estados de corrosión superficial del acero embebido en concreto, ya que se pueden identificar claramente tres tipos de estados de corrosión y su tendencia al deterioro a medida que transcurre el tiempo de exposición en el medio corrosivo, mediante el análisis del parámetro de pendiente capacitiva a bajas frecuencias.

5.3.1.2. Capacitancia a bajas frecuencias. Este parámetro indica la formación de dos tipos de capas, pasiva y protectora, además de su grado de protección¹⁴⁴. Como se explicará en la sección 5.3.2.3, en la superficie sin calamina se forma una capa pasiva que se mantiene durante todo el tiempo de exposición, evitando la formación de productos de corrosión provenientes del deterioro del acero, por tal motivo este tipo de superficie no presenta la formación de la capa de productos de corrosión. Tan solo en la mezcla de

¹⁴⁴ EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH, Op. cit., p.5.

relación a/c 0.60 y al final de la exposición, el acero de superficie sin calamina presenta corrosión localizada leve.

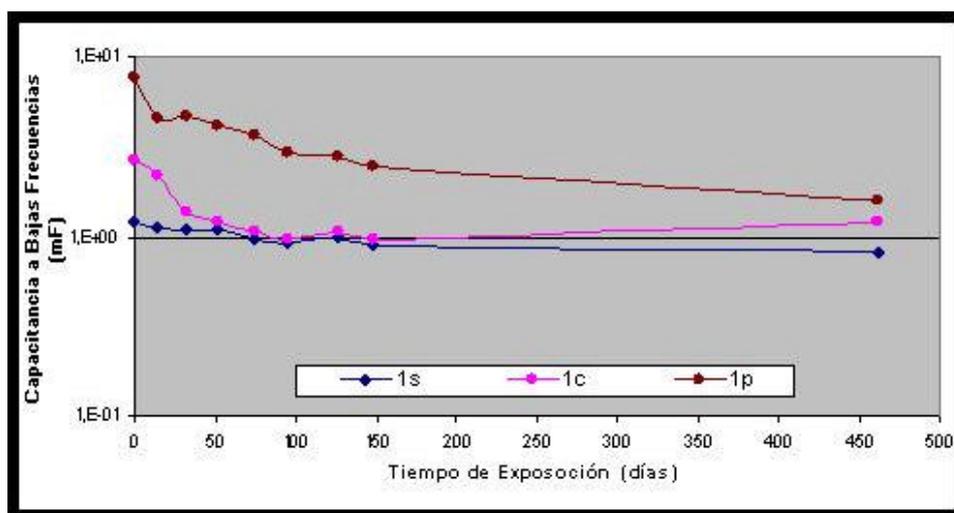
En la superficie del acero con calamina se forma inicialmente la capa pasiva típica de medios alcalinos que junto con la capa de calamina formada en el proceso metalúrgico del acero establece una sola capa, denominada en este estudio capa protectora, esta capa luego se pierde y se forma una capa de productos de corrosión generada por la oxidación del acero. Finalmente para el acero de superficie precorroída no se forma la capa pasiva típica de medios alcalinos, debido a los productos de corrosión previamente formados sobre el acero, por consiguiente en esta superficie se aprecia la formación de la capa de productos de corrosión previamente formada en la cámara de simulación de atmósfera salina.

Estos resultados son ratificados por la capacitancia a bajas frecuencias, la cual da información sobre la formación de capas protectoras, sin identificar de qué tipo son, ni cuántas se han formado. A continuación se muestra el comportamiento de este parámetro a través del tiempo de exposición en el medio corrosivo para las dos mezclas de relación a/c empleadas en este estudio.

5.3.1.2.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. La capacitancia y la impedancia de un sistema presentan una relación proporcional inversa, es decir, a medida que aumenta el grado de protección contra la corrosión del acero el valor de capacitancia disminuye. El análisis de la capacitancia se realizó sobre el valor promedio de los datos obtenidos en el rango de clase seleccionado.

Como se observa en la Figura 56, el valor de capacitancia es significativamente mayor para la superficie precorroída que para la superficie sin y con calamina, situación que define el mayor grado de protección de la capa pasiva y protectora con respecto a la capa de productos de corrosión.

Figura 56. Capacitancia a Bajas Frecuencias para la mezcla de relación a/c 0.44



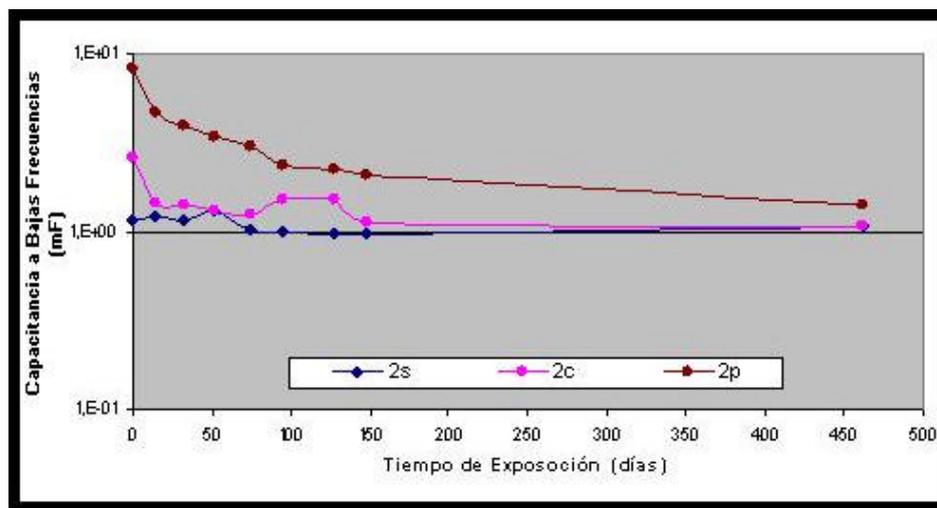
En los primeros días de inmersión se aprecia el menor valor de capacitancia a bajas frecuencias para la superficie sin calamina, corroborando la formación y alto grado de compatibilidad entre esta superficie y la capa pasiva ya formada. En la superficie con calamina, el incremento del valor de capacitancia a bajas frecuencias indica la baja compatibilidad entre la capa de calamina y la capa pasiva, ya que su grado de protección disminuye en comparación con la superficie sin calamina. El mayor valor de capacitancia para la superficie precorroída indica el bajo grado de protección de la capa de óxidos formada previamente sobre esta superficie, y la no formación de la capa pasiva.

Para la superficie precorroída a medida que transcurre el tiempo de exposición en el medio corrosivo la capacitancia a bajas frecuencias disminuye, por lo cual la capa de productos de corrosión formada sobre el acero genera un efecto barrera que disminuye la cinética de corrosión.

Para las superficies con y sin calamina la capacitancia a bajas frecuencias permanece constante durante el tiempo de exposición en el medio corrosivo, lo cual ratifica que la capa a la que se hace alusión es la capa pasiva y la capa protectora respectivamente. Tan solo al final de la exposición se nota una leve disminución de la capacitancia en la superficie sin calamina, ratificando el buen estado del acero. Para el acero de superficie con calamina al final de la exposición el valor de la capacitancia a bajas frecuencias incrementa, implicando la disminución en protección de dicha capa protectora, que a la postre desaparece dando lugar a la formación de la capa de productos de corrosión, implicando el deterioro del acero.

5.3.1.2.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. El valor promedio de capacitancia a bajas frecuencias para la mezcla de mayor humedad presenta el mismo comportamiento que se tiene para la mezcla de relación a/c 0.44. Tan solo que al inicio de la exposición en el medio corrosivo para la superficie precorroída, el valor de capacitancia es mayor que el mostrado en la mezcla de relación a/c 0.44, situación que ratifica la criticidad de la mezcla 0.60, ya que el mayor valor de capacitancia implica una menor protección.

Figura 57. Capacitancia a Bajas Frecuencias para la mezcla de relación a/c 0.60



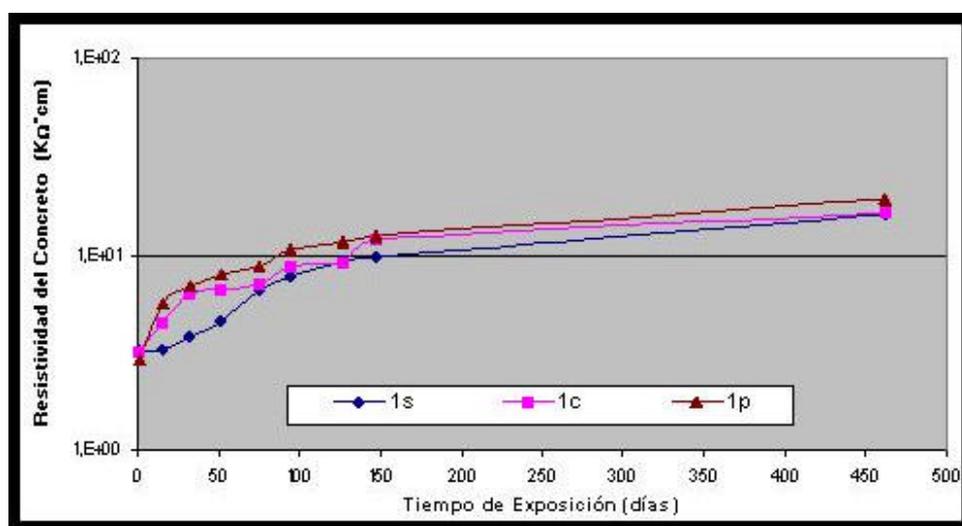
5.3.1.3. Resistividad del concreto. Continuando con el análisis de los espectros de Bode para las probetas cilíndricas de concreto, a altas frecuencias se observa un comportamiento resistivo representado por una recta cuya pendiente tiende a cero, dicho parámetro es identificado como la resistencia que el concreto ofrece al paso de corriente. Multiplicando el valor de resistencia medido, por el factor geométrico $2\pi/l$ se determina la resistividad del concreto, donde l es la distancia de separación entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

En esta sección se convalidan los datos de resistividad del concreto obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica a través de los resultados encontrados por el método Winner de 4 pines y se analiza la variación de la resistividad promedio del concreto a medida que se incrementa el tiempo de exposición en el medio corrosivo, para las dos relaciones de mezcla diseñadas.

5.3.1.3.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. La resistividad del concreto se determinó en las mismas probetas empleadas para el estudio electroquímico, en ellas, el electrodo de trabajo presenta tres estados superficiales de corrosión, que simulan tres edades de envejecimiento del acero de refuerzo en las estructuras de concreto.

La resistividad medida a las probetas de concreto con tres estados superficiales de corrosión del acero presenta la misma tendencia además de valores similares, a medida que el tiempo de exposición de las probetas en el sistema de inmersión parcial aireada aumenta, como se observa en la Figura 58 para la mezcla de relación a/c 0.44.

Figura 58. Resistividad del concreto obtenida a través de la técnica de EIS (diagrama de Bode), para la relación a/c 0.44



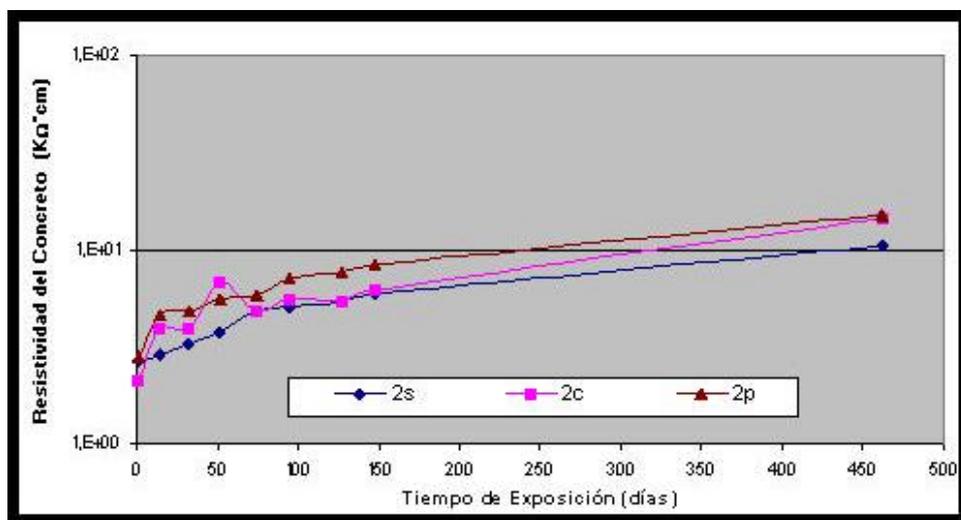
Es importante subrayar que la resistividad del concreto es independiente del estado superficial de los electrodos utilizados para medir dicho parámetro. Como se aprecia en la Figura 58, la resistividad del concreto aumenta a medida que transcurre el tiempo de

exposición en el medio corrosivo, observándose que al final de dicha exposición el valor de resistividad tiende alrededor de $17 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}$.

El incremento en la resistividad del concreto es causado por la disminución de los iones en el electrolito, estos iones se combinan con los componentes del cemento ya sea por adsorción o reacción. Uno de los iones que influye en el aumento de la conductividad es el anión cloruro, el cual reacciona con el aluminato tricálcico presente en la mezcla de concreto, formando el compuesto sal de Friedel ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)¹⁴⁵. De esta manera los iones que aumentan la conductividad del concreto al estar disueltos en el electrolito, disminuyen, y con ello la resistividad del concreto aumenta.

5.3.1.3.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. Similar comportamiento presenta la mezcla de concreto con mayor relación agua/cemento. Nuevamente observamos que para las probetas con diferente tratamiento superficial del acero, la resistividad promedio del concreto tiene similares valores y tendencias. Dicho comportamiento se observa en la Figura 59, donde se muestra un menor valor de resistividad para la mezcla de mayor humedad, situación evidenciada por el aumento en la cantidad de salmuera que se difunde en el concreto, generando mayor concentración de iones disueltos, parte de los cuales reaccionan con los componentes del concreto y los restantes contribuyen en el aumento de la conductividad.

Figura 59. Resistividad del concreto obtenida a través de la técnica de EIS (diagrama de Bode), para la relación a/c 0.60



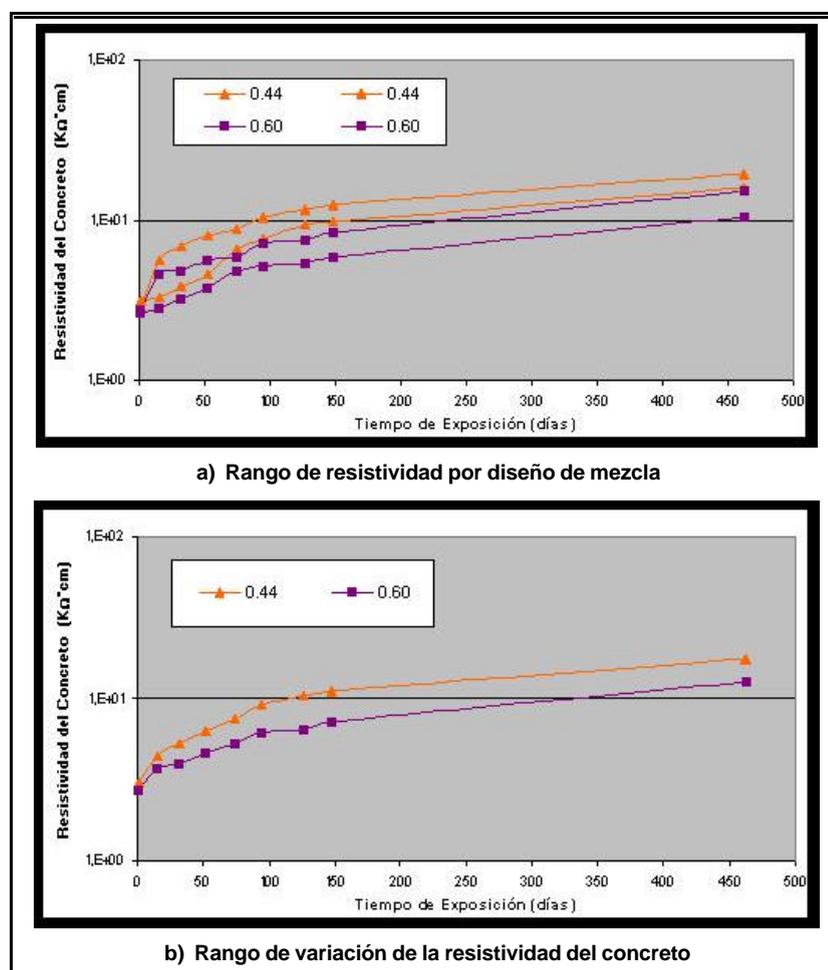
Como se observa en la Figura 59, la resistividad del concreto aumenta a medida que transcurre el tiempo de exposición en el medio corrosivo, observándose que al final de dicha exposición el valor de resistividad está alrededor de $13 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}$.

¹⁴⁵ HERNANDEZ y SUAREZ, Op. cit.

Uniendo los valores de resistividad del concreto obtenidos para cada diseño de mezcla, se define el rango en el cual oscila dicho valor. Tomando los valores extremos del comportamiento de la resistividad del concreto definidos por los diferentes tratamientos superficiales del acero, se obtienen los rangos de resistividad para cada diseño de mezcla, ver Figura 60a. Al tomar el valor promedio en cada rango de resistividad por diseño de mezcla, se obtiene la variación final en la que oscila la resistividad del concreto, este rango se presenta en la Figura 60b.

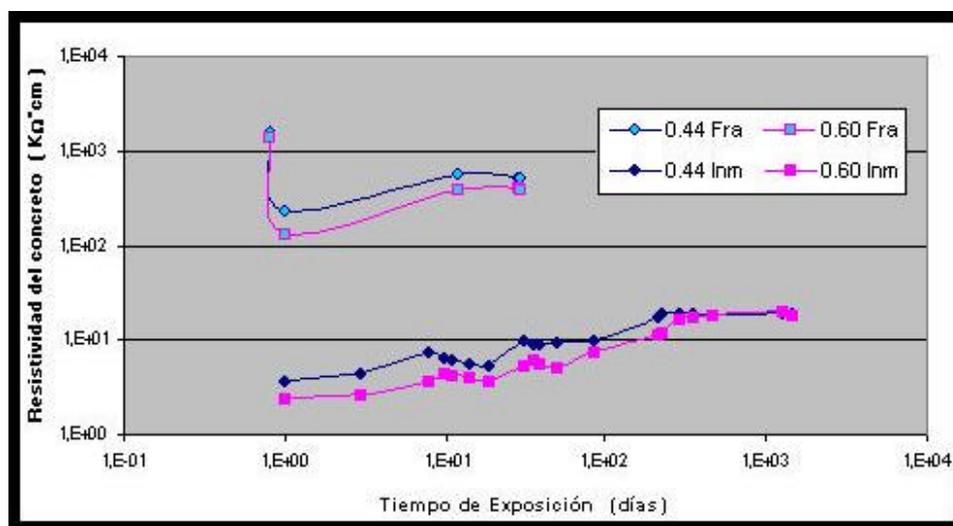
El valor de resistividad del concreto calculado a través de EIS, incrementa a lo largo de la exposición en el medio corrosivo, definiendo un rango de variación, el cual tiende a un valor constante al final de la exposición, el cual oscila entre 13 y 17 $K\Omega \cdot cm^2$, como se aprecia en la Figura 60b.

Figura 60. Rango de variación de la resistividad del concreto en el transcurso del tiempo de exposición en el medio corrosivo



5.3.1.3.3. Convalidación de los datos de resistividad a través del método Winner de cuatro pines. Se determinó la resistividad del concreto a través del método Winner de cuatro pines, durante el tiempo de fraguado y de inmersión en el medio corrosivo, cuyos valores experimentales se presentan en la Figura 61. Durante el primer día de fraguado se observa como la resistividad cae drásticamente por la gran cantidad de agua que absorbe el concreto, y a los 28 días de fraguado el valor de resistividad se encuentra alrededor de 531 y 394 $K\Omega \cdot cm$, para las relaciones de mezcla 0.44 y 0.60 respectivamente. Es importante recordar que el medio en el cual las probetas fraguan es agua del acueducto.

Figura 61. Resistividad del concreto durante el fraguado y el tiempo de inmersión en el medio corrosivo, medido a través del método Winner de cuatro pines.



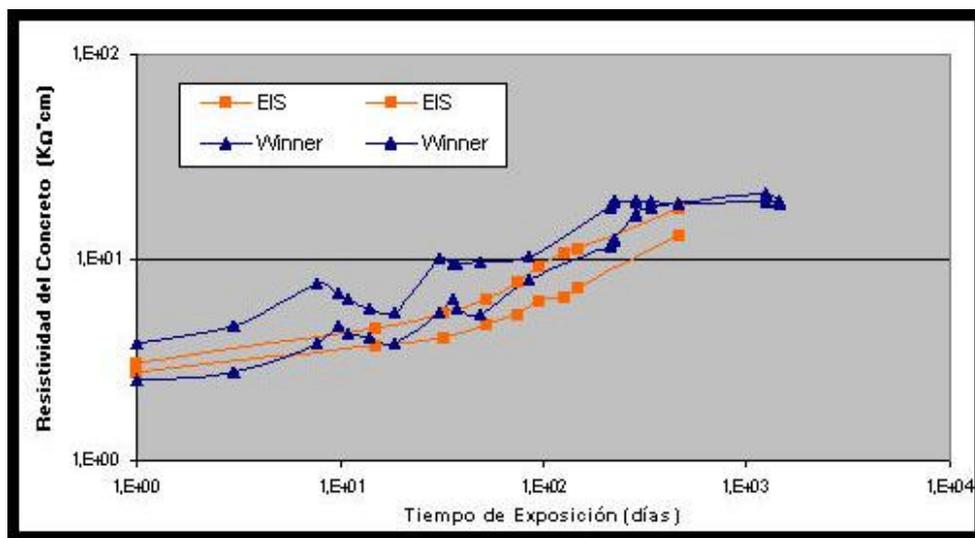
Una vez terminado el proceso de fraguado las probetas entran al sistema de inmersión parcial aireada, donde se realiza un monitoreo periódico de la resistividad, obteniéndose los valores que se presentan en la Figura 61. Debido a que en este sistema el electrolito contiene cloruros la resistividad disminuye significativamente, iniciando posteriormente un aumento gradual a partir del inicio de la inmersión, llegando a un valor constante cercano a $19 K\Omega \cdot cm$ a los 283 días de inmersión, tiempo a partir del cual la resistividad permanece constante e igual para las dos relaciones de mezcla. Esta igualdad en el valor de resistividad para la relación a/c 0.44 y 0.60 se debe al mismo grado de humedad alcanzado por las probetas de concreto, al transcurrir 283 días de inmersión.

El incremento en la resistividad del concreto es causado por la disminución de los iones que se encuentran disueltos en el electrolito, estos iones se combinan con los componentes del cemento disminuyendo su concentración y de esta manera la resistividad del concreto aumenta

Los dos métodos utilizados para determinar la resistividad del concreto arrojan resultados semejantes, lo que ratifica la importancia de los espectros de impedancia en la

determinación de este parámetro. En la Figura 62 se observa la variación de la resistividad del concreto a medida que transcurre el tiempo de exposición de las probetas en el medio corrosivo, obtenida mediante la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y el método Winner. Los datos experimentales ratifican que los espectros de impedancia determinan la resistividad del concreto independientemente del estado de corrosión en que se encuentre el electrodo utilizado para censar dicha información electroquímica

Figura 62. Resistividad del concreto medida a través de la técnica de EIS y el método Winner

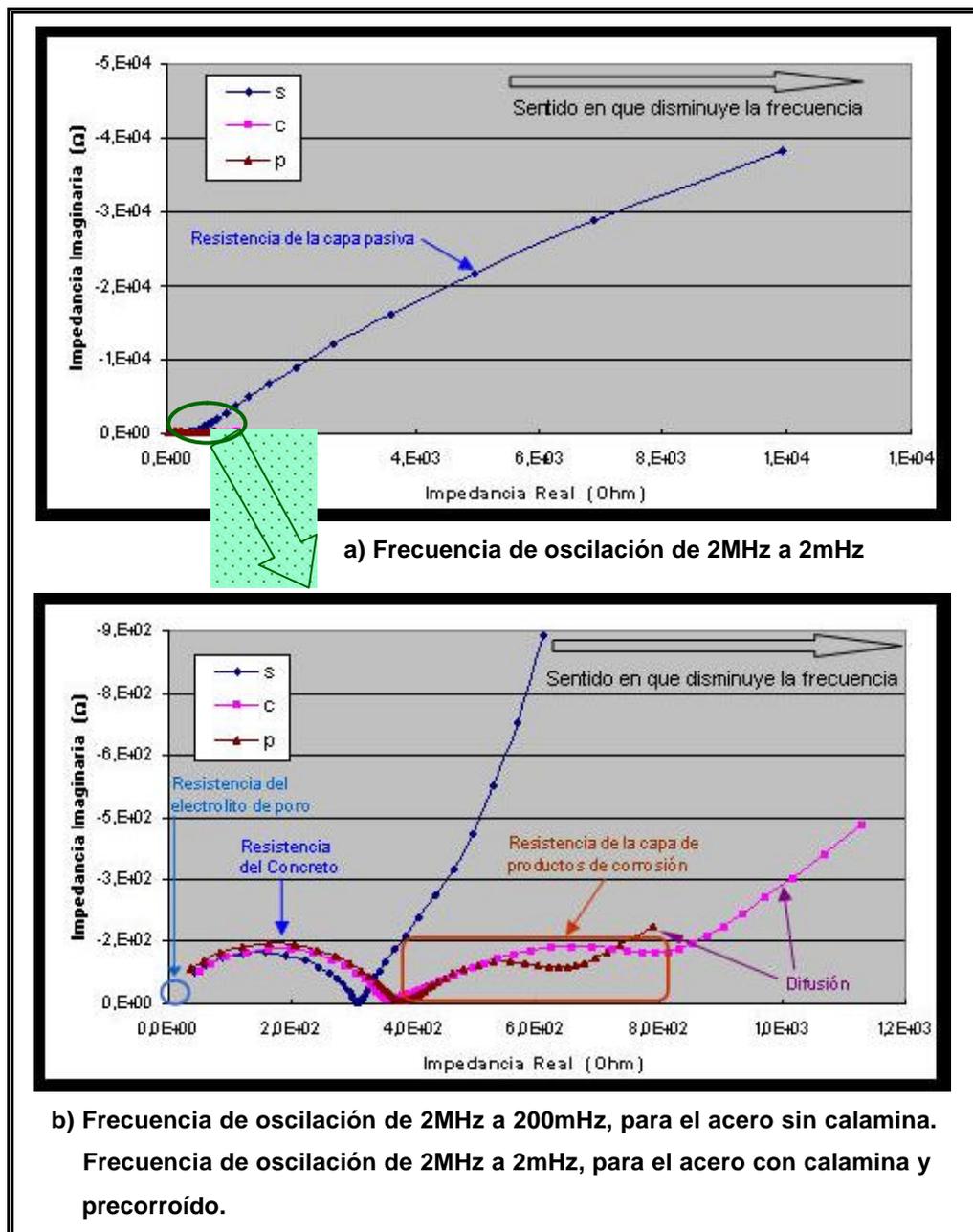


5.3.2. Diagrama de Nyquist. Es el segundo diagrama a partir del cual se realiza el análisis de los parámetros electroquímicos del sistema acero-concreto. En este diagrama se muestra la tendencia de la impedancia imaginaria respecto a la impedancia real del sistema, mostrando de forma implícita su dependencia con la frecuencia de oscilación. En este diagrama se aprecian las diferentes constantes de tiempo a través de cada semicírculo formado, los cuales representan diferentes comportamientos electroquímicos del sistema acero-concreto, tales como resistividad del concreto, resistencia de la capa pasiva, resistencia de la doble capa eléctrica, procesos de difusión de Warburg, entre otros.

La Figura 63 muestra a través del diagrama de Nyquist el comportamiento electroquímico de los tres estados superficiales de corrosión del acero, a los 462 días de inmersión en el medio corrosivo. El espectro de impedancia obtenido en el rango de frecuencia de 2 MHz a 2mHz se presenta en la Figura 63a, donde la línea de color azul representa la capa pasiva formada sobre el acero con superficie sin calamina, apreciando su eficiente protección al obtener un valor de impedancia a bajas frecuencias suficientemente alto comparado con el valor de impedancia de la capa de productos de corrosión formada

sobre el acero de superficie con calamina y precorroída (curva fucsia y marron respectivamente). La formación de las capas protectora y pasiva sobre la superficie de los diferentes aceros se explicará en la sección 5.3.2.3 y 5.3.2.4.

Figura 63. Diagrama de Nyquist para los tres estados superficiales de corrosión del acero a los 462 días de exposición.



En la Figura 63a el comportamiento electroquímico a bajas frecuencias del acero con superficie precorroída y con calamina, se encuentra eclipsado por los altos valores de impedancia del acero con superficie sin calamina, por ende es necesario delimitar en el espectro de impedancia el rango de frecuencias de 2MHz a 200mHz para el acero sin calamina. Este espectro se presenta en la Figura 63b, donde se aprecia un primer domo a altas frecuencias que hace alusión a la resistencia del concreto y cuya intersección con el eje X alrededor de cero óhmios determina la resistencia del electrolito de poro; entre 20Hz y 74mHz de frecuencia aparece un segundo domo que hace referencia a la formación de la capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero precorroído y con calamina, mientras que en el acero con superficie sin calamina se inicia el domo que a la postre forma la capa pasiva, ver Figura 63a. A bajas frecuencias para el acero precorroído y con calamina se aprecia una recta que representa procesos de difusión.

Los diagramas de impedancia ilustrados en la Figura 63 permiten obtener cinco parámetros para el análisis del comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto, los cuales se describen a continuación. Cada uno de los parámetros de resistencia es obtenido calculando el diámetro del domo formado en el espectro de impedancia de Nyquist, cuyo valor es calculado sobre el eje de impedancia real del espectro.

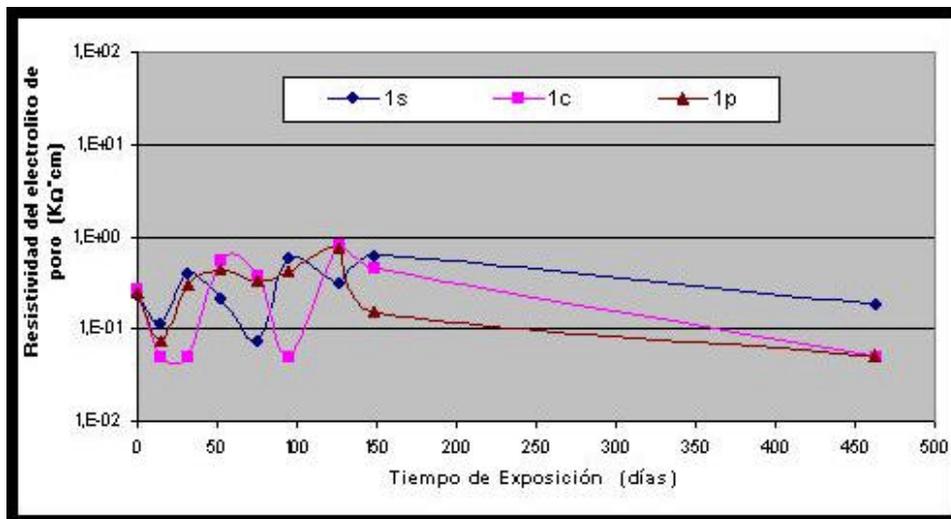
5.3.2.1. Resistividad del concreto. Este parámetro es determinado al calcular el diámetro del domo formado a altas frecuencias en el espectro de impedancia. El comportamiento de la resistividad del concreto determinado a través del diagrama de Nyquist tiene el mismo comportamiento que el obtenido en el diagrama de Bode, ratificando que la Espectroscopia de Impedancia permite determinar la resistividad del concreto.

5.3.2.2. Resistividad del electrolito de poro, R_{ep} . Es la resistencia al flujo de corriente que ofrece la cantidad de electrolito que ocupa los poros del concreto. Este parámetro se obtuvo encontrando el primer punto de intersección con el eje de las abscisas, al prolongar el domo definido por los puntos experimentales en el espectro de impedancia que determina la resistividad del concreto, ubicado a altas frecuencias en el espectro de impedancia de Nyquist, como se ilustra en la Figura 63b. Por tanto este elemento es obtenido teóricamente ya que se determina al simular el espectro de impedancia a través del circuito equivalente, pues no existen datos experimentales que lo definan.

El comportamiento de la resistividad del electrolito de poro en el transcurso del tiempo de inmersión en el medio corrosivo de la probeta de concreto para la mezcla de relación a/c 0.44 se muestra en la Figura 64, donde la variación oscilante de este parámetro indica el continuo saturamiento y desalojo de electrolito en los poros del concreto, implicando una conducción discontinua. Sin embargo los bajos valores de resistividad, suponen conductividad a través de los poros del concreto, la cual se incrementa al final del tiempo de exposición en el medio corrosivo de las probetas.

La resistividad del electrolito de poro para la mezcla de concreto con relación a/c 0.60 tiene un comportamiento semejante a la mezcla con relación a/c 0.44, salvo que el valor en su magnitud junto con su oscilación es menor.

Figura 64. Resistividad del electrolito de poro para la mezcla de concreto de relación a/c 0.44, calculada en el diagrama de Nyquist,



5.3.2.3. Resistencia de la capa pasiva, R_{ip} . A bajas frecuencias se encuentra en el espectro de impedancia experimental un tercer domo, el cual hace referencia a la resistencia de la capa pasiva formada por el medio alcalino del concreto sobre la superficie del acero, dicha capa está constituida por óxido férrico gamma ($\gamma\text{-FeOOH}$), que lo protege del desgaste por corrosión. Dicha capa se forma completamente para la superficie del acero sin calamina, mientras que para la superficie con calamina se forma de manera parcial. En la superficie del acero precorroído dicho domo no se forma, lo que supone que los óxidos preexistentes antes de embeber la probeta de acero en el concreto genera una incompatibilidad con dicha capa impidiendo su formación, luego en dicha superficie no se forma la capa pasiva típica de medios alcalinos.

Es importante definir que el domo formado en el espectro de impedancia a bajas frecuencias que representa la resistencia de la capa pasiva formada sobre el acero con calamina, hace referencia a una sola capa protectora, que en este caso esta constituida por la capa de calamina formada en el proceso de fabricación del acero y la capa pasiva formada sobre esta ultima, una vez el acero es embebido en concreto. Para el acero con calamina la resistencia de la capa pasiva a que hace alusión el parámetro en análisis, adopta el nombre de resistencia de la capa protectora R_{it} , con el fin de evitar confusión.

A continuación se muestra el comportamiento de la resistencia promedio de la capa pasiva (acero sin calamina) y la capa protectora (acero con calamina), en el transcurso del tiempo de exposición de las probetas en el medio corrosivo, para las mezclas de relaciones a/c 0.44 y 0.60.

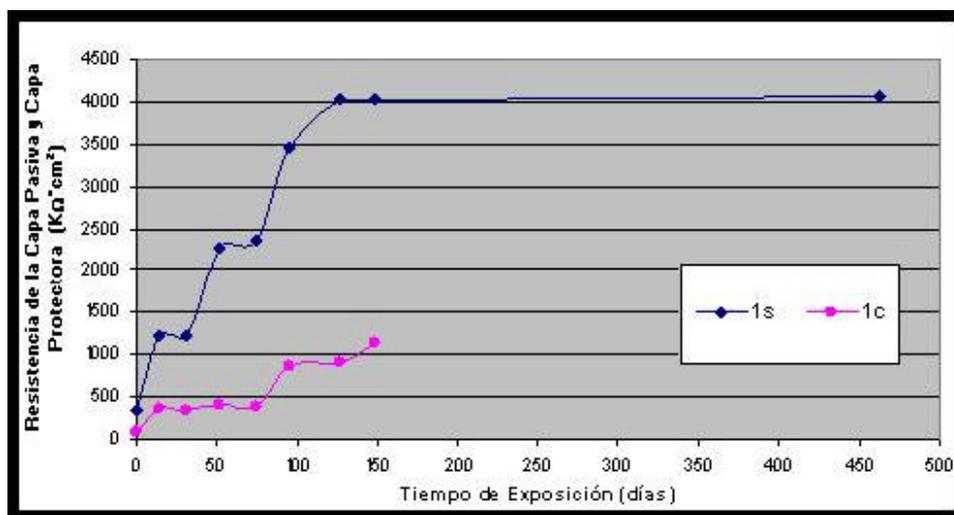
5.3.2.3.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. La resistencia promedio de la capa pasiva y capa protectora, se incrementa durante el transcurso del tiempo de exposición para los dos estados superficiales del acero sin y con calamina,

respectivamente, lo cual concuerda con otros estudios¹⁴⁶. Dicho incremento llega hasta un máximo para la capa pasiva, donde adquiere su mayor estabilidad protegiendo de esta manera a la superficie del acero sin calamina. Según SIMÕES y MONTEMOR¹⁴⁷ valores de resistencia mayores a $10^3 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ son típicos de superficies pasivas, mientras valores de resistencia de $10^2 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ corresponden a superficies con ataque localizado leve, y para superficies con ataque localizado severo la resistencia presenta valores menores a $10 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Como se aprecia en la Figura 65, la superficie del acero sin calamina adquiere la resistencia de $1 \times 10^3 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ para la capa pasiva a los 15 días de inmersión y esta resistencia va aumentando hasta alcanzar el valor de $4 \times 10^3 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ alcanzándose la estabilidad de dicha capa sobre la superficie del acero, situación que concuerda con el estudio de SIMÕES y MONTEMOR.

En el acero de superficie con calamina la resistencia de la capa protectora va aumentando aunque su valor es mucho menor que el de la capa pasiva formada sobre la superficie del acero sin calamina, hasta alcanzar el valor de $1 \times 10^3 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ solo a los 148 días de exposición en el medio corrosivo, situación debida a la baja compatibilidad existente entre la capa de calamina y la capa pasiva.

Figura 65. Resistencia de la capa pasiva y capa protectora para la mezcla de relación a/c 0.44



A los 462 días de exposición en el medio corrosivo de las probetas de concreto, los electrodos de acero con calamina presentan fenómenos de difusión, al parecer de iones

¹⁴⁶ MONTEMOR, M. F. et al. The electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy, Op. cit., p.647 y 650.

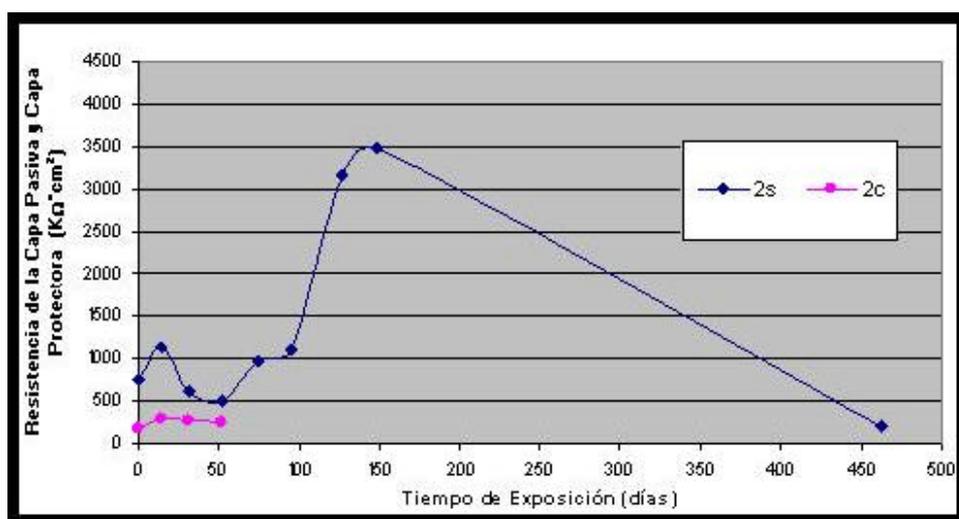
¹⁴⁷ Ibid., p.647

que se difunden desde y hacia la interfase del acero al destruirse la capa protectora, ya que en este instante aparece la formación de una capa de productos de corrosión. El acero de superficie sin calamina no presenta dichos fenómenos de difusión implicando que los procesos de corrosión son muy lentos sobre esta superficie.

5.3.2.3.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. En esta relación de mezcla, el valor promedio de la resistencia de la capa pasiva es muy inferior a la encontrada en la relación a/c 0.44 para el acero sin calamina, implicando que la capa pasiva aquí formada pierde con mayor rapidez su carácter protector. Este mismo comportamiento lo presenta la capa protectora ubicada sobre la superficie del acero con calamina.

La superficie sin calamina presenta una oscilación inicial en el valor de la resistencia de la capa pasiva, implicando una continua despasivación de la superficie lo cual genera corrosión del acero. Hacia los 75 días de inmersión se observa un incremento de dicha resistencia lo cual supone que la capa pasiva se ha formado nuevamente y que ahora es homogénea y resistente, protegiendo de esta manera al acero de procesos de corrosión. Esta resistencia sigue aumentando hasta los 148 días de inmersión, ratificando que sobre el acero sin calamina dicha capa pasiva esta presente, ver Figura 66.

Figura 66. Resistencia de la Capa Pasiva para la mezcla de relación de a/c 0.60



La capa pasiva formada sobre la superficie del acero puede desencadenar fenómenos de corrosión, al ocurrir ataque localizado por la acción del anión cloruro, generando el picado de la superficie del acero y por ende la despasivación localizada de la capa pasiva.

Al finalizar el tiempo de exposición se observa la gran disminución del valor de la resistencia de la capa pasiva, llegando a tener el valor de $205\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, de lo cual se concluye que la superficie del acero sin calamina en la mezcla de relación a/c 0.60 se corroe de manera moderada tanto de forma generalizada como por ataque localizado leve.

La superficie con calamina presenta fenómenos de difusión a partir de los 32 días de inmersión, situación que corroborara la pérdida prematura de la capa protectora desencadenando la corrosión del acero y de esta manera formando la capa de productos de corrosión. La resistencia de la capa protectora para la superficie con calamina tiene bajos valores, implicando el ataque localizado leve de dicha superficie (Figura 66).

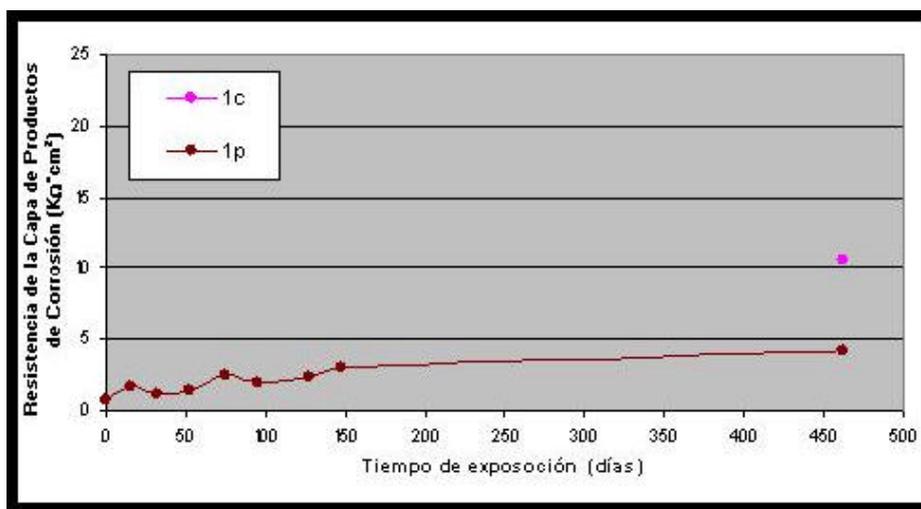
5.3.2.4. Resistencia de la capa de productos de corrosión, R_{lp} . Este parámetro se calculó encontrando el diámetro del semicírculo formado a frecuencias intermedias, el cual se presenta para las probetas con superficie precorroída y con calamina. El acero con superficie sin calamina no presenta este domo, lo que indica que sobre esta superficie no se forma una capa de productos de corrosión a medida que se expone al ambiente corrosivo, ratificando el buen desempeño de la capa pasiva formada sobre este electrodo, la cual evita la corrosión del acero.

A continuación se presenta el comportamiento de la resistencia promedio de la capa de productos de corrosión para las dos relaciones de mezcla evaluadas en este estudio.

5.3.2.4.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. Para este diseño de mezcla se observa la formación de la capa de productos de corrosión para la superficie del acero con calamina tan solo hasta el final de la exposición en el medio corrosivo, lo que indica la buena compactación de este tipo de mezcla, (Figura 67).

En la misma figura, pero para el acero de superficie precorroída, se observa la capa de productos de corrosión durante todo el tiempo de exposición en el medio corrosivo, cuyo valor de resistencia va aumentando progresivamente. Se tiene certeza de que este parámetro hace referencia a la capa de productos de corrosión formados por el deterioro del acero, ya que de antemano se sabe que la superficie de acero precorroída al embeberla en la probeta de concreto ya presentaba esta capa de productos y además porque esta capa solo se aprecia en las superficies con calamina y precorroída, que son las superficies que exhiben desgaste por corrosión.

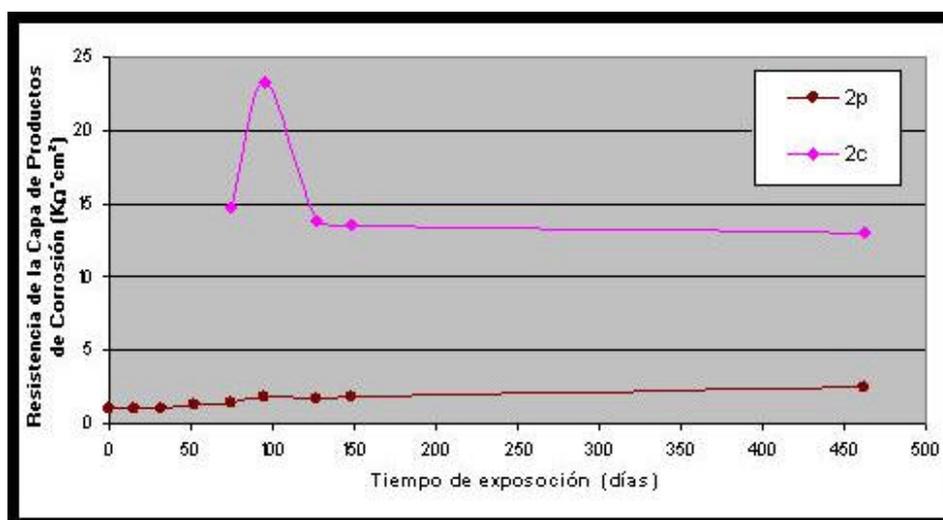
Figura 67. Resistencia de la Capa de Productos de Corrosión para la mezcla de relación a/c 0.44



5.3.2.4.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. Ratificando el hecho de que este tipo de mezcla ofrece menos protección al acero embebido en ella, debido a su mayor permeación y menor compactación, se observa en la Figura 68 cómo para la superficie del acero con calamina a los 75 días de inmersión aparece la capa de productos de corrosión, recordando que para el mismo tratamiento superficial en la mezcla de relación a/c 0.44 aparece solo hasta los 462 días de exposición, lo que ratifica el mayor deterioro por desgaste del acero en la mezcla de relación a/c 0.60.

Para la superficie del acero precorroído nuevamente se aprecia la capa de productos de corrosión durante todo el tiempo de exposición, aunque esta presenta valores de resistencia menores a los exhibidos en la mezcla de relación a/c 0.44, ratificando el hecho de que en la mezcla de concreto con mayor humedad el acero tiene un mayor desgaste por corrosión.

Figura 68. Resistencia de la capa de productos de corrosión para la mezcla de relación a/c 0.60

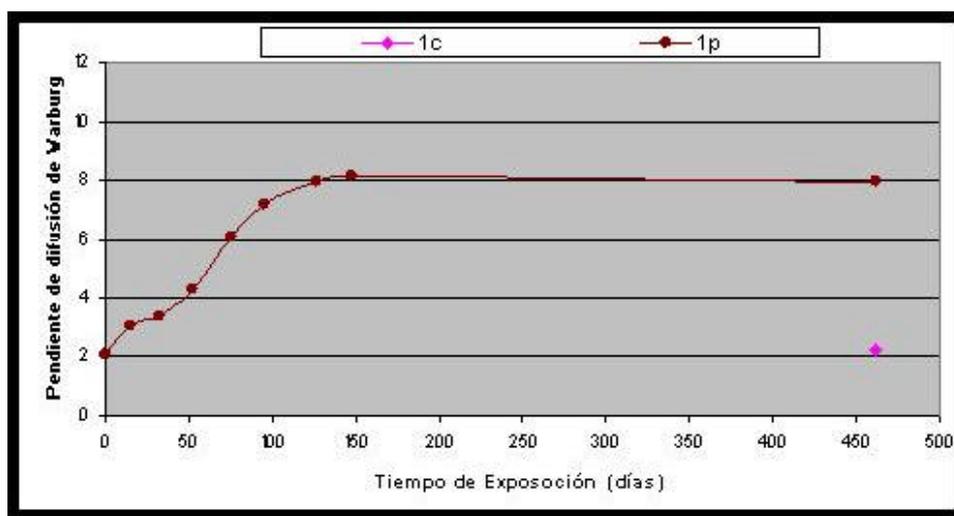


5.3.2.5. Procesos de difusión de Warburg. Este parámetro se puede observar claramente a bajas frecuencias en el espectro de impedancias del diagrama de Nyquist y es representado por una recta, de la cual se calcula su pendiente para analizar la tendencia. Dicha recta representa fenómenos de difusión de transporte de masa que no se presentan en la superficie del acero sin calamina.

5.3.2.5.1. Diseño de mezcla con relación a/c 0.44. La variación del promedio de la pendiente de la recta que representa procesos de difusión para la superficie con calamina y precorroída se muestra en la Figura 69, donde se aprecia el incremento del valor de la pendiente de difusión para la superficie del acero precorroído hasta un valor constante alrededor de 8, situación que representa el transporte de masa desde y hacia la superficie del acero hasta alcanzar un equilibrio en dicha interfase, logrando de esta manera disminuir la cinética de corrosión del acero de refuerzo, mas no su estado de corrosión.

La resistencia de la capa protectora ubicada sobre el acero de superficie con calamina presenta una incipiente protección, ya que tiene valores muy bajos respecto a los obtenidos para la capa pasiva formada sobre el acero con superficie sin calamina, ver Figura 65, implicando el transporte de iones sobre la superficie del acero a medida que transcurre el tiempo de exposición, situación registrada a los 462 días de exposición como se muestra en la Figura 69.

Figura 69. Pendiente de difusión de Warburg para la mezcla de relación a/c 0.44

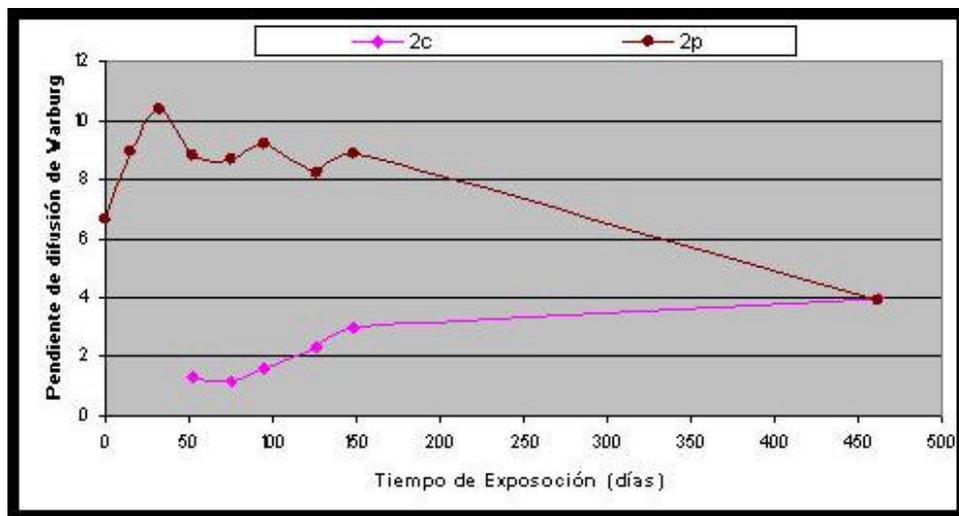


5.3.2.5.2. Diseño de mezcla con relación a/c 0.60. Para este tipo de mezcla el comportamiento de difusión en la superficie con calamina tiene mayor preponderancia que en la mezcla de relación a/c 0.44, implicando la pérdida local de la capa protectora (calamina y pasiva), situación evidenciada por los bajos valores de esta resistencia y por la presencia de fenómenos de difusión de iones, situación que se presenta a partir de los 52 días de inmersión, lo que a la postre ocasiona un mayor deterioro por corrosión del acero de refuerzo.

El valor de la pendiente de difusión aumenta implicando el incremento del transporte de masa alrededor de la interfase acero-concreto, hasta un valor semejante al mostrado por el acero de superficie precorroída, lo que supone el deterioro de la superficie con calamina hasta el mismo estado de corrosión que la superficie precorroída, situación evidenciada en la Figura 70 y a través de la técnica de inspección visual.

En el acero de superficie precorroída los procesos de transporte de masa se dan desde el mismo instante de la construcción de las probetas, situación evidenciada por la cantidad de óxidos previamente formados sobre este tipo de superficie. En el transcurso de la exposición en el medio corrosivo dicho proceso de difusión aumenta hasta el punto en que los óxidos existentes logran su estabilidad, por tal motivo el valor de la pendiente de difusión disminuye a los 462 días de exposición.

Figura 70. Pendiente de difusión de Warburg para la mezcla de relación a/c 0.60



5.3.2.6. Resistencia de la doble capa eléctrica. Este parámetro no fue encontrado al realizar el análisis de los datos a partir de los espectros experimentales de impedancia, ya que se requiere ir a menores frecuencias en el espectro de impedancia para obtenerlo. Por ello es necesario complementar este análisis con el estudio de circuitos eléctricos equivalentes los cuales permiten moverse en un amplio rango de frecuencia en escasos segundos, luego de realizada la simulación.

5.4. CIRCUITO ELÉCTRICO EQUIVALENTE

Los espectros de impedancia de sistemas experimentales, obtenidos a través de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS, se constituyen en una importante herramienta en el análisis de corrosión de materiales. Por tanto la interpretación de estos espectros es pieza clave para la correcta explicación de los procesos que suceden en cada sistema específico, aclarando que una de las mayores desventajas de esta técnica es precisamente la interpretación de los mismos. La teoría de circuito eléctrico equivalente es una de las herramientas más utilizadas para analizar los espectros de impedancia.

La simulación del sistema experimental a través de circuitos eléctricos equivalentes, reproduce el comportamiento electroquímico de dicho sistema a través de la obtención de un espectro de impedancia igual al experimental, identificando el comportamiento de cada una de las partes que conforma el sistema experimental con cada elemento y arreglo circuital, para así determinar el valor de los parámetros que definen tal comportamiento.

Se determinaron dos tipos de circuito equivalente, los cuales definen el comportamiento electroquímico del sistema concreto-acero, para los tres estados superficiales del acero

utilizados en este estudio. Los dos circuitos equivalentes difieren básicamente en dos elementos, dependiendo del estado superficial del acero al cual se refiere. A través de cada circuito equivalente se determinan las partes que conforman el sistema experimental y su evolución en el transcurso del tiempo de inmersión en el medio corrosivo.

La metodología empleada en el análisis de los espectros de impedancia a través de circuitos eléctricos equivalentes tuvo que ser replanteada, ya que se esperaba que el espectro de impedancia del sistema acero-concreto a las frecuencias escogidas para realizar la prueba electroquímica, proporcionara información sobre la doble capa eléctrica. Al realizar el análisis de los circuitos equivalentes que proporcionaban un ajuste preciso de los espectros de impedancia experimental, se determinó la falta de datos en el espectro experimental que pudieran ser correlacionados con el circuito equivalente, siendo la doble capa eléctrica el elemento faltante.

Esto implicaba entonces que la simulación tenía que reproducir los datos experimentales, pero además pronosticar la tendencia electroquímica que seguiría el sistema a menores frecuencias. Para ello se debía tener certeza del valor de los parámetros del circuito equivalente que reproducía fielmente el espectro de impedancia experimental, por ello se procedió primero a calcular el valor de estos parámetros electroquímicos directamente de los espectros experimentales. Una vez calculado el valor de dichos elementos, se tuvo precisión del rango en el que oscilaba cada parámetro, así al realizar la simulación del espectro, los valores se ajustaban de tal forma que se minimizaba la incertidumbre en el cálculo de la resistencia y capacitancia de la doble capa eléctrica.

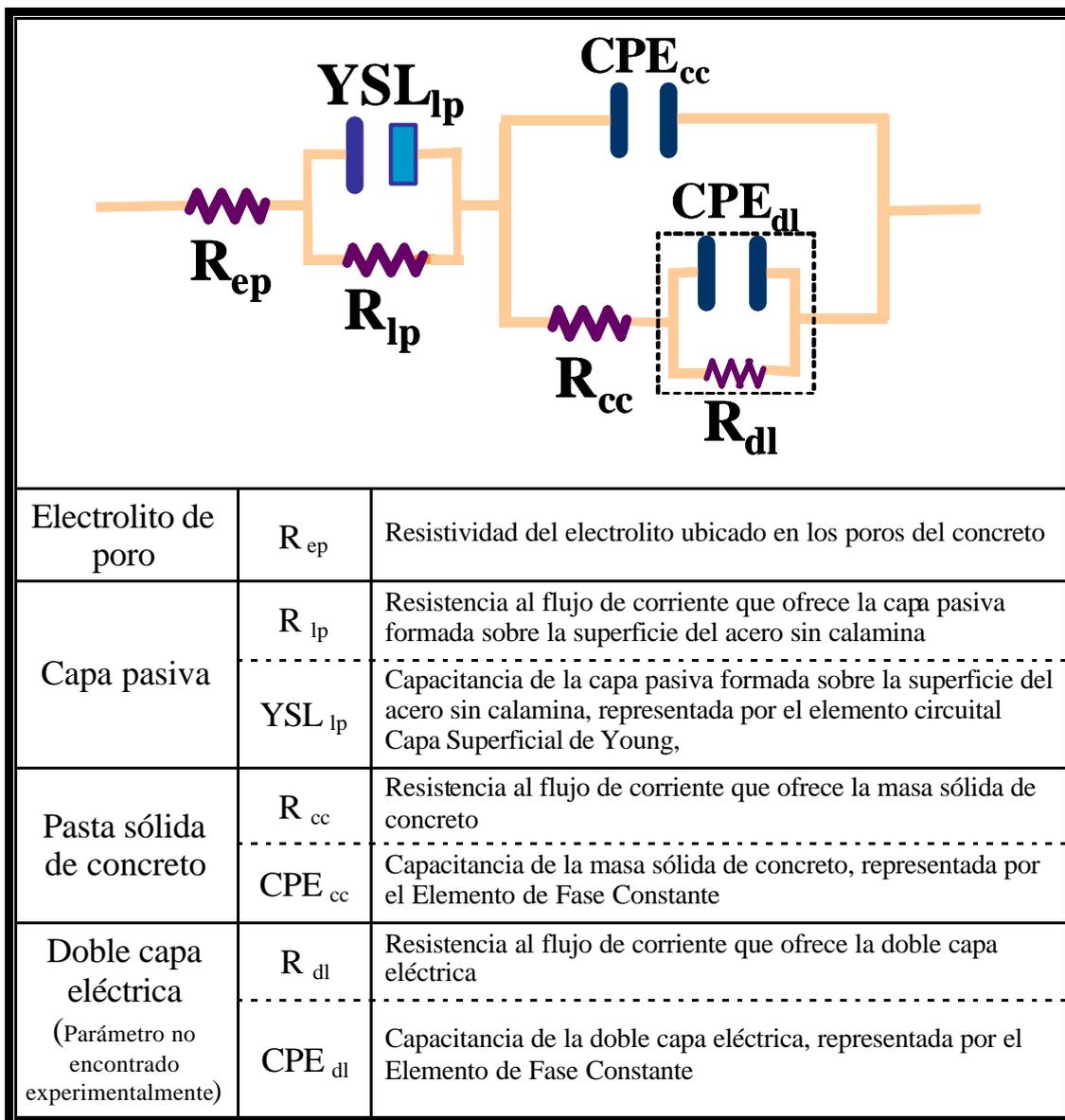
A continuación se presentan los circuitos eléctricos equivalentes para cada tratamiento superficial del acero y la correlación de cada uno de sus elementos con el sistema experimental.

5.4.1. Acero con superficie sin calamina. En la Figura 71 se muestra el circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del acero con superficie sin calamina embebido en concreto, junto con la descripción de sus elementos.

En la Figura 72 se muestra el diagrama de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente ilustrado en la Figura 71, junto con el diagrama de impedancia experimental. En la Figura 72a se presenta el diagrama de Bode, en el cual se aprecian tres parámetros electroquímicos a diferentes frecuencias.

- ✍ De 20KHz a 100Hz se aprecia la resistencia a partir de la cual se obtiene la resistividad del concreto, R_{cc} .
- ✍ De 2Hz a 2mHZ aparece la capa pasiva formada sobre la superficie del acero C_{ip}
- ✍ Finalmente y a partir del espectro simulado en el rango de frecuencia de 20mHz a 20nHz, se obtiene la doble capa eléctrica C_{dl} que hace referencia a la actividad iónica en la interfase acero-capas pasiva.

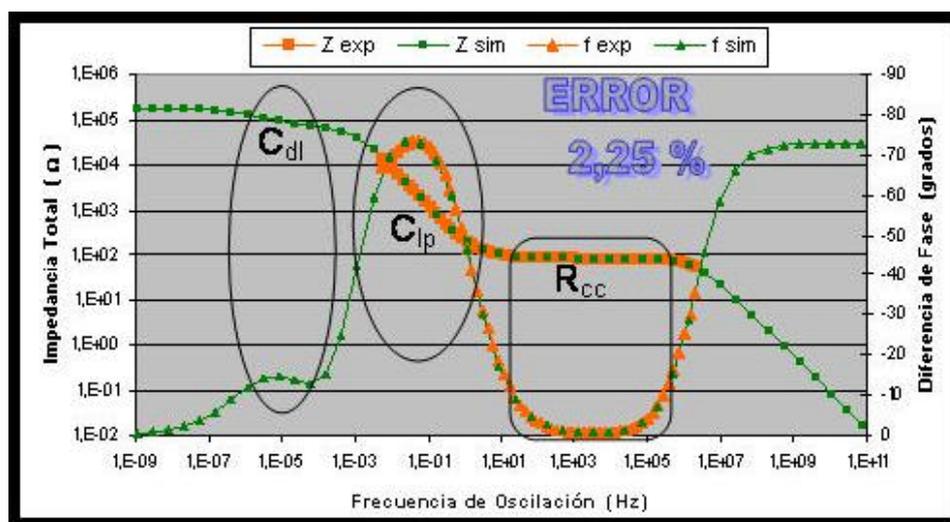
Figura 71. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero sin calamina-concreto



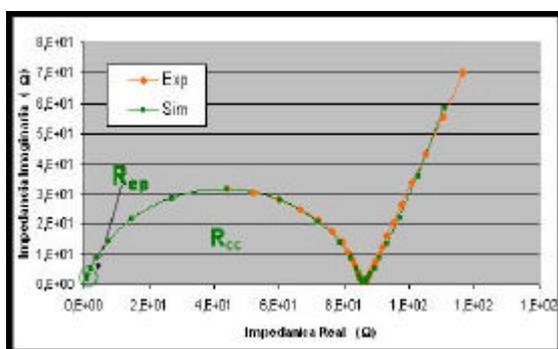
El diagrama de Nyquist se presenta en dos esquemas con el fin de apreciar el comportamiento electroquímico de cada una de las partes que conforman el circuito equivalente en dicho espectro. La Figura 72b muestra el esquema de impedancia a altas frecuencias, en el cual se forma un domo que representa la resistividad del concreto R_{cc} , la primera intersección de este domo con el eje X, proporciona la resistencia del electrolito de poro R_{ep} . En la Figura 72c se aprecia la formación de dos domos, el primero de ellos se ubica de 2Hz a 2mHz, el cual hace referencia a la capa pasiva formada sobre el acero

R_{lp} y el segundo ubicado de 20mHz a 20nHz, el cual se refiere a la doble capa eléctrica R_{dl} .

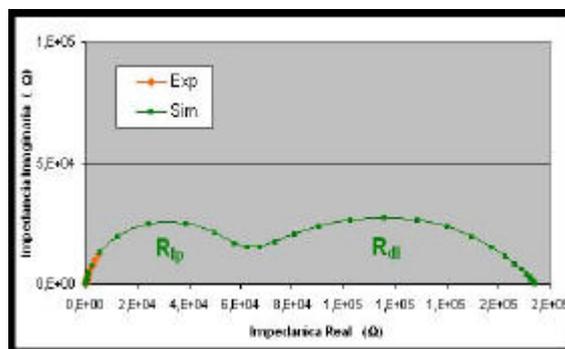
Figura 72. Espectro de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente, junto con el espectro de impedancia experimental, para el sistema acero sin calamina-concreto



a) Diagrama de Bode. Rango de frecuencia de 2E8 a 2E-8 Hz.



b) Diagrama de Nyquist a altas frecuencias. Rango de 2E8 a 2E0 Hz



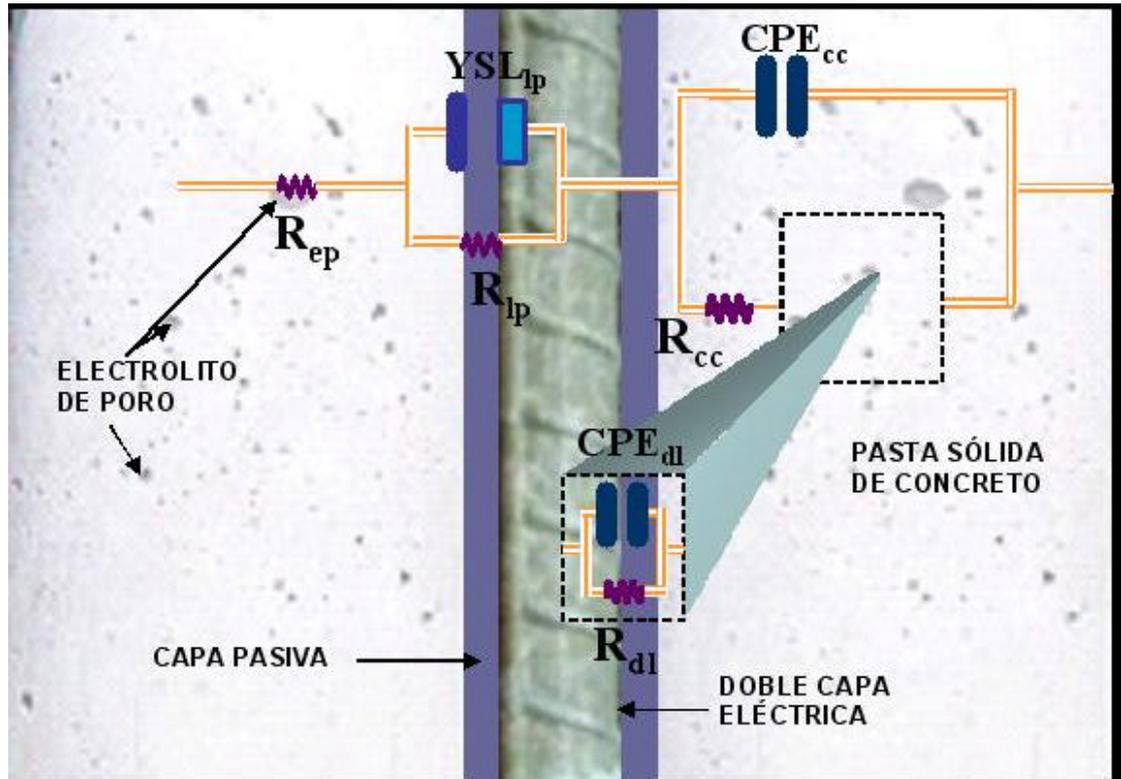
c) Diagrama de Nyquist a bajas frecuencias. Rango de 2E0 a 2E-12 Hz

El porcentaje de error al simular el espectro de impedancia experimental a través del circuito eléctrico equivalente para el acero de superficial sin calamina es 2.25 %, ratificando el ajuste preciso del sistema experimental mediante el tipo de circuito encontrado (Figura 72).

El circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema acero sin calamina-concreto, se encuentra constituido por cuatro elementos: Electrolito de poro, capa pasiva, pasta sólida de concreto y doble capa eléctrica, los cuales se describen en la Figura 71. Cada uno de los elementos constitutivos del circuito

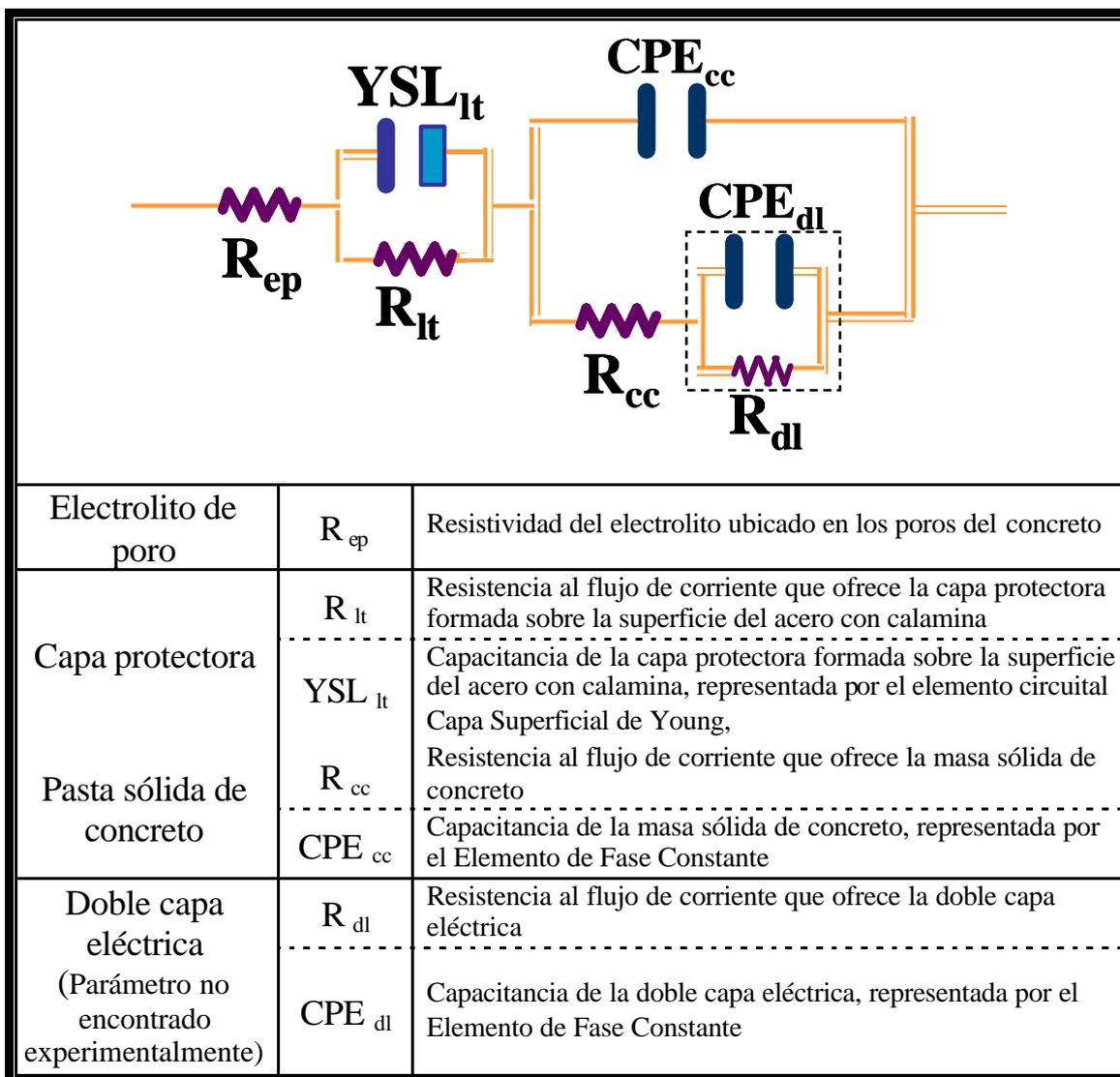
equivalente representa parte del sistema experimental acero-concreto, por ende, dichos parámetros constituyen una aproximación al comportamiento electroquímico de este sistema. En el esquema de la Figura 73 se observa la analogía de cada uno de los elementos que conforman el circuito equivalente con cada parte del sistema experimental acero-concreto.

Figura 73. Analogía de cada elemento que conforma el circuito equivalente con el sistema experimental acero sin calamina-concreto



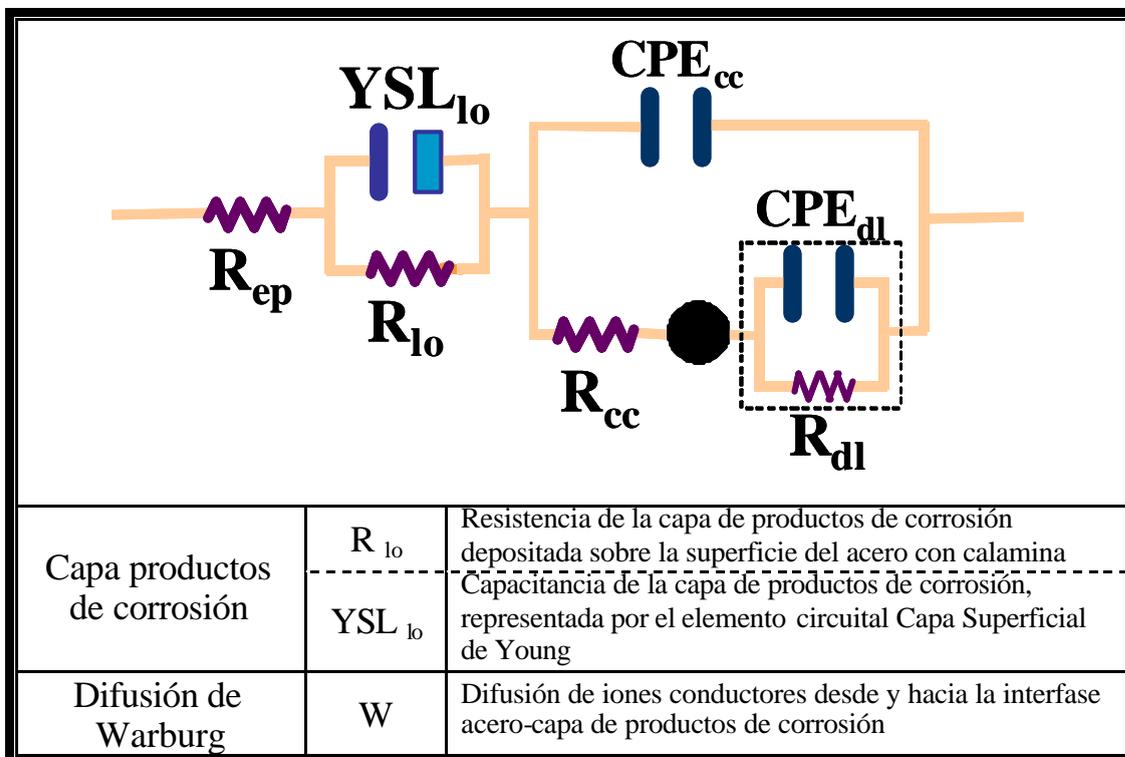
5.4.2. Acero de superficie con calamina. El circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del acero de superficie con calamina embebido en concreto, junto con la descripción de sus elementos se muestra en la Figura 74. Este circuito simula el espectro de impedancia del sistema acero-concreto durante todo el tiempo de inmersión, excepto a los 462 días, momento en el cual el acero presenta corrosión y por ende difusión de iones desde y hacia la interfase acero-capa de productos de corrosión. Este circuito no reproduce el espectro experimental al final de la exposición de las probetas en el medio corrosivo, siendo necesario incluir otro elemento que refleje la nueva situación electroquímica de la superficie del acero. El nuevo elemento incluido es la difusión de Warburg, circuito ilustrado en la Figura 75.

Figura 74. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero con calamina-concreto, de 0 a 148 días de exposición



Los espectros de impedancia obtenidos a partir de los circuitos equivalentes que definen el estado de pasivación y corrosión del acero de superficie con calamina se muestran en la Figura 76. El error en la simulación de los espectros experimentales a través de circuito eléctrico equivalente para el acero con calamina es de 2.08%.

Figura 75. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero con calamina-concreto, a los 462 días de exposición



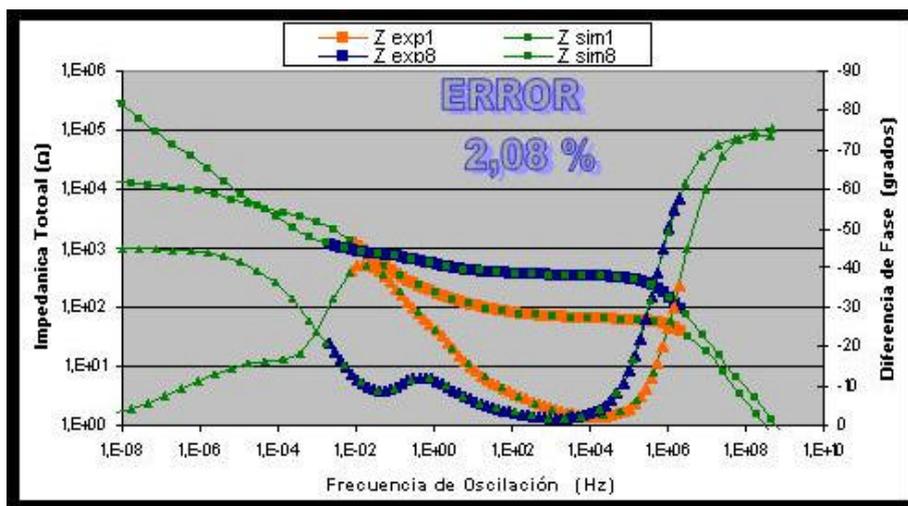
Los espectros de impedancia experimental y simulado del sistema acero con calamina-concreto se ilustran en el diagrama de Bode a los 15 y 462 días de inmersión, como se aprecia en la Figura 76a. El espectro experimental a los 15 días de inmersión se identifica por el color naranja tanto en la impedancia total como en la diferencia de fase, mientras el espectro de impedancia a los 462 días de inmersión es representado por el color azul. Los espectros simulados a través del circuito equivalente a los 15 y 462 días de inmersión para la impedancia total y el ángulo de fase se identifican por el color verde en la Figura 76a.

Estos espectros de impedancia identifican los siguientes parámetros electroquímicos: Resistividad del concreto R_{cc} , resistencia de la capa protectora R_t que a los 462 días de inmersión se transforma en la resistencia de la capa de productos de corrosión R_{lo} debido al deterioro que presenta el acero y que en la figura se identificada claramente con la disminución en la diferencia de fase a frecuencias entre 2 y 2E-2Hz. Finalmente a frecuencias inferiores a 2E-4Hz, se aprecian los parámetros identificados en el espectro simulado como la doble capa eléctrica y difusión de Warburg a los 15 y 462 días de inmersión respectivamente.

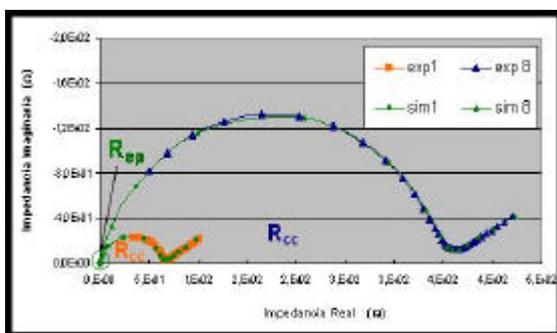
La Figura 76b, muestra el diagrama de Nyquist a altas frecuencias, mostrando la formación del domo que representa la resistencia R_{cc} , de la cual se calcula la resistividad del concreto a partir de la multiplicación por un factor geométrico. El domo pequeño

representa la resistividad del concreto a los 15 días de inmersión y el domo grande la obtenida a 462 días. La intersección con el eje X del domo que representa la resistividad del concreto define la resistencia del electrolito de poro R_{ep} que a la postre determina su resistividad.

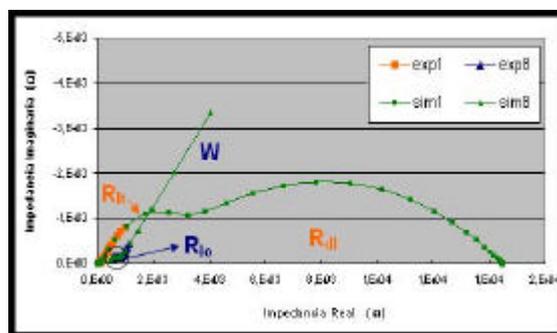
Figura 76. Espectro de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente, junto con el espectro de impedancia experimental, para el sistema acero con calamina-concreto, a los 15 y 462 días de inmersión



a) Diagrama de Bode. Rango de frecuencia de $2E8$ a $2E-8$ Hz.



b) Diagrama de Nyquist a altas frecuencias. Rango de $2E8$ a $2E0$ Hz



c) Diagrama de Nyquist a bajas frecuencias. Rango de $2E0$ a $2E-12$

El diagrama de Nyquist ilustrado en la Figura 76c muestra el espectro de impedancia en el rango de intermedias a bajas frecuencias, allí se aprecia la formación a los 15 días de inmersión de la capa protectora R_{it} y de la doble capa R_{dil} , siendo el espectro experimental de color naranja y el espectro simulado de color verde. El comportamiento de corrosión del acero a los 462 días de inmersión lo refleja el espectro de color azul, en el cual se aprecia la formación de un pequeño domo inicial y luego una línea recta, que representan la resistencia de la capa de productos de corrosión R_o y procesos de difusión de iones

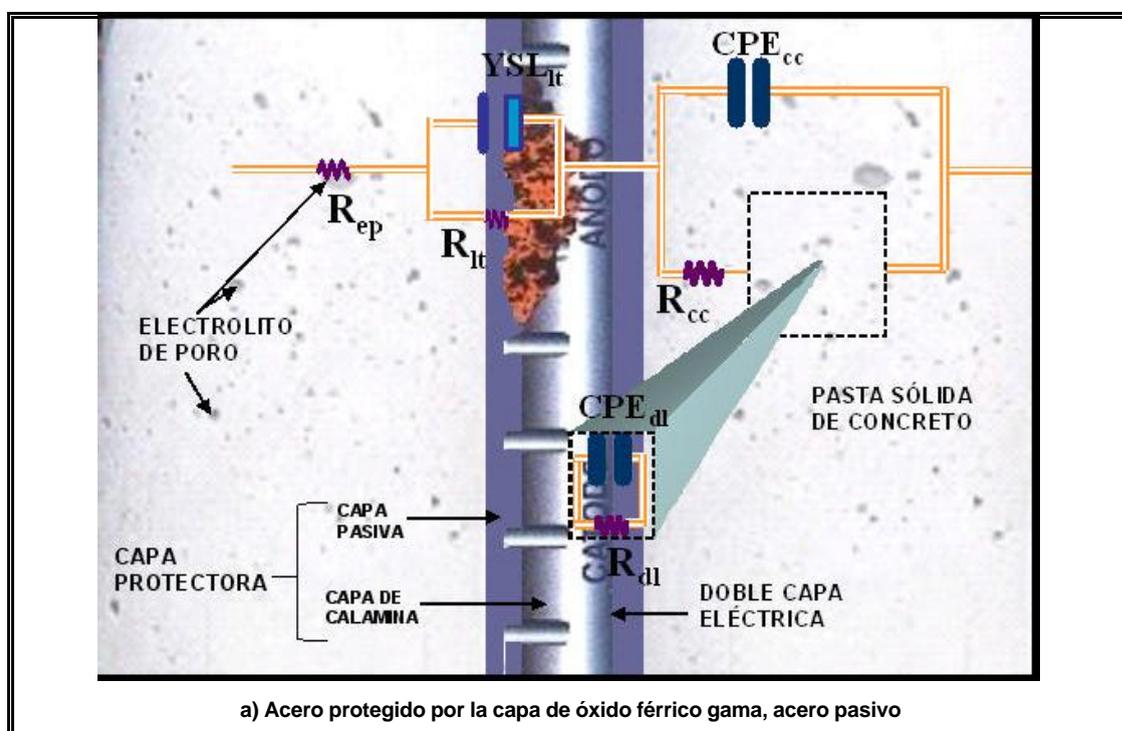
desde y hacia la superficie del acero W, respectivamente. En el acero de superficie con calamina a los 462 días de inmersión se observa como el proceso que controla la reacción electroquímica es el de difusión (línea recta), eclipsando la doble capa eléctrica, es por ello que en esta superficie no se forma el domo respectivo a bajas frecuencias.

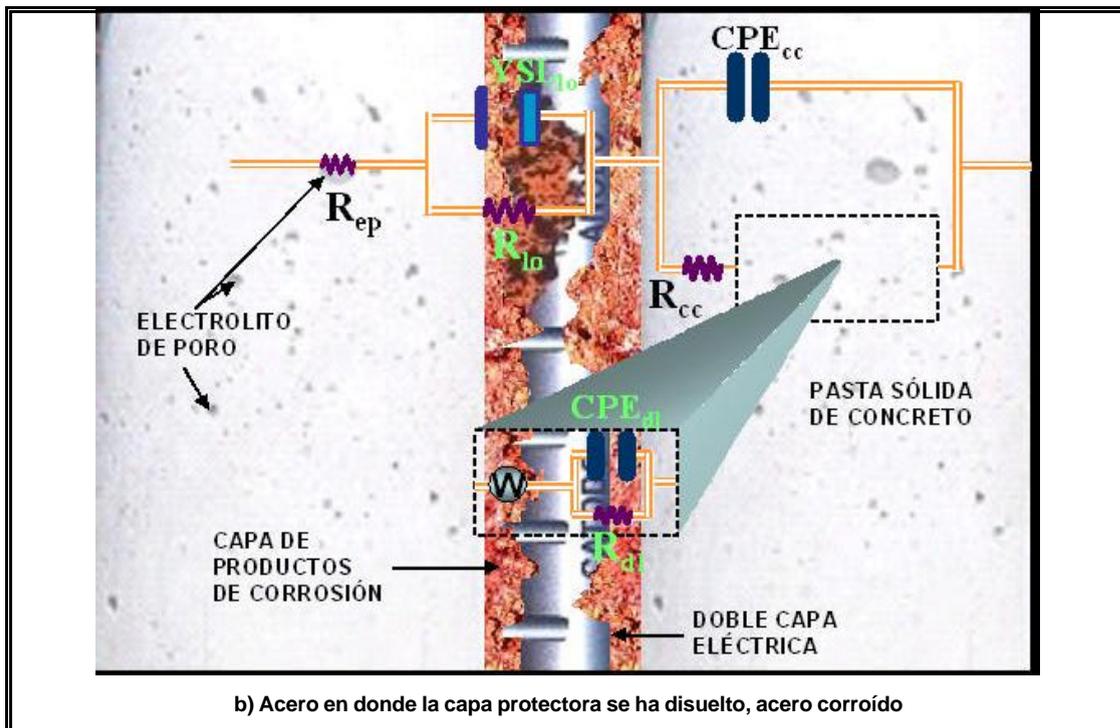
Los dos circuitos equivalentes que simulan el comportamiento electroquímico del sistema acero con calamina-concreto, se diferencian por dos elementos como se aprecia en la Figura 74 y Figura 75. Estos elementos son la capa de productos de corrosión y la difusión de Warburg, los cuales indican el grado de deterioro en el que se encuentra el acero de superficie con calamina al final de la exposición en el medio corrosivo.

En el esquema de la Figura 77 se observa la analogía de cada uno de los elementos que conforman el circuito equivalente con capa parte del sistema experimental concreto-acero con calamina. La Figura 77a reflejando la protección del acero mediante la capa protectora ubicada sobre él, situación semejante al acero con superficie sin calamina, aunque aquí el grado de protección de dicha capa es inferior.

El desgaste que presenta la superficie del acero con calamina al final de la exposición es determinado a través del circuito equivalente cuya analogía con el sistema experimental se presenta en la Figura 77b. Aquí la capa protectora se ha destruido parcialmente provocando la corrosión del sustrato y por ende la formación de la capa de productos de corrosión.

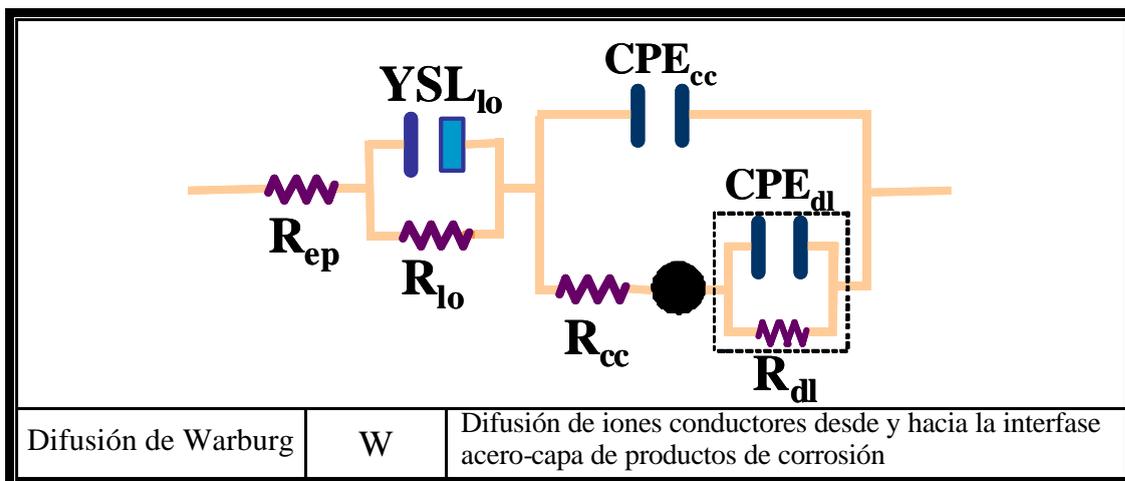
Figura 77. Analogía de cada elemento que conforma el circuito equivalente con el sistema experimental concreto-acero con calamina, para dos situaciones del acero, pasivo y corroído





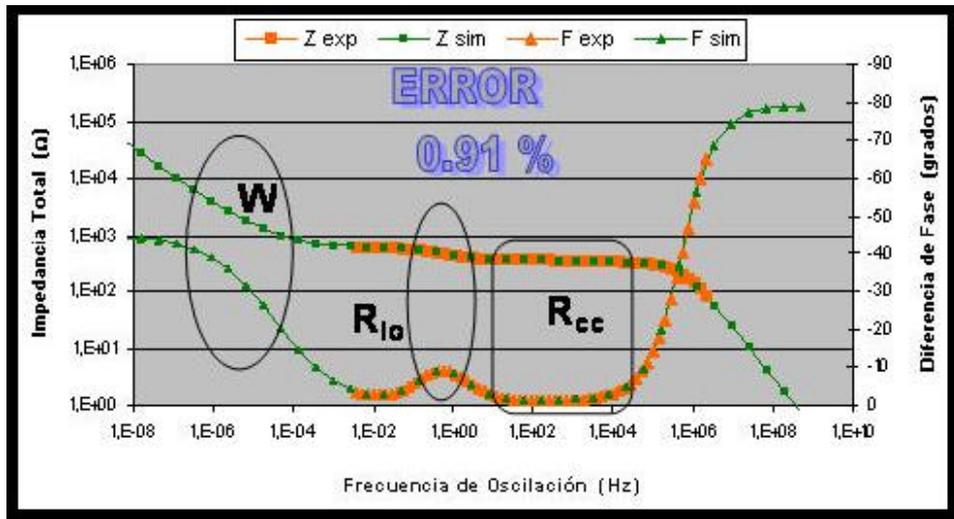
5.4.3. Acero con superficie precorroida. El circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del acero de superficie precorroida embebido en concreto se muestra en la Figura 78. El espectro de impedancia que genera este circuito eléctrico equivalente se muestra en la Figura 79, junto con el diagrama de impedancia experimental.

Figura 78. Circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema experimental acero precorroido-concreto

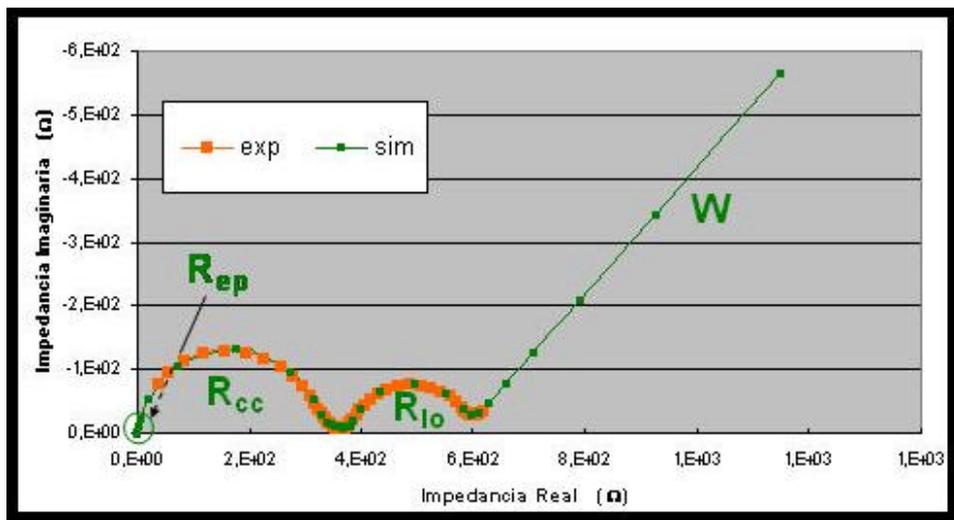


En la Figura 79a se presenta el diagrama de bode, en el cual se aprecian tres parámetros electroquímicos a diferentes frecuencias. En el rango de frecuencia de 2KHz a 4KHz se aprecia la resistencia a partir de la cual se obtiene la resistividad del concreto R_{cc} , de 63Hz a 20mHz aparece la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie del acero R_{lo} . Finalmente y a partir del espectro simulado en frecuencias inferiores a 20mHz, se obtiene una recta que representa fenómenos de difusión de iones desde y hacia el acero, difusión de Warburg W .

Figura 79. Espectro de impedancia simulado mediante el circuito eléctrico equivalente, junto con el espectro de impedancia experimental, para el sistema acero precorrido-concreto



a) Diagrama de Bode. Rango de frecuencia de $2E8$ a $2E-8$ Hz.



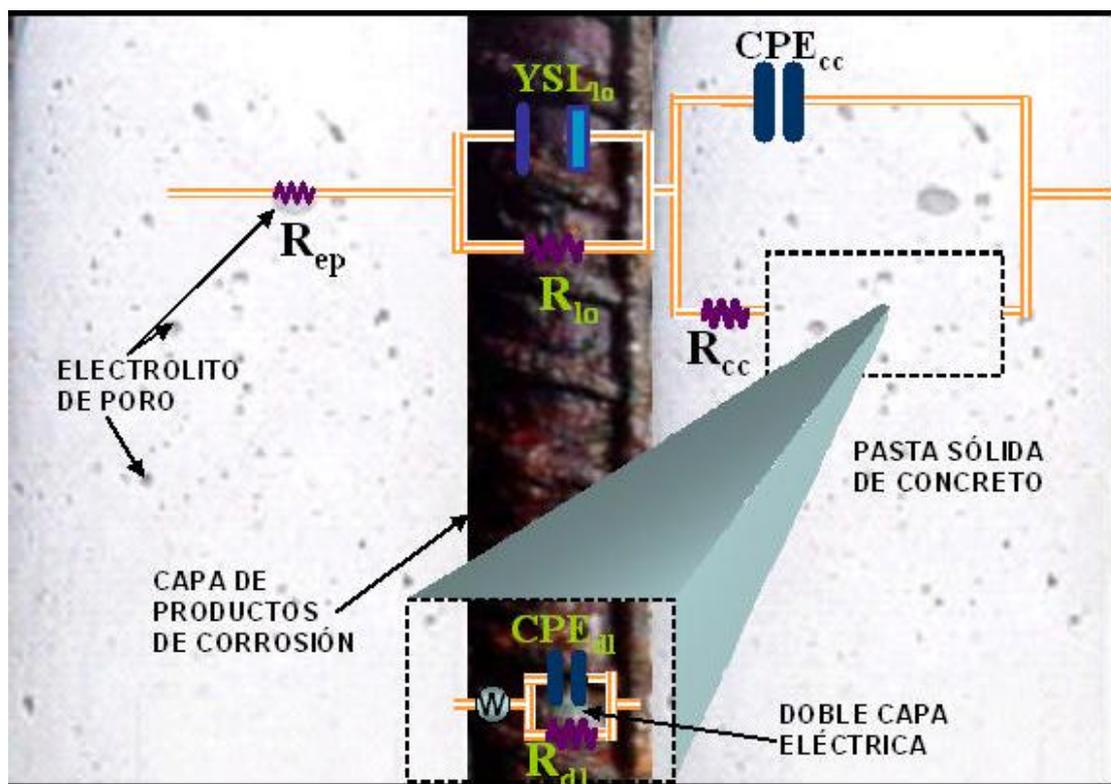
b) Diagrama de Nyquist. Rango de frecuencia de $2E8$ a $2E-5$ Hz

El diagrama de Nyquist presentado en la Figura 79b, esquematiza claramente la formación de cuatro parámetros electroquímicos, identificados a través de los domos y la recta como se aprecia en la grafica. El primer domo, formado a altas frecuencias habla sobre la resistividad del concreto R_{cc} , la intersección de este domo a altas frecuencias con el eje X define el valor de la resistencia del electrolito de poro R_{ep} . El segundo domo hace referencia a la resistencia de la capa de productos de corrosión R_o y finalmente a bajas frecuencias se tiene la recta de difusión W .

El porcentaje de error al simular el espectro de impedancia experimental a través del circuito eléctrico equivalente para el acero de superficie precorroida es 0.91 %, ratificando el ajuste preciso del sistema experimental con el tipo de circuito encontrado, (Figura 79).

El circuito eléctrico equivalente que simula el comportamiento electroquímico del sistema acero precorroido-concreto, esta constituido por tres elementos: capa de productos de corrosión, pasta sólida de concreto y doble capa eléctrica, los cuales se describen en la Figura 78. En el esquema de la Figura 80 se observa la correlación de cada uno de los elementos que conforman el circuito equivalente con cada parte del sistema experimental acero-concreto

Figura 80. Analogía de cada elemento que conforma el circuito equivalente con el sistema experimental acero precorroido-concreto



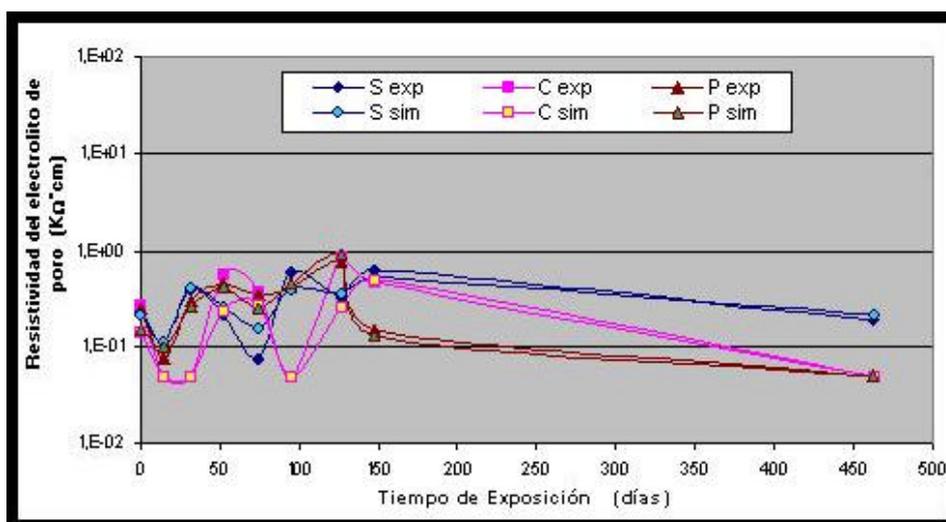
5.4.4. Correlación de los elementos del circuito eléctrico equivalente con los parámetros obtenidos experimentalmente. En esta sección se analizan y comparan cada uno de los elementos que conforman los dos tipos de circuito equivalente que representan el comportamiento de corrosión del sistema acero-concreto, con los datos obtenidos directamente de los espectros de Bode y Nyquist denominados datos experimentales, para cada tratamiento superficial del acero a medida que transcurre el tiempo de inmersión en el medio corrosivo.

Al determinar los circuitos equivalentes que definen el comportamiento electroquímico del sistema acero-concreto el elemento denominado electrodo poroso ampliamente estudiado, no aporta ningún resultado adicional al obtenido por los elementos utilizados en los dos circuitos equivalentes definidos en esta investigación, situación que obvia a este elemento del circuito equivalente, al no aportar en el análisis de los espectros de impedancia. El elemento circuital denominado electrodo poroso, determina la interacción de un sistema de poro homogéneo con el electrolito, con la parte seca de la estructura y con un drenador de corriente como el acero, lo cual indicaba podría ser un elemento muy valioso por su similitud con el sistema acero-concreto.

A continuación se presenta el comportamiento de los elementos constitutivos de los circuitos equivalentes que simulan los espectros de impedancia del sistema experimental acero-concreto.

5.4.4.1. Electrolito de poro. Es la resistencia en el circuito equivalente que hace referencia en el sistema experimental a la resistividad del electrolito que llena los poros del concreto. El valor de este parámetro permanece cercano a cero ohmios a lo largo del tiempo de exposición de las probetas de concreto, situación que se evidencia en las dos relaciones de mezcla empleadas en esta investigación.

Figura 81. Resistividad del electrolito de poro obtenida a través del diagrama de Nyquist y del circuito equivalente

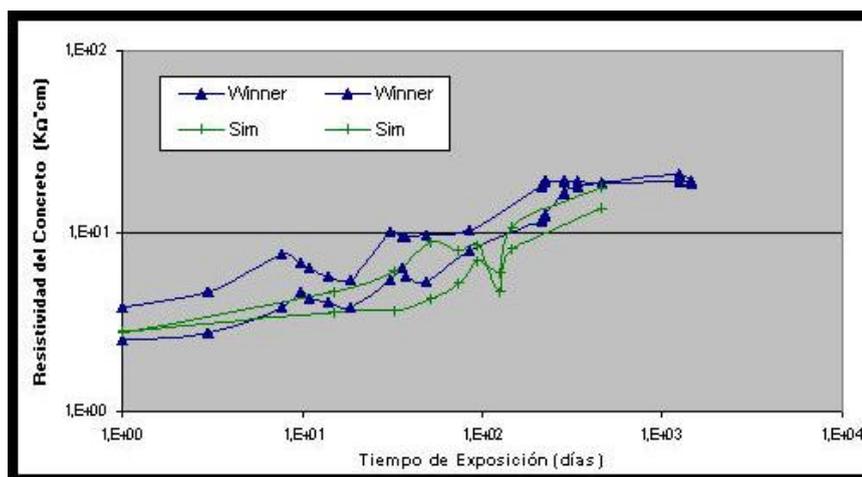


S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroida. exp: Datos experimentales. sim: Datos simulados

Al comparar el comportamiento de la resistividad del electrolito de poro entre el valor experimental y el proporcionado por el circuito eléctrico equivalente, para los tres estados superficiales del acero, se encuentra su similitud tanto en tendencia como en magnitud, como se aprecia en la Figura 81. El valor experimental se determinó a través de la Espectroscopia de Impedancia, visualizado en el diagrama de Nyquist cuyo análisis se presenta en la sección 5.3.2.2.

5.4.4.2. Pasta sólida de concreto. El concreto propiamente dicho esta representado en el circuito equivalente mediante un capacitor real, el cual está formado por un elemento capacitivo y una resistencia. El elemento capacitivo lo constituye el elemento de fase constante CPE_{cc} y la resistencia es designada por R_{cc} como se observa en la Figura 71 y Figura 73. R_{cc} define el valor de resistividad del concreto, en donde el espectro obtenido a partir del circuito equivalente simula con gran precisión el comportamiento de la resistividad del concreto obtenida experimentalmente a través del método Winner, como se aprecia en la Figura 82.

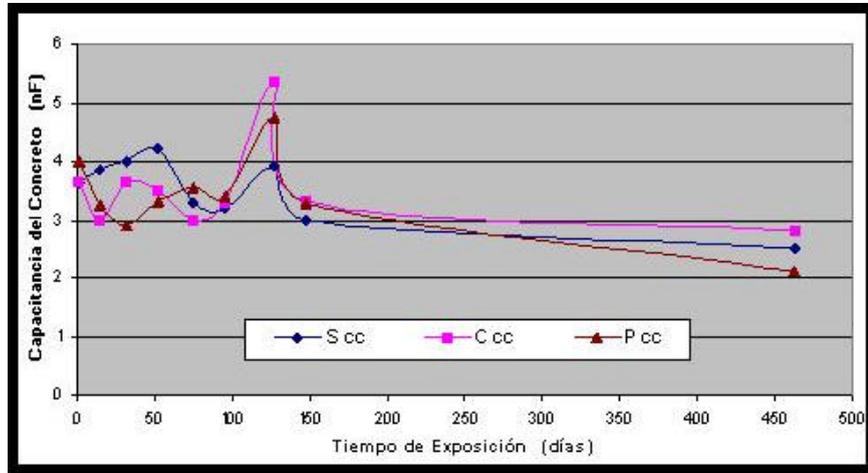
Figura 82. Comportamiento de la resistividad del concreto obtenida a través del circuito equivalente y el método Winner



Winner: Datos obtenidos a través del método Winner . Sim: Datos simulados

La capacitancia del elemento de fase constante CPE_{cc} , obtenida a través del circuito equivalente, da indicio de la cantidad del ión cloruro libre que se encuentra disponible en el concreto para reaccionar. El valor de capacitancia encontrado es bajo, del orden de nanofaradios, lo que indica que la cantidad de carga libre acumulada en el concreto es poca, implicando que parte del cloruro difundido a través del concreto reacciona formando la sal de Friedel ($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$). En la Figura 83 se aprecia cómo a medida que transcurre el tiempo de exposición en el medio corrosivo la capacitancia del concreto disminuye, implicando la paulatina disminución del ión cloruro en el concreto, ya que este reacciona para formar la sal de Friedel, aumentando así la resistividad del concreto

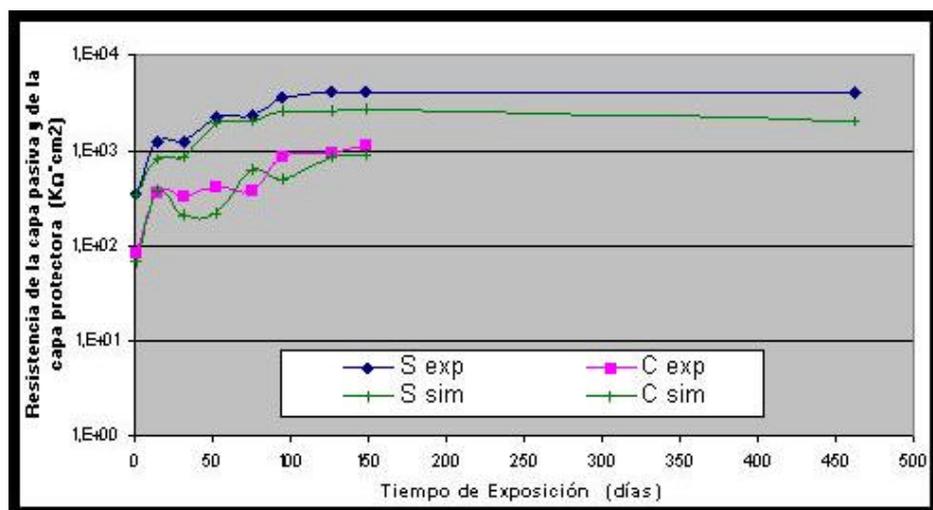
Figura 83. Variación de la capacitancia del concreto, obtenida a partir del circuito equivalente



S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroida

5.4.4.3. Capa pasiva y capa protectora. El tercer elemento que compone el circuito equivalente, es definido por otro capacitor real, el cual está constituido por la capa superficial de Young YSL_p , y la resistencia de la capa pasiva R_{ip} , o capa protectora R_{it} , según el estado superficial del acero al que se refiera. Este tercer elemento define el grado de protección de la capa pasiva o de la capa protectora formada sobre el acero, representando la dificultad que los iones tienen para difundirse a través de estas capas. El parámetro YSL_p define la formación de una capa y su capacidad para mantener carga iónica, mientras R_{ip} determina la dificultad con la que dichas cargas se difunden dentro de la capa.

Figura 84. Comportamiento de la resistencia de la capa pasiva y de la capa protectora, obtenida a partir del circuito equivalente

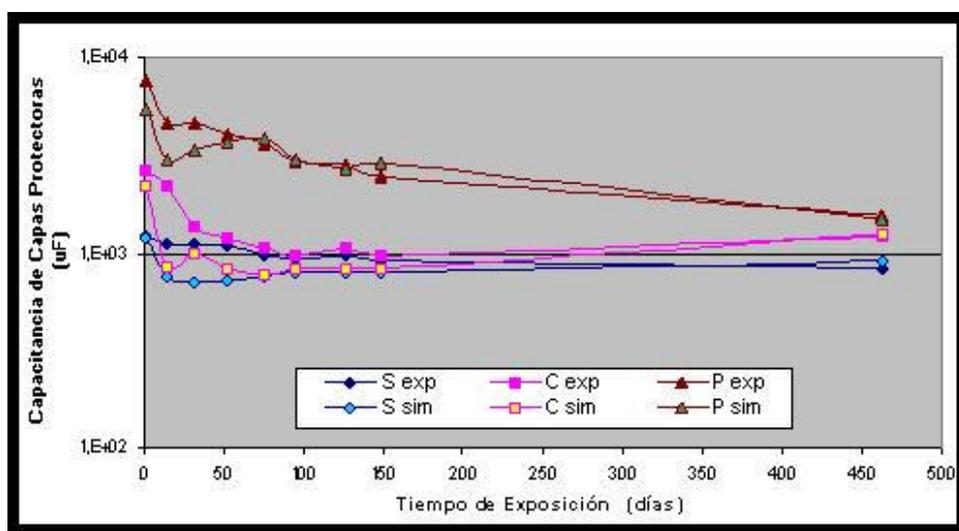


S: Sin calamina. C: Con calamina. exp: Datos experimentales. sim: Datos simulados

En la Figura 84 se muestra la resistencia de la capa pasiva R_p y de la capa protectora R_t para el acero sin calamina y con calamina respectivamente, simulada mediante el circuito equivalente y la obtenida a través de EIS. Se observa su gran similitud, ratificando la buena aproximación del sistema experimental mediante el circuito equivalente encontrado.

La variación de la capacitancia del parámetro YSL_p obtenida a través del circuito equivalente muestra su similitud con la capacitancia obtenida mediante la técnica de espectroscopia de impedancia, manteniendo su tendencia, ver Figura 85.

Figura 85. Variación de la capacitancia de capas protectoras, obtenida a partir del circuito equivalente y la técnica de EIS



S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroída. exp: Datos experimentales. sim: Datos simulados

5.4.4.4. Doble capa eléctrica. Es en este elemento donde el análisis de los espectros de impedancia a través de la simulación mediante circuitos eléctricos equivalentes toma gran importancia, ya que el barrido frecuencial empleado al realizar el espectro de impedancia es insuficiente para determinar el comportamiento electroquímico de cada una de las partes que constituyen el sistema experimental.

Es así como los datos experimentales del espectro de impedancia a bajas frecuencias, no alcanzan a definir completamente la formación de la capa pasiva en el acero de superficie sin calamina y la capa protectora en el acero de superficie con calamina. No obstante estos parámetros pueden ser determinados. Sin embargo a partir de los datos experimentales no es preciso definir algo más, pues el espectro experimental termina allí (2mHz de frecuencia), como puede apreciarse en la Figura 72a.

Al realizar la simulación y posterior análisis del espectro de impedancia obtenido del sistema experimental acero-concreto, mediante la teoría de circuito eléctrico equivalente, se tiene la opción de prolongar el espectro en un amplio rango de frecuencia, de 1E-15 a 1E15 Hz. La información del comportamiento electroquímico obtenido a bajas frecuencias

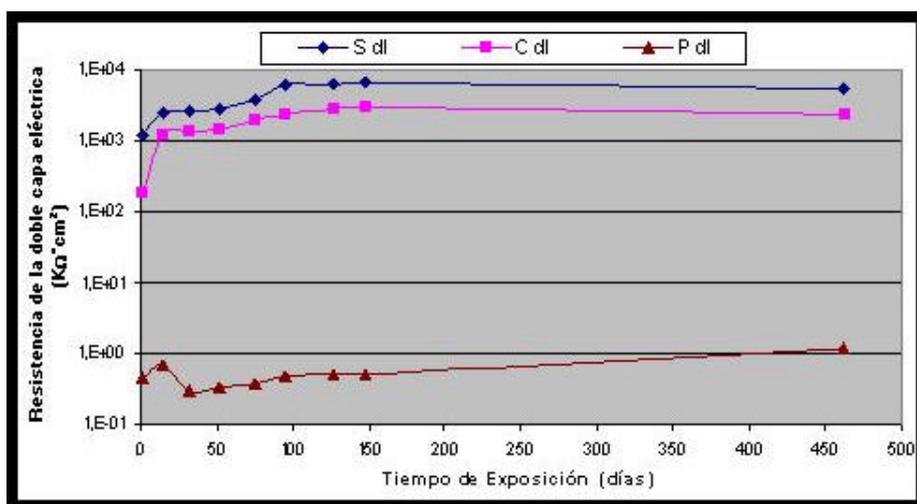
es significativo dependiendo del sistema experimental en estudio, ya que experimentalmente es improductivo seguir disminuyendo el barrido de frecuencia mas allá de 1mHz, pues el tiempo se hace cada vez más amplio debido a la relación de proporcionalidad inversa que existe entre estas dos magnitudes, además el sistema en ese lapso de tiempo puede cambiar su estado electroquímico generando gran incertidumbre en la medida obtenida.

Sin embargo como la simulación carece de soporte experimental, se puede incurrir en grandes errores, es por ello que debe tenerse en cuenta que el cálculo de la doble capa eléctrica en el sistema acero-concreto está sujeta a incertidumbre.

La doble capa eléctrica en el circuito equivalente está formada por un capacitor real el cual consta de un elemento capacitivo y una resistencia. El elemento capacitivo lo constituye el elemento de fase constante CPE_{dl} y la resistencia es designada por R_{dl} , ver Figura 71 y Figura 73. La variación del valor de resistencia de la doble capa eléctrica R_{dl} , se muestra en la Figura 86, donde se aprecia para el acero de superficie con y sin calamina la baja actividad electroquímica en la interfase acero-capa pasiva, representada por el alto valor en R_{dl} , implicando una lenta corrosión del acero, ya que la cantidad de electrones disponibles en tal interfase al parecer es baja.

Aquí se presenta la primera ambigüedad, ya que a los 462 días de exposición en el medio corrosivo según el resultado arrojado por los datos experimentales, el acero de superficie con calamina presenta corrosión, esto se puede afirmar por la disminución de la resistencia de la capa pasiva, la cual desciende hasta obtener valores típicos de resistencia de la capa de productos de corrosión, implicando el mismo estado de deterioro del acero precorroído. Sin embargo el valor de resistencia de la doble capa R_{dl} , a los 462 días de exposición, obtenido de la simulación a través del circuito equivalente, no desciende lo suficiente como para demostrar que la interfase presenta una importante actividad electroquímica (Figura 86).

Figura 86. Variación de la resistencia de la doble capa eléctrica, obtenida a partir del circuito equivalente



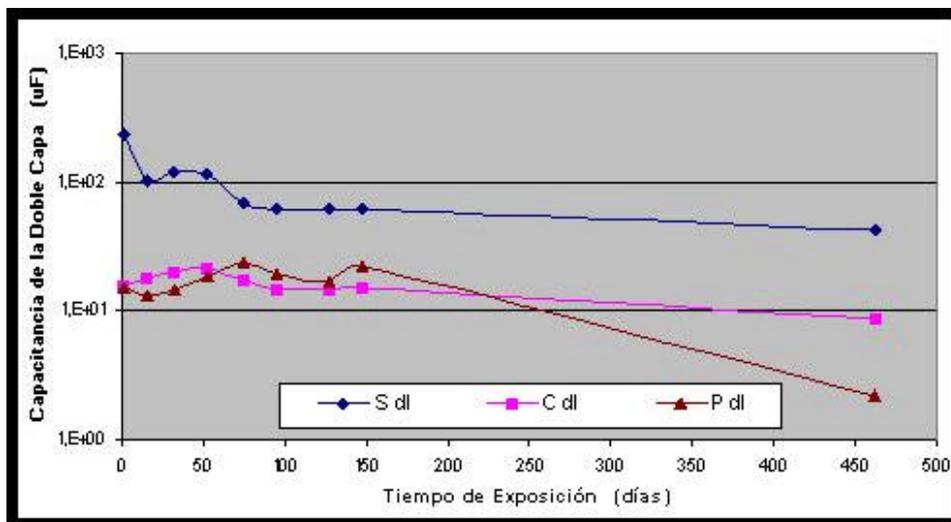
S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroída. dl: Datos simulados de la doble capa eléctrica

Por el contrario el valor de R_{dl} para el acero de superficie precorroída presenta valores muy bajos, lo cual hace suponer que en la interfase acero-capa de productos de corrosión, la actividad de oxido-reducción es alta, generando con ello la corrosión del acero, como se aprecia en la Figura 86. A medida que avanza el tiempo de inmersión en el medio corrosivo de las probetas de concreto que contienen el acero de superficie precorroída, la resistencia de la doble capa presenta un paulatino incremento, lo que hace suponer que la gran actividad iónica en la interfase disminuye, debido a la débil protección que proporcionan los óxidos formados sobre la superficie, sin que esto bloquee la cinética de deterioro de esta superficie.

La mayor incongruencia se presenta en el valor de capacitancia de la doble capa eléctrica, en la cual se espera que el menor valor de capacitancia lo presente la interfase de menor actividad electroquímica, es decir la superficie menos corroída. Dicha superficie de acuerdo al análisis basado en los datos experimentales y en la inspección visual, es el acero de superficie sin calamina, sin embargo como se aprecia en la Figura 87, el valor más alto de capacitancia lo tiene esta superficie.

La superficie con mayor deterioro por corrosión, de acuerdo al análisis de los datos experimentales, la presentó el acero precorroído. Según los datos de capacitancia obtenidos mediante la simulación del espectro de impedancia experimental a través del circuito equivalente (Figura 87), el valor más bajo de capacitancia de la doble capa corresponde al acero precorroído, por lo cual, debería tener el mayor valor de resistencia de la doble capa, situación que supone una contradicción.

Figura 87. Capacitancia de la doble capa eléctrica, obtenida a partir del circuito equivalente



S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroída. dl: Datos simulados de la doble capa eléctrica

Las contradicciones encontradas en el valor de capacitancia de la doble capa eléctrica al simular el circuito equivalente, pueden deberse a la incertidumbre que genera no tener un soporte experimental que verifique la validez de estos datos, sin embargo los datos de

resistencia de la doble capa eléctrica obtenidos a través del circuito equivalente están de acuerdo con el análisis planteado por esta investigación.

Es importante resaltar la precisión de la simulación de los espectros de impedancia, pues se tiene certeza del circuito equivalente encontrado, el cual determina que parte de este circuito tiene la mayor contribución en la formación de cada zona del espectro de impedancia experimental al modificar el valor de los elementos, la forma de conectarlos o con su cambio. Fue así como cada elemento del circuito fue correlacionado con cada parte constitutiva del sistema experimental.

5.5. RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN OBTENIDA MEDIANTE LA TÉCNICA DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

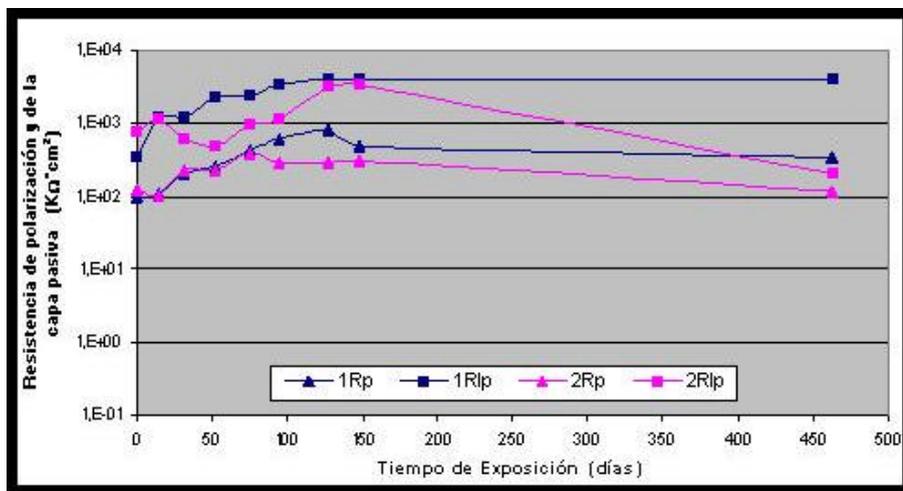
La resistencia a la polarización lineal LPR, es la técnica en corriente directa a través de la cual se obtuvo el parámetro resistencia de polarización R_p , valor que al ser comparado con la información obtenida a través de los espectros de impedancia refleja el grado de protección que presenta la capa formada sobre la superficie del acero de refuerzo al estar embebido en concreto.

Se determinó que el comportamiento a través del tiempo de exposición de la resistencia de polarización (R_p), es semejante al presentado por la resistencia de la capa pasiva (R_{ip}), resistencia de la capa protectora (R_{it}) y resistencia de la capa de productos de corrosión (R_{io}) obtenidos a través del circuito equivalente, dependiendo de la superficie del acero a la que se haga referencia.

5.5.1. Acero con superficie sin calamina. Se observó que la resistencia de polarización R_p es semejante en comportamiento a la resistencia de la capa pasiva R_{ip} formada por el ambiente alcalino del concreto sobre el acero sin calamina, como se muestra en la Figura 88. En esta figura se presenta el comportamiento de R_p y R_{ip} para las dos mezclas de concreto diseñadas, donde las curvas de color azul hacen referencia a la mezcla con relación a/c 0.44 y las fucsia a la mezcla 0.60.

La diferencia encontrada entre los valores de R_p y R_{ip} se deben principalmente a que al determinar el valor de R_p a través de la técnica de LPR se presenta una significativa caída óhmica debida a la alta impedancia del sistema acero-concreto, que no es bien compensada por el equipo al realizar la prueba. Esta es la desventaja que presenta la técnica de resistencia a la polarización lineal LPR, al ser utilizada en sistemas de alta impedancia como es el concreto.

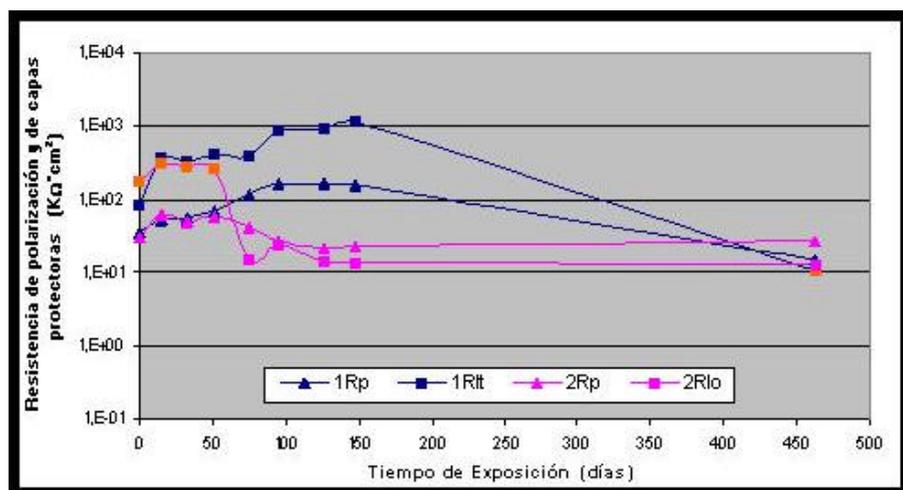
Figura 88. Comparación de la resistencia de polarización y la resistencia de la capa pasiva.



1: Mezcla a/c 0.44. 2: Mezcla a/c 0.60. Rp: Resistencia de polarización (LPR). Rlp: Resistencia capa pasiva (EIS)

5.5.2. Acero de superficie con calamina. El comportamiento de la resistencia de polarización en esta superficie presenta dos tendencias dependiendo de la mezcla de concreto. Para la relación a/c 0.44, Rp tiene un comportamiento muy semejante al de la resistencia de la capa protectora, representada por las dos líneas azules en la Figura 89. El último punto de color naranja muestra la inmersión a los 462 días, donde se presenta el menor valor de resistencia, ya que en ese instante la capa protectora ha desaparecido convirtiéndose en la capa de productos de corrosión y donde el proceso que controla la reacción electroquímica del sistema es la difusión.

Figura 89. Comparación de la resistencia de polarización con la resistencia de capas protectoras, para el acero de superficie con calamina.



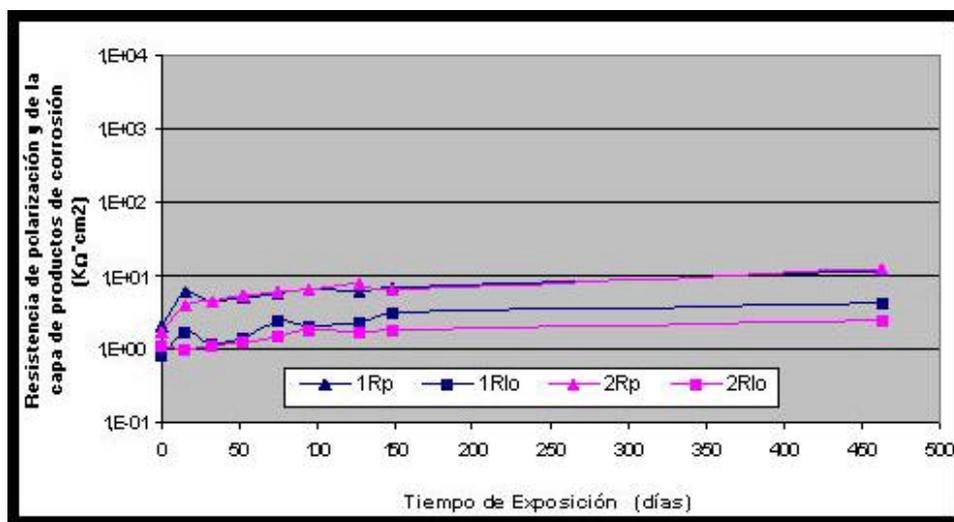
1: Mezcla a/c 0.44. 2: Mezcla a/c 0.60. Rp: Resistencia de polarización (LPR). Rlt: Resistencia capa protectora (EIS). Rlo: Resistencia capa de productos de corrosión (EIS)

Para la mezcla de concreto con relación a/c 0.60 el comportamiento de la resistencia de polarización R_p , inicialmente se asemeja al mostrado por la resistencia de la capa protectora R_t , puntos naranja al inicio de la curva fucsia en la Figura 89, donde la diferencia entre ellas es causada por la descompensación óhmica al realizar la prueba de LPR. A partir de los 75 días de inmersión de las probetas en el medio corrosivo la capa protectora desaparece debido a la corrosión del acero, formandose la capa de productos de corrosión R_{lo} , donde R_p también muestra este proceso al disminuir su valor (Figura 89, curva fucsia).

5.5.3. Acero con superficie precorroída. La resistencia de polarización R_p para este tipo de superficie presenta el mismo comportamiento que la resistencia de la capa de productos de corrosión R_o para las dos mezclas de concreto, como se observa en la Figura 90.

Nuevamente la diferencia existente al determinar el valor de resistencia de la capa de productos de corrosión a través de las técnicas electroquímicas de LPR (R_p) y EIS (R_{lo}), se debe a la descompensación óhmica que se presenta cuando se realiza la prueba de LPR a sistemas de alta impedancia como el concreto.

Figura 90. Comparación de la resistencia de polarización con la resistencia de la capa de productos de corrosión, para el acero de superficie precorroída.



1: Mezcla a/c 0.44. 2: Mezcla a/c 0.60. Rp: Resistencia de polarización (LPR). Rlo: Resistencia capa de productos de corrosión (EIS).

5.6. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EMBEBIDO EN CONCRETO.

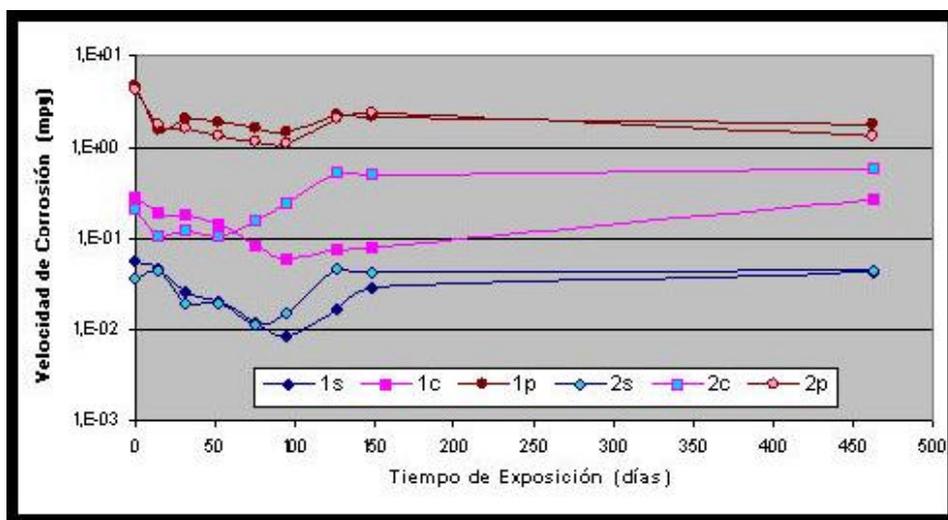
La velocidad de corrosión es el parámetro que determina la cinética de la reacción electroquímica, y es definida como la cantidad de corriente generada por la carga total transferida de un punto a otro en el metal que se corroe.

La velocidad de corrosión fue calculada a través de técnicas en corriente directa, utilizando la resistencia a la polarización lineal y polarización Tafel. De la primera técnica se obtuvo el parámetro resistencia de polarización R_p , mientras que la segunda técnica proporcionó el valor de la constante Tafel. Con estos dos parámetros se determinó la densidad de corriente de corrosión a través de la Ecuación 26.

La densidad de corriente de corrosión es el parámetro determinante en la velocidad de desgaste de los materiales expuestos a atmósferas corrosivas, ya que existe relación directa entre la cantidad de materia disuelta en solución o la que se deposita sobre la superficie del acero y la densidad de corriente intercambiada en la reacción, según lo encontrado por Faraday. La velocidad de corrosión del acero de refuerzo fue determinada mediante la Ecuación 27**.

El comportamiento de la velocidad de corrosión del acero para las tres superficies estudiadas por monitoreo y para las dos relaciones de mezcla diseñadas se presenta en la Figura 91.

Figura 91. Velocidad de corrosión del acero de refuerzo a través de técnicas en corriente directa



1: Mezcla a/c 0.44. 2: Mezcla a/c 0.60. S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroida.

Al inicio de la inmersión en el medio agresivo la velocidad de corrosión para los tres tipos de superficie de acero estudiadas tiene una disminución, lo que evidencia la protección

* Ver sección 3.2. Técnicas electroquímicas en corriente directa.

** Ibid., p.73.

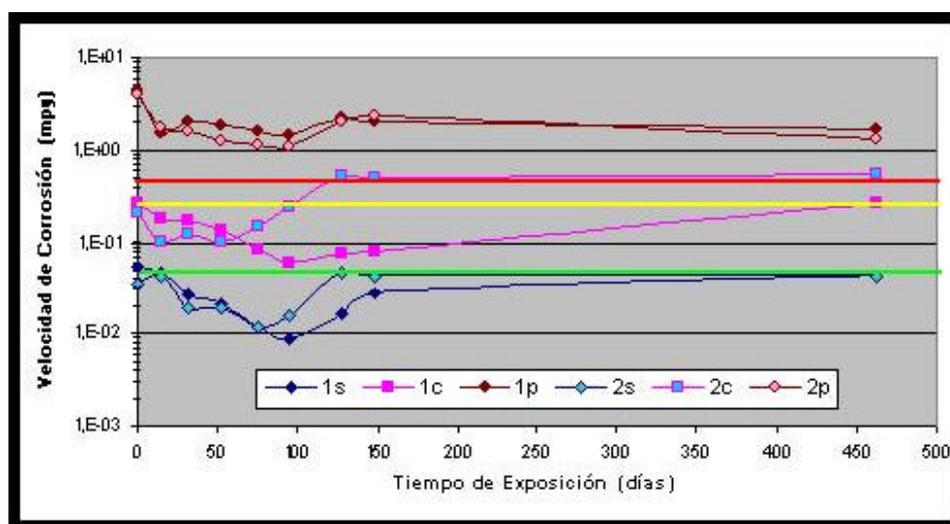
del acero de superficie con y sin calamina por parte de la capa pasiva y el efecto barrera que ofrece la capa de óxidos de productos de corrosión formada en la superficie del acero precorroído.

De 95 a 127 días de inmersión, la velocidad de corrosión del acero de refuerzo presenta un incremento debido a la cantidad de cloruros alrededor del acero, lo que genera el rompimiento localizado de la capa pasiva y protectora dando lugar al desgaste del material que presenta corrosión general y localizada.

A partir de los 127 días de inmersión y hasta los 462 días, la velocidad de corrosión permanece casi constante para los tres tipos de superficie y para las dos relaciones de mezcla, implicando un estado de equilibrio en la reacción de óxido-reducción del sistema acero-concreto, debido a la capa pasiva presente en la superficie sin calamina y a la capa de productos de corrosión existente en la superficie con calamina y precorroída.

Estudios realizados sobre la criticidad de daño del acero de refuerzo embebido en concreto establecen límites para los valores de velocidad de corrosión que definen un estado de deterioro del acero¹⁴⁸, como se muestra en la Figura 92 y cuyos valores se presentan en la Tabla 7.

Figura 92. Comportamiento de la velocidad de corrosión junto con los niveles de criticidad de daño para el acero de refuerzo embebido en concreto.



1: Mezcla a/c 0.44. 2: Mezcla a/c 0.60. S: Sin calamina. C: Con calamina. P: Precorroída.

Valores de velocidad de corrosión del acero inferiores al límite definido por la línea de color verde en la Figura 92, representan un nivel de criticidad de corrosión despreciable, lo cual ratifica la pasivación del acero con superficie sin calamina y por ende el bajo grado de corrosión. La zona definida para valores de velocidad de corrosión delimitados por las

¹⁴⁸ ANDRADE, Op. cit., p.22.

líneas verde y amarilla, representa un bajo desgaste por corrosión, región en la cual se encuentra el acero de superficie con calamina al inicio de la exposición en el medio corrosivo.

Tabla 7. Niveles de corrosión del acero de refuerzo establecidos por valores de velocidad de corrosión¹⁴⁹.

DEFINICIÓN DE ZONAS	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (mpy)	NIVEL DE CORROSIÓN
Por debajo de la línea verde	< 4.64E-2	Despreciable (codición pasiva)
Entre la línea verde y amarilla	4.64E-2 - 2.32E-1	Bajo
Entre la línea amarilla y roja	2.32E-1 - 4.64E-1	Moderado
Por encima de la línea roja	> 4.64E-1	Alto

Los valores de velocidad de corrosión comprendidos entre las líneas amarilla y roja representan un moderado deterioro por corrosión de la superficie del acero, zona donde se ubica el acero con calamina al final de la exposición en el medio corrosivo para la mezcla de concreto con relación a/c 0.44.

El mayor nivel de corrosión, que implica un alto deterioro de la superficie del acero, es determinado para los valores de velocidad de corrosión superiores al límite definido por la línea de color rojo en la Figura 92, en esta zona se ubica el acero con superficie precorroída y el acero de superficie con calamina para la mezcla de relación a/c 0.60 a partir de los 127 días de exposición en el medio corrosivo.

¹⁴⁹ ANDRADE, Op. cit., p.22.

6. CONCLUSIONES

A partir del análisis realizado sobre los datos experimentales obtenidos para este estudio, se puede concluir que:

- ✍ La presente investigación define nuevos niveles de pendiente capacitiva a bajas frecuencias, que definen el grado de protección de la capa que se forma en la superficie del acero de refuerzo, dando como resultado un estado superficial específico del acero. Pendientes entre -1 y $-0.8\Omega/\text{Hz}$ definen el estado pasivo del acero de refuerzo, mientras pendientes menores que $-0.5\Omega/\text{Hz}$ muestran el alto grado de corrosión localizada de la superficie del acero. Finalmente valores de pendiente entre -0.8 y $-0.5\Omega/\text{Hz}$ implican la degradación gradual de la capa pasiva, generando el leve deterioro por corrosión de la superficie del acero.
- ✍ La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS, permite identificar el estado superficial de corrosión del acero de refuerzo, al obtener espectros de impedancia específicos para cada tipo de tratamiento superficial del acero de refuerzo: mayores valores de impedancia total para superficie sin calamina, menor valor de impedancia total para superficie precorroída y valores de impedancia total que oscilan entre los dos anteriores para superficie con calamina. La identificación del estado superficial de corrosión del acero es respaldada por la técnica de inspección visual y el estado de la superficie en que se encontraba el acero antes de ser embebido en el concreto.
- ✍ El acero de superficie sin calamina embebido en concreto, presenta el grado de deterioro más lento de los estudiados en laboratorio al estar expuesto en el medio corrosivo, situación que evidencia el alto grado de compatibilidad entre el acero y la capa pasiva formada en este medio alcalino, ubicándose como el tipo de superficie adecuada para ser utilizada en estructuras de concreto expuestas al ambiente marino, sin embargo no es viable económicamente, ya que la preparación de esta superficie representa costos elevados.
- ✍ La EIS, determina la evolución del comportamiento de corrosión del acero de superficie con calamina, desde su carácter pasivo hasta su corrosión activa, al obtener inicialmente espectros de impedancia semejantes a la superficie sin calamina y al final de la exposición en el medio corrosivo obtener espectros de impedancia semejantes a la superficie precorroída.

- ✍ A través de la evolución de los espectros de impedancia se determinó que la corrosión del acero de superficie con calamina, es causada por la pérdida de protección de la capa pasiva, debido a los óxidos formados en el proceso de almacenamiento sobre esta superficie antes de ser embebido en el concreto. Dichos óxidos reducen el grado de homogeneidad y espesor de la capa pasiva perdiendo su propiedad protectora, además de disminuir la adherencia entre la capa pasiva y la capa de calamina.
- ✍ El acero de superficie con calamina debe estar libre de productos de corrosión y residuos, al momento de ser utilizado como refuerzo en estructuras de concreto, así se evita su prematura corrosión.
- ✍ El análisis de los espectros de impedancia a través de la teoría del circuito eléctrico equivalente, permitió identificar cada parte del sistema experimental mediante los elementos que conforma el circuito, estas partes son:
 - Electrolito de poro
 - Pasta sólida de concreto
 - Capas de óxido que se forman sobre el acero: capa pasiva, capa protectora, capa de productos de corrosión junto con difusión de Warburg
 - Doble capa eléctrica
- ✍ Se determinaron dos tipos de circuito eléctrico equivalente, los cuales identifican al acero en su estado pasivo y al acero corroído.
- ✍ El error porcentual al simular los espectros de impedancia experimental a través de la teoría del circuito equivalente es de 0.9 a 2.25%, lo que ratifica la precisión de los dos modelos de circuito obtenidos.
- ✍ Al realizar el análisis a través de la teoría del circuito eléctrico equivalente de los espectros de impedancia, se identificó que los datos experimentales que conforman el espectro no determinan la doble capa eléctrica, esta queda determinada al simular los espectros experimentales mediante el circuito eléctrico equivalente.
- ✍ A partir de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se determinó el mayor grado de deterioro del acero de refuerzo, cuando este se encuentra embebido en la mezcla de concreto con relación agua-cemento 0.60, siendo menor su deterioro en la mezcla 0.44.
- ✍ El estudio termodinámico del acero de refuerzo embebido en concreto, ratifica el análisis obtenido a través de los espectros de impedancia al determinar el estado de corrosión probable del acero de superficie precorroída. El alto grado de protección contra la corrosión al que tiende el acero de superficie sin calamina, y el deterioro paulatino de la superficie con calamina, de acuerdo a los niveles establecidos por la norma ASTM C876-91 y ratificados por el Instituto Eduardo Torroja de la Ciencia de la Construcción IETcc.
- ✍ El presente estudio establece un método estadístico, cuando las medidas experimentales son inferiores a 10, denominado criterio de clasificación según razón ≤ 1.4

7. RECOMENDACIONES

- ✍ Respalda el análisis de los espectros de impedancia realizando pruebas de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), Análisis con Microsonda de Rayos X (XMA), y Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), con el fin de caracterizar los elementos que componen las capas internas formadas en el concreto y sobre el acero de refuerzo, para de esta forma respaldar la identificación de cada parte del sistema acero-concreto, realizada a través del circuito eléctrico equivalente.
- ✍ Respalda el análisis de los espectros de impedancia a través de otras técnicas, como pulsos galvánicos, ruido electroquímico y métodos de traspases, los cuales definen el perfil de penetración a través del concreto de iones corrosivos como el cloruro.
- ✍ Proyecta esta investigación netamente de laboratorio, a estructuras de concreto en funcionamiento, con el propósito de estimar el estado superficial del acero de refuerzo en estructuras de concreto nuevas y usadas, aplicando los análisis obtenidos en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

ALMEIDA M. Elisabete; FERREIRA, Mario G.S. Corrosao Atmosferica, Mapas de Portugal. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnología Industrial, INETI; Instituto Superior Técnico, IST, 1998

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, Capítulo Peruano. Corrosión en estructuras de concreto. En: Prevención de la corrosión del acero de refuerzo en el concreto armado [online]. Corporación Aceros Arequipa S.A. Arequipa, 2000 [cited 3 oct., 2001]. Disponible en <<http://www.aceroarequipa.com/ingc0201.asp>>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Low-Alloy Steel Deformed Bars for Concrete Reinforcement. ASTM, 1981. (ASTM A706-81)

_____ Standard Test Method for determination resistivity of soils using Winner method the four electrodes. ASTM, 1984. (ASTM G57-78 Reapproved 1984)

_____ Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM, 1987. (ASTM G5-87)

_____ Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. ASTM, 1988. (ASTM C114-88)

_____ Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in corrosion Testing. ASTM, 1989. (ASTM G3-89)

_____ Standard Method for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM, 1990. (ASTM G1-90)

_____ Standard Test Method for Aid-soluble Chloride in Mortar and Concrete. ASTM, 1990. (ASTM C1152-90)

_____ Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete. ASTM, 1991. (ASTM C876-91)

_____ Standard Test Method for Chloride ion in water. ASTM, 1991. (ASTM D512-91)

ANDRADE, C.; BLANCO, V.M.; COLLAZO, A.; KEDDAM, M. Cement Paste Hardening Process Studied by Impedance Spectroscopy. EIS 98 – Río de Janeiro, 1998

ANDRADE, C.; ARAGONCILLO, J.; IZQUIERDO, D.; RODRIGUEZ, J. A Validated Users Manual for assessing the residual service life of concrete structures. Manual de evaluación de estructuras afectadas por corrosión de la armadura. CONTECVET IN30902I. [online]. GEOTECNIA Y CIMENTOS S.A. E INSTITUTO EDUARDO TORROJA [cited jul., 2002]. Disponible en <www.ietcc.csic.es/public_elec/Formulario_Contecvet.html>

ASOCIACION COLOMBIANA DE INGENIERÍA ESTRUCTURAL, ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE INGENIERÍA SÍSMICA, SECCIONAL COLOMBIANA DEL AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Ensayos y Control de Calidad del Acero de Refuerzo. Santafé de Bogotá, 1994. p 4-1

ASOCIACIÓN COLOMBIANA DE PRODUCTORES DE CONCRETO. Tecnología y Propiedades, 2 ed. 1997

AVILA, Javier y GENESCA, Juan. La Ciencia para Todos. Más allá de la herrumbre [online]. México, dic. 1996 [cited 27 may., 2002]. Disponible en <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/SEC_7.htm>

BARRERA C., Lisbeth. Corrosión en concreto. En: III ENCUENTRO NACIONAL DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN (Bucaramanga: sep. 1995). Memorias del III Encuentro Nacional de Corrosión y Protección. Bucaramanga, 1995

BRADFORD, Samuel A. Corrosion Control. New York: Ed. Van Nostrand Reinhold, 1993

CARVAJAL, Ana Luisa. Quinta actualización NTC 1486 "Documentación. Presentación de tesis. Trabajos de grado y otros trabajos de investigación" [online]. Mensaje para: Helmer Arley SOTO RUEDA. 9 de mayo 2002 [cited 8 ene. 2004]. Disponible en <[yahoo://Asoto@icontec.or.co](mailto:Asoto@icontec.or.co)>

CASTRO BORGES, Pedro. El umbral de los cloruros para despasivar el acero de refuerzo. Criterios y resultados en el mundo. [online]. IMCYC [cited jul. 2003]. Disponible en <<http://www.imcyc.com/revista/2001/enero2001/umbral1.htm>>

CHEYNE A.; COX S.J.; HONTANGAS P. M.; OLIVER A. y TOMÁS J. M. Efectos del error de medida aleatorio en modelos de ecuaciones estructurales con y sin variables latentes. Loughborough University: Universidad de Valéncia, 1999. p. 20, 41-5d

CHRISTENSEN, B.J.; MASON T.O.; JENNINGS H.M.; BENTZ D.P. and GARBOCZI, E.J. Experimental and computer simulation results for the DC electrical conductivity of Portland cement paste. En: Advance cementitious systems: Mechanisms and properties. Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 245 (Pittsburg, 1992) p. 259-264

CORPORACION PARA LA INVESTIGACION DE LA CORROSION. Determinación de la concentración de cloruros en una muestra acuosa. Manual de Procedimientos UEN Química – CIC

CORVO, F.; BETANCOURT, N.; MENDOZA A., Influencia de la interacción entre los aniones cloruro y sulfato presentes en el aerosol marino sobre la corrosión atmosférica del

acero al carbono. Dpto. de Corrosión, Dirección de Química CNIC. Ciudad de la Habana, Cuba.

de GUTIERREZ, Ruby y TALERA R., M. Agresividad de los cloruros en función del tipo de cemento. En: IV CONGRESO NACIONAL DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN. (Artículo 47: Cartagena: 1997). Memorias del IV Congreso Nacional de Corrosión y Protección. p. 535-537

_____ ; DELUASTOS S.; GUTIERREZ C. and TALERO R. Chloride diffusion coefficient by a modified permeability test and its application in normal and blended cement mortars. Universidad del valle, 1996

DIAZ DE ARGANDOÑA GONZALEZ, Javier. Teoría de errores, Curso 1998/99. Departamento de Física Aplicada I. E.U.I.T.I y T. de Vitoria, Universidad del País Vasco. 1999

EDUCAR CULTURAL RECREATIVA. Gran Enciclopedia temática La Clave del Saber. Bogotá: Educar Cultural Recreativa Ltda., 1985

EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Application Note AC-1

Reference Electrode Potentials [online]. Dic. 2001. Disponible en <<http://www.corrosion-doctors.org/References/Potential.htm>>

EPELBOIN, Israel and KEDDAM, Michel. Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance. En: J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science. (Ag. 1970), p. 1052-1056. 5p.

FARÍAS, María del Carmen y PULIDO, Marco Antonio. La ciencia para todos. Más allá de la Herrumbre [online]. México, ag. 1997 [cited 27 may., 2002]. Disponible en <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/SEC_6.htm>

FERREIRA M.G.S; MONTEMOR M.F.; SALTA M.M. and SIMOES A.M.P. Chemical. Lisboa: Engineering Department, Instituto Superior Técnico

FLORES MERINO, Santiago. Métodos de detección de sales solubles en superficies de acero antes del pintado. Institute de Corrosión y protección Pontificia Universidad Católica del Perú. En: SEMINARIO-TALLER INTERNACIONAL PROYECTO CAZIM. (Sep. 30 – Oct. 5 1996, Cartagena). Memorias del Seminario-Taller Internacional Proyecto Cazim. Corporación para la Investigación de la Corrosión. Cartagena, 1996.

GAMRY INSTRUMENTS, Inc. (Tech Tip) Potentiostat Primer. 1997-99

_____ EIS Theory – Primer. [online]. 25 Aug. 2000 [cited 29 aug., 2000]. Disponible en <http://www.Gamry.com/G2/Pañotes/Referente/eistheory/Theory/EIS_Theory.htm>

GAONA, T.C.; ALMERAYA C.F.; MARTINEZ G.E.; BORUNDA, T.A. y MARTINEZ V.A. Metodologías de inspección, evaluación y diagnóstico de la corrosión en estructuras de

concreto [online]. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. IMCYC. Chihuahua [cited 7 jul., 2000]. Disponible en <<http://mail.imcyc.com/conc.../metodología%20de%20inspeccion%20mexico%20ponencia.htm>>

GIRÓN VARGAS, Humberto Alejandro. Ataque por cloruros en el concreto. En: DIPLOMADO DE OBRAS DE CONCRETO. Tesina del Diplomado de Obras en Concreto. Facultad de Arquitectura de la UNAM y el IMCYC

GLASS, G.K.; HASSANEIN, A.M. and BUENFELD, M.R. Obtaining impedance information on the steel-concrete interface. En: Corrosion Science. Vol.54, No.11 (Nov. 1998)

GONZALEZ FERNANDEZ, José A. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1984

GONZALES, J.A.; BENITO, M.; FELIU, S.; RODRIGUEZ, P. And ANDRADE, C. Suitability of assesment methods for identifying active and passive zones in reinforced concrete. En: Corrosion Engineering. Vol. 51. No. 2 (Feb. 1995) p. 145-152

GRABRIELLI, Claude. Use and Applications of Electrochemical Impedance techniques. Paris: Universite P et M Curie, 4 Place Jussieu. 1990

HAUSMANN, D.A. A probability Model of Steel Corrosion in Concrete. En: Materials Selection & Design. (Oct. 1998) 5p.

HERNANDEZ BALLESTEROS, Rodolfo y SUAREZ VERA, Sandra Jeaneth. Efecto del ión cloruro en el acero de refuerzo expuesto a soluciones simuladas de concreto. TESIS UIS, Escuela de Ing. Metalurgia y Ciencia de Materiales, 1999.

HIGUERA, Mónica Yasmín; **HERRERA, Carlos Alberto**; VASQUEZ, Custodio y PANQUEVA, Jorge H. Explicación del comportamiento electroquímico del acero de refuerzo embebido en concreto mediante la interpretación de los espectros de impedancia electroquímica. En: 7th CONGRESO IBEROAMERICANO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN; 4TH CONGRESO DE CORROSIÓN NACE REGIÓN LATINOAMERICANA. LATINCORR. (2000 Cartagena). Ponencia del 7th Congreso Iberoamericano De Corrosión Y Protección; 4th Congreso De Corrosión Nace Región Latinoamericana. Cartagena: Latincorr, Universidad de Antioquia, 2000.

HLADKY, K.; CALLOW L. M. and DAWSON J.L. Corrosion rates from impedance measurements: An introduction. En: Corrosion Journal. Vol 15. No. 1. 1980

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Tesis y otros Trabajos de Grado, Bogotá: ICONTEC., 1996. 132 p. NTC 1486. (Edición actualizada 2002)

_____, Requisitos generales para laminas de acero al carbono y de alta resistencia-baja aleación laminado en caliente y en frío. NTC 7

_____, Método para determinar la gravedad específica y la absorción de agregados gruesos. NTC 176

_____, Método para determinar la gravedad específica y la absorción de agregados finos. NTC 237

_____, Barras de acero al carbono trabajadas en frío para hormigón reforzado. NTC 245

_____, Barras y rollos corrugados de acero al carbono para hormón reforzado. NTC 248

_____, Elaboración y curado de especímenes de concreto para ensayos de laboratorio. NTC 1377

_____, Suelos. Ensayo para determinar el contenido de humedad. NTC 1495

_____, Barras y rollos corrugados de acero de baja aleación y/o termotratadas para refuerzo de concreto. NTC 2289

_____, Agua para la elaboración de concreto. NTC 3459

INTERCORR. Práctica 18: Electroquímica [online]. [cited jul., 2000]. Disponible en <www.intercorr.com/acom.pdf>

JAFAR, M.I.; DAWSON, J.L. and JOHN D.G. Electrochemical impedance and harmonic analysis measurements on steel in concrete. En: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM Publication Code Number 04-011880-27

JONES, Denny A. Principles and prevention of corrosion. Second Edition, Prentice Hall, 1996

KENDIG, Martin W.; SCULLY, Hohn R. and SILVERMAN, David C. Electrochemical Impedance; Analysis and Interpretation. En: ASTM Publication Code Number (PCN) 04-011880-27 (1993)

KRANC, S.C. and SAGUES, A.A. Calculation of extended counter electrode polarization effects on the electrochemical impedance response of steel in concrete. En: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM Publication Code Number 04-011880-27

MACDONALD, D.D. Some Advantages and Pitfalls of Electrochemical Impedance Spectroscopy. En: Corrosion Science. Vol.46. No. 3 (Mar. 1990)

MANSFELD, Florian. Corrosion Mechanisms Vol. 28. New York: Ed. Marcel Dekker, 1987

_____ Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. . En: Journal of applied electrochemistry. Vol. 25. (1995). 15 p.

MARAZZANI, Beat. Re: Potential of graphite electrodes in concrete. [online]. Zurich (Switzerland): SIKA AG, R&D Construction Chemicals & Mortars, 8 January 2002; 14:41:32 [cited 8 January 2002]. Message to: Carlos Alberto HERRERA CUADROS. Personal communication. Available from internet: marazzani.beat@ch.sika.com

MARTIN, A.R. y ZUAZNABAR, J. Corrosión atmosférica del acero en el hormigón. En: CENIC Ciencias Químicas, 1-2-3 (1992). p.59-60

MONTEMOR, M.F.; SIMOES, A.M.P. and FERREIRA, M.G.S. Analytical Characterization of the passive film formed on steel in solutions simulating the concrete interstitial electrolyte. En: Corrosion Science. Vol. 51, No 5 (May 1998); p.317-353

_____; _____; SALTA, M.M. and _____. The electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy. En: Progress in the understanding and prevention of corrosion. Published by the Institute of Materials for the Sociedad Española de Química Industrial on behalf of the European Federation of Corrosion. Vol 1(1993); p.642-651

_____. Chemical. Lisboa: Engineering Department, Instituto Superior Técnico

_____. The assessment of the electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy. En: Corrosion Science. Vol.35, No 5-8 (1993); p.1571-1578

MTC – DGCF. Manual de diseño de puentes. [online]. MTC-DGCF. [cited dic., 2003]. Disponible en <http://www.mtc.gob.pe/NormasPuentes2002/manual/titulo2-5.pdf>

NACE. Electrochemical techniques for corrosion. Symposium Sponsored by NACE technical Comité F3L. Ed. R. Baboian, 1978. p. 58-60

OLSON, Jhon I. Re: electrodo de grafito. [online]. (Electrochemical Devices, Inc. 4 Oct 2001; 11:10:57 [cited 4 Oct. 2001]. Message to: Carlos Alberto HERRERA CUADROS. Personal communication. Available from internet: john@edi-cp.com

_____ Re: graphite as reference electrode. [online]. (Electrochemical Devices, Inc. 9 Oct 2001; 12:55:00 [cited 9 Oct. 2001]. Message to: Carlos Alberto HERRERA CUADROS. Personal communication. Available from internet: john@edi-cp.com

OLTRA, R. and KEDDAM, M. Application of impedance technique to localized corrosion. (December 1986), France. p.1-18.

PECH-CANUL, M.A.; SAGÜES, A.A. and CASTRO, P. Influence of counter electrode positioning on solution resistance in impedance measurements of reinforced concrete. En: Corrosion engineering. Vol. 54, N°8. (August 1998); p. 663-667.

- PIRON, D.L. The Electrochemistry of Corrosion. Published by NACE International. Segunda Edición. 1994. p.107
- PORTUS GOVINDEN, Lincoyán. Introducción a la Estadística, 2 ed. Santafé de Bogotá D.C.: Editorial Mc Graw Hill, 1998. p. 1-14, 69-84, 89-99
- POSADA B., Beatriz. La degradación del concreto armado. En: Rev: EAFIT/Universidad de Antioquia: No.93 (ene. – mar. 1994), p. 83-98
- PROCAINSA, S.A. La corrosión y su protección [online]. Barcelona [cited 18 abr., 2000]. Disponible en <<http://www.procainsa.com/informes/informe-pc.html>>
- QUINTERO P., Francisco J. Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto. Piedecuesta: Empresa colombiana de petróleos. Instituto colombiano del petróleo, 1997
- ROSSA MATTOS, Oscar. Técnicas electroquímicas, Instituto Colombiano del Petróleo. Seminario, septiembre de 2001
- SAGÜESS, A. A. Critical issues in electrochemical corrosion measurement techniques for steel in concrete. En: Corrosion Science. The NACE annual conference and corrosion show. No.141 (March. 1991). p.1-21
- _____ Technical note: equivalent circuits representing the impedance of a corroding interface. En: Corrosion Science. Vol. 44. No. 8. (Aug. 1988). p.555-557
- SANCHEZ DE GUZMAN, Diego. Durabilidad y patología del concreto. Asocreto, 2002
- SCHILLER, C.A. Re: EIS. [online]. (14 Jan 2002; 06:27:31 [cited 14 Jan. 2002]). Message to: Carlos Alberto HERRERA CUADROS. Personal communication. Available from internet: zahner@aol.com
- _____; RITCHER, F.; GÜLZOW, E. and WAGNER, N. Validation and evaluation of electrochemical impedance spectra of systems with states that change with time. Zahner Elektrik, Siemens AG, Institute of technical thermodynamics
- SHANE, J.D; MASON, T.O.; JENNINGS, H.M.; GARBOCZI, D.P. and BENTZ D.P. Effect of the interfacial transition zone on the conductivity of Portland cement mortars. En: Journal of the American ceramic society. No. 83 (2000). p.1137-1144
- SIKA. Informaciones técnicas SIKA. Resistencia real de diseño de una mezcla de concreto. ISSN 0122-0599. DCT-SI-48-10-95
- _____Informaciones técnicas SIKA. Soluciones a la humedad en las construcciones habitacionales. ISSN 0122-0594. DCT-SI-53-06-97
- _____Electrochemical investigations of reinforced mortar simples.

SIMOES, Alda. Corrosión en concreto. En: IV CONGRESO NACIONAL DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN. (Cartagena: 1997). Conferencia del IV Congreso Nacional de Corrosión y Protección.

SMITH, Richard y STANLEY, Wolf. Guía para mediciones electrónicas y prácticas de laboratorio. México: Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., 1992, p.227-233

SNYDER, K.A., FERRARIS, C.; MARTYS N.S. and GARBOCZI, E.J. Using impedance spectroscopy to assess the viability of the rapid chloride test for determining concrete conductivity. En: Journal of research of the national institute of standards and technology. Vol. 105. No. 4 (July-August, 2000)

SPIEGEL, Murray R. Estadística, 2 ed. Madrid: Editorial Mc Graw Hill, 1997. Cap. 3

SRIVIDYA, Verma and SHABTHARAJV, Kumarappachar. Evaluation of diffusion coefficient of chloride in concrete. En: CONFERENCE PROGRAM. Abstracts. MMC2001-631 Friday, June 29. p.76

SUDO, S. and HARUYAMA, S. Electrochemical impedance of a busied large structure. En: Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation. ASTM Publication Code Number 04-011880-27

TAYLOR, S.R. and GILEADI, E. Physical interpretation of the Warburg impedance. En: Corrosion. Vol.51, No.9. (September 1995). p.664-671.

TECNOCONCRETO S.A. Normas Técnicas. Diseño de mezclas. Bogotá: Tecbo co.

TORRES ACOSTA, Andrés A. Durabilidad del concreto expuesto a ambiente marino. Parte I: Periodo de la iniciación de la corrosión (T1) [online]. Revista del Instituto Mexicano del Cemento y el concreto. Disponible en <www.imcyc.mx>

TROCONIS de RINCON, Oladis and ROMERO de CARRUYO, Aleida. The importance of diagnosing before repairing reinforced concrete structures. En: Materials selection & design. (Oct. 1998). p. 69-76

VALLANCE, Charles A. Concrete advice: underwater evaluation of rebar. En: Materials performance. (Apr. 1994)

VASQUEZ Q., Custodio; AGUIRRE, Luis O. y GARCIA, Jaime. Corrosión en armaduras de hormigón reforzado que contienen cloruros de calcio. Universidad Industrial de Santander, 1991

VERA, Enrique. Reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo. En: II SEMINARIO TALLER INTERNACIONAL, MÉTODOS DE CONTROL DE LA CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS E INHIBIDORES II (1997: Cartagena). Memorias del Seminario taller internacional, Métodos de control de la corrosión en la industria de recubrimientos e inhibidores. Cartagena, 1997

VIDEM, K. and MYRDAL R. Electrochemical behavior of steel in concrete and evaluation of the corrosion rate. En: Corrosion, Vol.53, No.9 (September 1997). p.734-742

VOGELSANG, Jörg. SEMINARIO: KRONACHER IMPEDANZTAGE. (2000: Kronach, Alemania). Memorias Seminario: Kronacher Impedanztage. Kronach, 2000

_____. Métodos de control de la corrosión en la industria: Recubrimientos e inhibidores. II seminario taller internacional, 1997

_____and MEYER G. Electrochemical properties of concrete admixtures. Sika Chemie GmbH.

WEYERS, Richard E. Corrosion service life concrete structures. Reinforced Concrete Structures. p. 105-119

WHEAT, Horovel G. Evaluation of epoxy-coated reinforcing steel. En: Corrosion Science.

WILSON WALTON. Protección Catódica. [online]. [cited 18 abr., 2002]. Disponible en <<http://www.wilsonwalton.es/wilsonwalton/protecci.htm>>

YEOMANS, S.R. Performance of black, galvanized, and epoxy-coated reinforcing steels in chloride-contaminated concrete. En: Corrosion engineering. Vol. 50, N°. 1. (January 1994); p. 72-80

ZAHNER ELECTRIK. Impedance Spectrum Analyzer. Universal Electrochemical Interface. Amos Andi. Zahner Mebtechnik

ANEXOS

Anexo A. Datos de potencial del acero de refuerzo medidos respecto al electrodo de grafito^{*}

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44									
PROBETA	POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO DE GRAFITO (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1s1	-517	-230	-215	-223	-157	-157	-161	-146	-144
1s2	-608	-124	-147	-278	-136	-135	-136	-139	-160
1s3	-82	-134	-189	-173	-134	-133	-134	-137	-123
1s4	-542	-221	-273	-173	-169				
1s5	-476	-244	-257	-151					
1s6	-528	-266	-265	-175	-156	-151	-152	-154	-221
1s7	-290	-434	-645	-699	-556	-558	-568	-571	-497
1s8	-184	-304	-449	-604	-660	-310	-342	-354	-383

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44									
PROBETA	POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO DE GRAFITO (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1c1	-325	-195	-281	-102					
1c2	-489	-201	-278	-283	-146	-123	-107	-101	-89
1c3	-382	-151	-276	-68	-149	-155	-322	-327	-74
1c4	-348	-158	-92	-46	-135				
1c5	-257	-135	-84	-58	-68	23	-37	-148	-321
1c6	-163	-377	-314	-347	-448	-406	-429	-668	-367
1c7	-172	-135	-125	-108	-93	-80	-238	-71	-338
1c8	-359	-97	-247	-51	-94	-79	-73	-69	-522

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.44									
PROBETA	POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO DE GRAFITO (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1p1	-538	-71	-259	123	104	85	66	103	-21
1p2	-104	-62	131	111	114	123	108	136	5
1p3	-77	-345	-307	-357	-372	-343	-319	-276	-360
1p4	-577	-121	186	222	208				
1p5	-598	-61	-289	-369					
1p6	-256	-157	-362	-381	-336	-323	-296	-120	-552
1p7	-620	-170	-312	-363	-608	-542	-490	-447	-550
1p8	-539	-368	-344	-345	-339	-294	-17	6	-256

^{*} Las celdas de color verde indican que esa probeta en ese monitoreo fue seleccionada para realizarle inspección visual.

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.60

PROBETA	POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO DE GRAFITO (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2s1	-107	-513	-726	-730	-498	-210	-213	-294	-509
2s2	-99	-389	-682	-157	-203	-348	-408	-404	-340
2s3	-116	-363	-689	-829	-374	-162	-180	-167	-251
2s4	-101	-145	-311	-628	-296	-324	-314	-303	-435
2s5	-109	-411	-531	-221					
2s6	-86	-288	-384	-261	-179				
2s7	-94	-352	-490	-211	-442	-467	-433	-491	-361
2s8	-91	-301	-217	-162	-176	-207	-190	-128	-86

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.60

PROBETA	POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO DE GRAFITO (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2c1	-122	-248	-215	-164	-134	-104	-84	-250	-443
2c2	-97	-204	54	-305					
2c3	-119	-85	0	-44	-70	-43	-27	-25	-89
2c4	-89	-359	-390	-387	-414				
2c5	-93	-465	-422	-496	-475	-484	-487	-520	-472
2c6	-103	-173	-229	-237	-165	-152	-158	-376	-428
2c7	-100	-182	-196	-191	-176	-3	-379	-139	-25
2c8	-227	-192	91	44	-16	-23	0	-11	-22

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.60

PROBETA	POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO DE GRAFITO (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2p1	-403	-335	-459	-482	-513	-531	-552	-556	-559
2p2	-582	-247	-345	-380	-150	-1	-2	-85	-475
2p3	-483	-290	-358	-395	-377	-233	-357	-409	-239
2p4	-246	-230	-319	-356					
2p5	-439	-269	-336	-370	-63	-31	-195	-398	-6
2p6	-184	-138	-321	-365	-395	-377	-515	-555	-41
2p7	-433	-51	-33	-112	148				
2p8	-203	-289	-287	44	59	-328	-74	46	2

Anexo B. Límite inferior y superior del potencial del acero de refuerzo referido al electrodo SCE*

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44									
PROBETA	LÍMITE INFERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1s1	-599	-312	-297	-305	-239	-239	-243	-228	-226
1s2	-690	-206	-229	-360	-218	-217	-218	-221	-242
1s3	-164	-216	-271	-255	-216	-215	-216	-219	-205
1s4	-624	-303	-355	-255	-251				
1s5	-558	-326	-339	-233					
1s6	-610	-348	-347	-257	-238	-233	-234	-236	-303
1s7	-372	-516	-727	-781	-638	-640	-650	-653	-579
1s8	-266	-386	-531	-686	-742	-392	-424	-436	-465

PROBETA	LÍMITE SUPERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
1s1	-619	-332	-317	-325	-259	-259	-263	-248	-246
1s2	-710	-226	-249	-380	-238	-237	-238	-241	-262
1s3	-184	-236	-291	-275	-236	-235	-236	-239	-225
1s4	-644	-323	-375	-275	-271				
1s5	-578	-346	-359	-253					
1s6	-630	-368	-367	-277	-258	-253	-254	-256	-323
1s7	-392	-536	-747	-801	-658	-660	-670	-673	-599
1s8	-286	-406	-551	-706	-762	-412	-444	-456	-485

* Las celdas de color verde indican que esa probeta en ese monitoreo fue seleccionada para realizarle inspección visual.

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44

PROBETA	LÍMITE INFERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
1c1	-407	-277	-363	-184						
1c2	-571	-283	-360	-365	-228	-205	-189	-183	-171	
1c3	-464	-233	-358	-150	-231	-237	-404	-409	-156	
1c4	-430	-240	-174	-128	-217					
1c5	-339	-217	-166	-140	-150	-59	-119	-230	-403	
1c6	-245	-459	-396	-429	-530	-488	-511	-750	-449	
1c7	-254	-217	-111	-190	-175	-162	-320	-153	-420	
1c8	-441	-179	-329	-133	-176	-161	-155	-151	-604	

PROBETA	LÍMITE SUPERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
1c1	-427	-297	-383	-204						
1c2	-591	-303	-380	-385	-248	-225	-209	-203	-191	
1c3	-484	-253	-378	-170	-251	-257	-424	-429	-176	
1c4	-450	-260	-194	-148	-237					
1c5	-359	-237	-186	-160	-170	-79	-139	-250	-423	
1c6	-265	-479	-416	-449	-550	-508	-531	-770	-469	
1c7	-274	-237	-131	-210	-195	-182	-340	-173	-440	
1c8	-461	-199	-349	-153	-196	-181	-175	-171	-624	

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.44

PROBETA	LÍMITE INFERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
1p1	-620	-153	-341	41	22	3	-16	21	-103	
1p2	-186	-144	49	29	32	41	26	54	-77	
1p3	-159	-427	-389	-439	-454	-425	-401	-358	-442	
1p4	-659	-203	104	140	126					
1p5	-680	-143	-371	-451						
1p6	-338	-239	-444	-463	-418	-405	-378	-202	-634	
1p7	-702	-252	-394	-445	-690	-624	-572	-529	-632	
1p8	-621	-450	-426	-427	-421	-376	-99	-76	-338	

PROBETA	LÍMITE SUPERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
1p1	-640	-173	-361	21	2	-17	-36	1	-123	
1p2	-206	-164	29	9	12	21	6	34	-97	
1p3	-179	-447	-409	-459	-474	-445	-421	-378	-462	
1p4	-679	-223	84	120	106					
1p5	-700	-163	-391	-471						
1p6	-358	-259	-464	-483	-438	-425	-398	-222	-654	
1p7	-722	-272	-414	-465	-710	-644	-592	-549	-652	
1p8	-641	-470	-446	-447	-441	-396	-119	-96	-358	

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.60									
PROBETA	LIMITE INFERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2s1	-189	-595	-808	-812	-580	-292	-295	-376	-591
2s2	-181	-471	-764	-239	-285	-430	-490	-486	-422
2s3	-198	-445	-771	-911	-456	-244	-262	-249	-333
2s4	-183	-227	-393	-710	-378	-406	-396	-385	-517
2s5	-191	-493	-613	-303					
2s6	-168	-370	-466	-343	-261				
2s7	-176	-434	-572	-293	-524	-549	-515	-573	-443
2s8	-173	-383	-299	-244	-258	-289	-272	-210	-168

PROBETA	LIMITE SUPERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2s1	-209	-615	-828	-832	-600	-312	-315	-396	-611
2s2	-201	-491	-784	-259	-305	-450	-510	-506	-442
2s3	-218	-465	-791	-931	-476	-264	-282	-269	-353
2s4	-203	-247	-413	-730	-398	-426	-416	-405	-537
2s5	-211	-513	-633	-323					
2s6	-188	-390	-486	-363	-281				
2s7	-196	-454	-592	-313	-544	-569	-535	-593	-463
2s8	-193	-403	-319	-264	-278	-309	-292	-230	-188

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.60									
PROBETA	LIMITE INFERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2c1	-204	-330	-297	-246	-216	-186	-166	-332	-525
2c2	-179	-286	-28	-387					
2c3	-201	-167	-82	-126	-152	-125	-109	-107	-171
2c4	-171	-441	-472	-469	-496				
2c5	-175	-547	-504	-578	-557	-566	-569	-602	-554
2c6	-185	-255	-311	-319	-247	-234	-240	-458	-510
2c7	-182	-264	-278	-273	-258	-85	-461	-221	-107
2c8	-309	-274	9	-38	-98	-105	-82	-93	-104

PROBETA	LIMITE SUPERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2c1	-224	-350	-317	-266	-236	-206	-186	-352	-545
2c2	-199	-306	-48	-407					
2c3	-221	-187	-102	-146	-172	-145	-129	-127	-191
2c4	-191	-461	-492	-489	-516				
2c5	-195	-567	-524	-598	-577	-586	-589	-622	-574
2c6	-205	-275	-331	-339	-267	-254	-260	-478	-530
2c7	-202	-284	-298	-293	-278	-105	-481	-241	-127
2c8	-329	-294	-11	-58	-118	-125	-102	-113	-124

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.60									
PROBETA	LIMITE INFERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2p1	-485	-417	-541	-564	-595	-613	-634	-638	-641
2p2	-664	-329	-427	-462	-232	-83	-84	-167	-557
2p3	-565	-372	-440	-477	-459	-315	-439	-491	-321
2p4	-328	-312	-401	-438					
2p5	-521	-351	-418	-452	-145	-113	-277	-480	-88
2p6	-266	-220	-403	-447	-477	-459	-597	-637	-123
2p7	-515	-133	-115	-194	66				
2p8	-285	-371	-369	-38	-23	-410	-156	-36	-80

PROBETA	LIMITE SUPERIOR DEL POTENCIAL POR MONITOREO Vs. ELECTRODO SCE (mV)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
2p1	-505	-437	-561	-584	-615	-633	-654	-658	-661
2p2	-684	-349	-447	-482	-252	-103	-104	-187	-577
2p3	-585	-392	-460	-497	-479	-335	-459	-511	-341
2p4	-348	-332	-421	-458					
2p5	-541	-371	-438	-472	-165	-133	-297	-500	-108
2p6	-286	-240	-423	-467	-497	-479	-617	-657	-143
2p7	-535	-153	-135	-214	46				
2p8	-305	-391	-389	-58	-43	-430	-176	-56	-100

Anexo C. Criterio de clasificación por rangos de clase para el potencial del acero de refuerzo

1. Ordenar los datos de potencial de menor a mayor

2. Calcular la razón ascendente entre cada uno de los ocho datos de potencial y el menor valor, mediante la siguiente relación (ver cuadro explicativo).

$$r_n = \frac{i_n}{i_{men}}; n = 1...8$$

Donde

r_n = razón n-esima entre potenciales

i_n = Valor de la n-esima medida de potencial

$i_{men} = i_1$ = Menor valor de potencial

3. Si $r_n > 1.4$, aplicar la misma relación, empleando como i_{men} el valor de potencial para el cual r cumple esta condición.

4. Calcular la razón descendente entre el mayor valor de potencial y los datos consecutivos mediante la siguiente relación:

$$r_n = \frac{i_{may.}}{i_n}; n = 8...1$$

Donde

r_n = razón n-esima entre potenciales

i_n = Valor de la n-esima medida de potencial

$i_{may} = i_8$ = Mayor valor de potencial

Potencial	R					
	ascendente			Descendente		
i_1	1.0					
i_2	1.1					
i_3	1.2					
i_4	1.3					
i_5	1.4					
i_6	1.6					
i_7	1.8					
i_8	2.0					

Potencial	R					
	ascendente			Descendente		
i_1	1.0					
i_2	1.1					
i_3	1.2					
i_4	1.3					
i_5	1.4					
i_6	1.6	1.0				
i_7	1.8	1.2				
i_8	2.0	1.4				

Potencial	R					
	ascendente			Descendente		
i_1	1.0			2.2	2.0	1.4
i_2	1.1			2.1	1.9	1.3
i_3	1.2			2.0	1.8	1.2
i_4	1.3			1.9	1.7	1.1
i_5	1.4			1.8	1.6	1.0
i_6	1.6	1.0		1.7	1.4	
i_7	1.8	1.2		1.6	1.0	
i_8	2.0	1.4	1.0	1.0		

5. Agrupar por rangos de clases de acuerdo a la condición $r \leq 1.4$ que coincida en orden ascendente y descendente. Cada rango de clases se identifica con un color

Potencial	R					
	ascendente			Descendente		
i_1	1.0			2.2	2.0	1.4
i_2	1.1			2.1	1.9	1.3
i_3	1.2			2.0	1.8	1.2
i_4	1.3			1.9	1.7	1.1
i_5	1.4			1.8	1.6	1.0
i_6	1.6	1.0		1.7	1.4	
i_7	1.8	1.2		1.6	1.0	
i_8	2.0	1.8	1.0	1.0		

6. La clase que contiene el mayor peso porcentual de los datos se selecciona como el rango de potencial que define el comportamiento termodinámico del acero de refuerzo

Potencial	R					
	ascendente			Descendente		
i_1	1.0			2.2	2.0	1.4
i_2	1.1			2.1	1.9	1.3
i_3	1.2			2.0	1.8	1.2
i_4	1.3			1.9	1.7	1.1
i_5	1.4			1.8	1.6	1.0
i_6	1.6	1.0		1.7	1.4	
i_7	1.8	1.2		1.6	1.0	
i_8	2.0	1.4	1.0	1.0		

7. Si un potencial clasifica en dos rangos de clases por cumplimiento de $r \leq 1.4$, entonces el potencial incierto se ubica en el rango donde su diferencia de potencial respecto a los datos anterior y posterior inmediatos, sea menor

ej. Si $i_4 - i_5 < i_5 - i_6$ entonces i_5 se ubica en el rango de clase perteneciente a i_4

Potencial	R					
	ascendente			Descendente		
i_1	1.0			2.2	2.0	1.3
i_2	1.1			2.1	1.9	1.2
i_3	1.2			2.0	1.8	1.1
i_4	1.2			1.9	1.7	1.0
i_5	1.4			1.8	1.4	
i_6	1.6	1.0		1.7	1.2	
i_7	1.8	1.2		1.6	1.0	
i_8	2.0	1.4	1.0	1.0		

Anexo D.

Rangos de clase de los valores de potencial que definen la tendencia termodinámica del acero de refuerzo

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44														
LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL (mV)		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	MONITOREO 0	criterio : razón entre datos $\leq 1,4$ orden datos ascendente					criterio : razón entre datos $\leq 1,4$ orden datos descendente					No.	%	POR CLASE
1s3	-164	1,0					4,2	2,3	1,0			1	12,5	-164
1s8	-266	1,6	1,0				2,6	1,4				2	25,0	-266
1s7	-372	2,3	1,4				1,9	1,0						
1s5	-558	3,4	2,1	1,0			1,2					5	62,5	-558
1s1	-599	3,7	2,3	1,1			1,2							
1s6	-610	3,7	2,3	1,1			1,1							
1s4	-624	3,8	2,3	1,1			1,1							
1s2	-690	4,2	2,6	1,2			1,0							

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44														
LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL (mV)		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	MONITOREO 0	criterio : razón entre datos $\leq 1,4$ orden datos ascendente					criterio : razón entre datos $\leq 1,4$ orden datos descendente					No.	%	POR CLASE
1s3	-184	1,0					3,9	2,1	1,0			1	12,5	-184
1s8	-286	1,6	1,0				2,5	1,4				2	25,0	-392
1s7	-392	2,1	1,4				1,8	1,0						
1s5	-578	3,1	2,0	1,0			1,2					5	62,5	-710
1s1	-619	3,4	2,2	1,1			1,1							
1s6	-630	3,4	2,2	1,1			1,1							
1s4	-644	3,5	2,3	1,1			1,1							
1s2	-710	3,9	2,5	1,2			1,0							

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 8	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
1s3	-205	1,0				2,8	1,5	1,0		3	50,0	-205
1s1	-226	1,1				2,6	1,3					
1s2	-242	1,2				2,4	1,3					
1s6	-303	1,5	1,0			1,9	1,0			1	16,7	-303
1s8	-465	2,3	1,5	1,0		1,2				2	33,3	-465
1s7	-579	2,8	1,9	1,2		1,0						
1s4												
1s5												

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 8	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
1s3	-225	1,0				2,7	1,4			3	50,0	-262
1s1	-246	1,1				2,4	1,3					
1s2	-262	1,2				2,3	1,2					
1s6	-323	1,4	1,0			1,9	1,0			1	16,7	-323
1s8	-485	2,2	1,5	1,0		1,2				2	33,3	-599
1s7	-599	2,7	1,9	1,2		1,0						
1s4												
1s5												

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
1c6	-245	1,0				2,3	1,4			3	37,5	-245
1c7	-254	1,0				2,2	1,3					
1c5	-339	1,4				1,7	1,0					
1c1	-407	1,7	1,0			1,4				5	62,5	-407
1c4	-430	1,8	1,1			1,3						
1c8	-441	1,8	1,1			1,3						
1c3	-464	1,9	1,1			1,2						
1c2	-571	2,3	1,4			1,0						

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
1c6	-265	1,0				2,2	1,3			3	37,5	-359
1c7	-274	1,0				2,2	1,2					
1c5	-359	1,4				1,6	1,0					
1c1	-427	1,6	1,0			1,4				5	62,5	-591
1c4	-450	1,7	1,1			1,3						
1c8	-461	1,7	1,1			1,3						
1c3	-484	1,8	1,1			1,2						
1c2	-591	2,2	1,4			1,0						

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.44

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 8	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE
1c3	-156	1,0					3,9	2,6	1,1			2	33,3	-156
1c2	-171	1,1					3,5	2,4	1,0			3	50,0	-403
1c5	-403	2,6	1,0			1,5	1,0							
1c7	-420	2,7	1,0			1,4								
1c6	-449	2,9	1,1			1,3					1	16,7	-604	
1c8	-604	3,9	1,5	1,0		1,0								
1c1														
1c4														

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 8	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE
1c3	-176	1,0					3,5	2,4	1,1			2	33,3	-191
1c2	-191	1,1					3,3	2,2	1,0			3	50,0	-469
1c5	-423	2,4	1,0			1,5	1,0							
1c7	-440	2,5	1,0			1,4								
1c6	-469	2,7	1,1			1,3					1	16,7	-624	
1c8	-624	3,5	1,5	1,0		1,0								
1c1														
1c4														

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.44

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE
1p3	-159	1,0					4,4	2,1	1,2			2	25,0	-159
1p2	-186	1,2					3,8	1,8	1,0			1	12,5	-338
1p6	-338	2,1	1,0			2,1	1,0							
1p1	-620	3,9	1,8	1,0		1,1								
1p8	-621	3,9	1,8	1,0		1,1					5	62,5	-620	
1p4	-659	4,1	1,9	1,1		1,1								
1p5	-680	4,3	2,0	1,1		1,0								
1p7	-702	4,4	2,1	1,1		1,0								

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE
1p3	-179	1,0					4,0	2,0	1,2			2	25,0	-206
1p2	-206	1,2					3,5	1,7	1,0			1	12,5	-358
1p6	-358	2,0	1,0			2,0	1,0							
1p1	-640	3,6	1,8	1,0		1,1								
1p8	-641	3,6	1,8	1,0		1,1					5	62,5	-722	
1p4	-679	3,8	1,9	1,1		1,1								
1p5	-700	3,9	2,0	1,1		1,0								
1p7	-722	4,0	2,0	1,1		1,0								

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.44

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 8	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
1p2	-77	1,0				8,2	4,4	1,3		2	33,3	-77
1p1	-103	1,3				6,2	3,3	1,0				
1p8	-338	4,4	1,0			1,9	1,0			2	33,3	-338
1p3	-442	5,7	1,3			1,4						
1p7	-632	8,2	1,9	1,0		1,0				2	33,3	-632
1p6	-634	8,2	1,9	1,0		1,0						
1p4												
1p5												

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 8	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
1p2	-97	1,0				6,7	3,7	1,3		2	33,3	-123
1p1	-123	1,3				5,3	2,9	1,0				
1p8	-358	3,7	1,0			1,8	1,0			2	33,3	-462
1p3	-462	4,8	1,3			1,4						
1p7	-652	6,7	1,8	1,0		1,0				2	33,3	-654
1p6	-654	6,7	1,8	1,0		1,0						
1p4												
1p5												

Sin Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.60

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V mínimo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
2s6	-168	1,0				1,2				8	100,0	-168
2sH	-173	1,0				1,1						
2s7	-176	1,0				1,1						
2s2	-181	1,1				1,1						
2s4	-183	1,1				1,1						
2s1	-189	1,1				1,0						
2s5	-191	1,1				1,0						
2s3	-198	1,2				1,0						

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase								Distribución de datos		V máximo (mV)
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente				criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente				No.	%	POR CLASE
2s6	-188	1,0				1,2				8	100,0	-218
2sH	-193	1,0				1,1						
2s7	-196	1,0				1,1						
2s2	-201	1,1				1,1						
2s4	-203	1,1				1,1						
2s1	-209	1,1				1,0						
2s5	-211	1,1				1,0						
2s3	-218	1,2				1,0						

Con Calamina. Mezcla de relación a/c = 0.60

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V mínimo (mV)	
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE	
2c4	-171	1,0					1,8	1,2					7	87,5	-171
2c5	-175	1,0					1,8	1,2							
2c2	-179	1,0					1,7	1,1							
2c7	-182	1,1					1,7	1,1							
2c6	-185	1,1					1,7	1,1							
2c3	-201	1,2					1,5	1,0							
2c1	-204	1,2					1,5	1,0							
2c8	-309	1,8	1,0				1,0					1	12,5	-309	

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V máximo (mV)	
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE	
2c4	-191	1,0					1,7	1,2					7	87,5	-224
2c5	-195	1,0					1,7	1,1							
2c2	-199	1,0					1,7	1,1							
2c7	-202	1,1					1,6	1,1							
2c6	-205	1,1					1,6	1,1							
2c3	-221	1,2					1,5	1,0							
2c1	-224	1,2					1,5	1,0							
2c8	-329	1,7	1,0				1,0					1	12,5	-329	

Precorroída. Mezcla de relación a/c = 0.60

LIMITE INFERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V mínimo (mV)	
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE	
2p6	-266	1,0					2,5	1,2					3	37,5	-266
2p8	-285	1,1					2,3	1,2							
2p4	-328	1,2					2,0	1,0							
2p1	-485	1,8	1,0				1,4						5	62,5	-485
2p7	-515	1,9	1,1				1,3								
2p5	-521	2,0	1,1				1,3								
2p3	-565	2,1	1,2				1,2								
2p2	-664	2,5	1,4				1,0								

LIMITE SUPERIOR DE POTENCIAL		Razón entre datos para definir rangos de clase										Distribución de datos		V máximo (mV)	
Probeta	(mV) MONITOREO 0	criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos ascendente					criterio : razón entre datos £ 1,4 orden datos descendente					No.	%	POR CLASE	
2p6	-286	1,0					2,4	1,2					3	37,5	-348
2p8	-305	1,1					2,2	1,1							
2p4	-348	1,2					2,0	1,0							
2p1	-505	1,8	1,0				1,4						5	62,5	-684
2p7	-535	1,9	1,1				1,3								
2p5	-541	1,9	1,1				1,3								
2p3	-585	2,0	1,2				1,2								
2p2	-684	2,4	1,4				1,0								