

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN EL REFUERZO DEL
CONCRETO EXPUESTO A UNA SOLUCIÓN PORO CON CLORUROS, POR
MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**NELSON EDUARDO PUENTES ARANGO
FREDY LEANDRO DELGADO GAMBOA**

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

2009

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN EL REFUERZO DEL
CONCRETO EXPUESTO A UNA SOLUCIÓN PORO CON CLORUROS, POR
MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**NELSON EDUARDO PUENTES ARANGO
FREDY LEANDRO DELGADO GAMBOA**

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

**Director:
Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Codirector:
M.Sc HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE METALÚRGIA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

DEDICATORIA

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

A mi abue, que es mi aliento y mi fortaleza interior.

A mis padres, por su apoyo y berraquera de sacar a sus hijos profesionales.

A mis hermanos, por su compañía y solidaridad.

A mi novia Ingrid Johana, con quien siempre pude contar en todo momento, por su cariño, por darme fuerza para seguir adelante.

Finalmente a todos las personas que de una u otra manera me apoyaron y colaboraron a conseguir esta meta de graduarme

NELSON EDUARDO PUENTES ARANGO

DEDICATORIA

A Dios por darme las capacidades y la fuerza para lograr este objetivo tan importante.

A mis padres Raúl y Myriam por todo su amor y apoyo en este proceso.

A mis hermanos, amigos, profesores y demás personas que me apoyaron y colaboraron para poder lograr este sueño.

FREDY LEANDRO DELGADO GAMBOA

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, de la Universidad Industrial de Santander.

Al Director del Proyecto Ingeniero Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, por su gran apoyo y confianza.

Al Codirector del Proyecto Ingeniero M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán por su colaboración.

Al Ingeniero M.Sc Custodio Vásquez Quintero por su conocimiento y enseñanza.

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión, especialmente a las estudiantes de Maestría Nerly Deyanira Montañez Supelano y Paola Juliana Reyes.

A todos muchas gracias por que con su apoyo fue posible la culminación en feliz termino de este trabajo de investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
1. OBJETIVOS.....	2
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	2
2. MARCO TEORICO.....	3
2.1 ASPECTOS GENERALES.....	3
2.1.1 La corrosión del acero en el hormigón:.....	3
2.2 EL AMBIENTE MARINO: LA CORROSIÓN DEL ACERO EN EL HORMIGÓN POR LA ACCIÓN DE LOS CLORUROS.....	12
2.2.1 Acción de los cloruros.....	12
2.2.2 Tipos de cloruros.....	14
2.2.3 Procedencia de los cloruros.....	16
2.2.4 Contenido crítico de cloruros.....	18
2.3 SINTOMATOLOGÍA.....	19
2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	21
2.4.1 Potencial de media pila. (ASTM C 876).....	21
2.4.2 Resistencia a polarización lineal (LPR).....	22
2.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).....	24
2.4.4 Polarización Potenciodinámica.....	29
2.4.5 Pulso Galvanostático.....	30
3. METODOLOGIA.....	31
3.1 REVISION BIBLIOGRAFICA.....	32
3.2 FABRICACION DE PROBETAS.....	32
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO.....	33
3.4 EQUIPOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	34
3.5 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE REALIZADO PARA LOS ENSAYOS.....	35

3.6 VARIABLES DEL SISTEMA	35
3.6.1 Diseño experimental estadístico	36
3.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL	36
4. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN	38
5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	39
5.1 Análisis electroquímicos.	39
5.1.1 Solución poro sin cloruros (Pasivación).	39
5.1.2 Solución poro con cloruros (Exposición a cloruros).	41
5.1.3 Análisis de la influencia de los cloruros en la curva anódica de la curva Potenciodinámica.....	45
5.1.4 Caracterización de óxidos y análisis de estabilidad de capa por DRX, microscopio cofocal y EIS.....	46
6. CONCLUSIONES	53
7. RECOMENDACIONES.....	54
8. BIBLIOGRAFIA.....	55
9. ANEXOS.....	61

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Corrosión de las armaduras en el hormigón. Modelo simplificado	3
Figura 2. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en hormigón.	4
Figura 3. Diagrama potencial-pH para el acero en solución acuosa.....	6
Figura 4. Tipos de corrosión de armaduras en el hormigón.....	10
Figura 5. Modelo simplificado del proceso de deterioro por corrosión de las Armaduras.	11
Figura 6. Corrosión por picaduras debido a los cloruros.....	12
Figura 7. Variación del contenido crítico en cloruros según la humedad ambiente	18
Figura 8. Curvas de polarización activa y pasiva para el acero de hormigón	22
Figura 9. Diagrama de Nyquist típico de un metal sin recubrimiento.	25
Figura 10. Gráfico de Nyquist de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) del acero en el hormigón	26
Figura 11. Gráfico de Bode característico de un metal sin recubrimiento	27
Figura 12. Circuito equivalente de un material sin recubrimiento.....	28
Figura 13. Diagrama de Polarización Anódica y Catódica para un ánodo pasivo..	29
Figura 14. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial.	31
Figura 15. Potencial de corrosión en solución poro sin cloruros.	40
Figura 16. Densidad de corriente en solución poro sin cloruros por LPR	41
Figura 17. Potencial de corrosión en solución poro con cloruros.....	41
Figura 18. Densidad de corriente en solución poro con cloruros por LPR.....	42
Figura 19. Potencial de corrosión en solución poro con y sin cloruros.	43
Figura 20. Densidad de corriente en solución poro sin y con cloruros por LPR.....	43

Figura 21 Densidad de corriente en solución poro con cloruros por Pulso Galvanostático.	43
Figura 22. Densidad de corriente en solución poro con cloruros	44
Figura 23. Densidad de corriente en solución poro con cloruros	44
Figura 24. Densidad de corriente en solución poro con cloruros	45
Figura 25. Curva Potenciodinámica en sistema solución poro-cloruros.....	46
Figura 26 .Diagrama de Bode experimental y simulación en estado activo.....	47
Figura 27. Diagrama de Nyquist experimental y simulación en estado activo.	47
Figura 28. Diagrama de Bode experimental y simulación en estado pasivo.....	48
Figura 29. Diagrama de Nyquist experimental y simulación en estado pasivo.	48
Figura 30 Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo.....	49
Figura 31. Difracción de rayos X de los productos de corrosión.....	50

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Interpretación de resultados norma ASTM C-876-91.....	22
Tabla 2. Criterio para determinar el riesgo de corrosión por medio de densidades de corriente.....	24
Tabla 3. Composición química del acero de refuerzo.....	33
Tabla 4. Prueba de dureza del acero al carbono.....	34
Tabla 5. Variables para el desarrollo del experimento.....	35
Tabla 6. Resultados de la cualificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión.....	49

LISTA DE FOTOGRAFIAS

	Pág.
Fotografía 1. Probeta de acero al carbono.	32
Fotografía 2. (a) potencióstato-galvanostato Gamry EG&G (b) pH-metro (c) balanza analítica (d) plancha de calentamiento	34
Fotografía 3. (a) Montaje de la celda – (b) Conexión del potencióstato.....	35
Fotografía 4. Blanco 0% Cl ⁻ 50X	49
Fotografía 5. Blanco 0% Cl ⁻ 200X.....	50
Fotografía 6. Productos de corrosión 2.5% Cl ⁻ 50X	64
Fotografía 7. Productos de corrosión 2.5% Cl ⁻ 200X.....	50
Fotografía 8. Área de picado 2.5% Cl ⁻ 560X	50
Fotografía 9. Reconstrucción 3D del picado 2.5% Cl ⁻ 560X	50
Fotografía 10. Productos de corrosión 3% Cl ⁻ 50X	65
Fotografía 11. Productos de corrosión 3% Cl ⁻ 200X.....	51
Fotografía 12. Área del picado 3% Cl ⁻ 560X	65
Fotografía 13. Reconstrucción 3D del picado 3% Cl ⁻ 560X	51
Fotografía 14. Productos de corrosión 3.5% Cl ⁻ 50X	65
Fotografía 15. Productos de corrosión 3.5% Cl ⁻ 200X.....	52
Fotografía 16. Área del picado 3.5% Cl ⁻ 560X	66
Fotografía 17. Reconstrucción 3D del picado 3.5% Cl ⁻ 560X	52

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Diagrama de Pulso Galvanostático a una varilla expuesta a una concentración de 0% en peso de NaCl.....	61
Anexo B. Diagrama de Pulso Galvanostático a una varilla expuesta a una concentración de 2% en peso de NaCl.....	61
Anexo C. Diagrama de Pulso Galvanostático a una varilla expuesta a una concentración de 3,5% en peso de NaCl	62
Anexo D. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en hormigón.	62
Anexo E. Diagrama de Pourbaix para el acero en solución acuosa.	63
ANEXO F. Interpretación de resultados del Potencial de corrosión, norma ASTM C-876-91	63

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN EL REFUERZO DEL CONCRETO EXPUESTO A UNA SOLUCIÓN PORO CON CLORUROS, POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*.

AUTORES:

**PUENTES ARANGO, Nelson Eduardo
DELGADO GAMBOA, Fredy Leandro****

PALABRAS CLAVES: Refuerzo del concreto, acero al carbono, solución poro de concreto, cloruros, LPR, EIS, Polarización potenciodinámica, Pulso galvanostático.

DESCRIPCIÓN:

El concreto reforzado con varillas de acero es uno de los materiales de construcción más ampliamente usados, sin embargo las estructuras que los emplean tienen el inconveniente de ser susceptibles a la corrosión. La corrosión del acero suele ser una de las principales causas de deterioro del concreto en estructuras de concreto reforzado expuestas al agua de mar; éste problema es muy serio y tiene grandes implicaciones económicas. [1]

La corrosión del acero en el concreto es un proceso electroquímico y se produce cuando existe una diferencia de potencial entre dos puntos de la armadura, formándose una pila electrolítica, en la que el ánodo y el cátodo se conectan a través del agua contenida en los poros de la pasta de cemento hidratada. [2]

Una de las causas más habituales que provoca la corrosión en las armaduras, es la penetración de los cloruros a través de la red de poros, cuando está situada en ambientes marinos o cuando en la mezcla se hayan incorporado dichos iones. Los iones cloruro son capaces de provocar corrosión localizada y por tanto producir el fallo prematuro e inesperado de la estructura

En este proyecto los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda de acrílico variando la concentración entre 0,5 y 3,5% en peso de NaCl de la solución poro de concreto, se trabajaron con 2 contraelectrodos de grafito, un electrodo de trabajo (Acero al carbono) y un electrodo de referencia de calomel saturado inmerso en una solución de KCl dentro de un tubo luggin.

Mediante el análisis de resultados, se observó la influencia directa de la concentración de cloruros en las velocidades de corrosión, así como la relación que presentada entre las diferentes técnicas electroquímicas, para la determinación de dicha velocidad.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. PhD. PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE RATE OF CORROSION OF REINFORCEMENT IN CONCRETE EXPOSED TO CHLORIDES WITH A PORE SOLUTION THROUGH TECHNICAL ELECTROCHEMISTRY*.

AUTHORS:

**PUNTES ARANGO, Nelson Eduardo
DELGADO GAMBOA, Fredy Leandro****

KEY WORDS: corrosion of the reinforcement of concrete, steel grade 250, concrete pore solution, chloride, corrosion potential, LPR, EIS, potentiodynamics polarization, Galvanostatic Pulse.

DESCRIPTION:

Concrete reinforced with steel rods is one of the building materials most widely used, however the structures that employ them have the drawback of being susceptible to corrosion. The corrosion of steel is often a major cause of deterioration of concrete in reinforced concrete structures exposed to seawater, this problem has serious and major economic implications. [1]

Corrosion of steel in concrete is an electrochemical process and occurs when a potential difference between two points in the armor, so as to form an electrolytic cell, where the anode and cathode are connected through water contained in the pores of the hydrated cement paste. [2]

One of the most habitual causes that you/he/she/it provoke the corrosion in the armors, is the penetration of the chlorides through the net of pores, when is located in marine atmospheres or when they in the mixture have incorporated chloride ions. The chloride ion is capable of provoking localized corrosion and therefore produce the premature and unexpected judgement of the structure

The tests were conducted in an acrylic cell of varying concentrations between 0.5 and 3.5 wt% NaCl of the concrete pore solution, it worked with two counterelectrode of graphite working electrode (carbon steel) and the calomel reference electrode immersed in a saturated KCl solution in a tube luggin.

An analysis of results showed the direct influence of the concentration of chlorides in the corrosion rate and the relationship between different electrochemical techniques to determine that rate.

* Project of grade

**

INTRODUCCIÓN

La mayoría del agua de mar presenta una composición química uniforme, caracterizada por la presencia de un 3,5% de sales solubles en peso. Las mayores concentraciones iónicas son las del Na^+ y del Cl^- , que son de 11.000 y 20.000 mg/litro, respectivamente. También hay cantidades significativas de Mg^{+2} y SO^{-2} , normalmente 1.400 y 2.700 mg/litro, respectivamente. El pH varía entre 7,5 y 8,4. [2]

La durabilidad de las estructuras de concreto reforzado estriba en la capacidad que tiene el material, tanto para evitar el ingreso de agentes agresivos como agua, oxígeno, dióxido de carbono, y cloruros, como para soportar ciertas concentraciones sin comprometer su integridad. En el caso de los cloruros, uno de los parámetros para evaluar dicha capacidad está dado por el valor del pH del agua del poro del concreto. A mayor pH se requiere, en el caso de la corrosión por cloruros, mayor concentración de cloruros para iniciar la corrosión del acero de refuerzo. [3]

Una de las causas más habituales que causa la corrosión del refuerzo, es la penetración de los cloruros a través de la red de poros, cuando está expuesta a ambientes marinos o cuando en la mezcla se hayan incorporado dichos iones. Los iones cloruro son capaces de provocar corrosión localizada y por tanto producir el fallo prematuro e inesperado de la estructura [4], debido a esto se estudiará la influencia del ion cloruro, con el cual se determinó su efecto sobre la corrosión en un acero al carbono.

Se utilizaron las técnicas de EIS, LPR, Polarización Potenciodinámica, Pulso Galvanostático y Potencial de corrosión para poder dar unas conclusiones del comportamiento del ion cloruro cuando esta presente en la superficie del refuerzo.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la velocidad de corrosión de una varilla de refuerzo empleado en el concreto expuesto a diferentes soluciones poro de concreto, por medio de técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Determinar la velocidad de corrosión de un acero al carbono en una solución poro de concreto por medio de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) y Pulso Galvanostático.

Determinar la estabilidad de la capa pasiva y del óxido formado por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Caracterizar por medio de DRX y microscopio cofocal los óxidos formados en la superficie de la varilla de refuerzo expuesta a diferentes concentraciones de cloruro, con el fin de determinar su influencia en el deterioro del refuerzo.

2. MARCO TEORICO

2.1 ASPECTOS GENERALES

2.1.1 La corrosión del acero en el hormigón:

La corrosión del acero en el hormigón es un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos que forman las pilas de corrosión se pueden generar de dos formas [2]:

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

Como consecuencia, uno de los dos metales (o algunas partes del metal si sólo hay uno) se convierte en anódico y el otro en catódico [5,2]. (Figura 1)

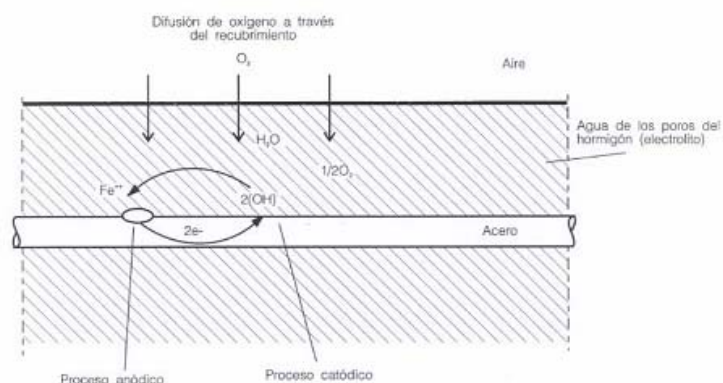


Figura 1. Corrosión de las armaduras en el hormigón. Modelo simplificado [6].

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

El diagrama de Pourbaix es un diagrama de equilibrio Potencial/pH, en el que el eje de abscisas representa los valores del pH de la solución, y el eje de ordenadas los valores del potencial del electrodo. Los dominios de estabilidad de las diferentes sustancias consideradas están limitados por líneas que representan condiciones de equilibrio para los siguientes tipos de reacción [7]: (Figura 2)

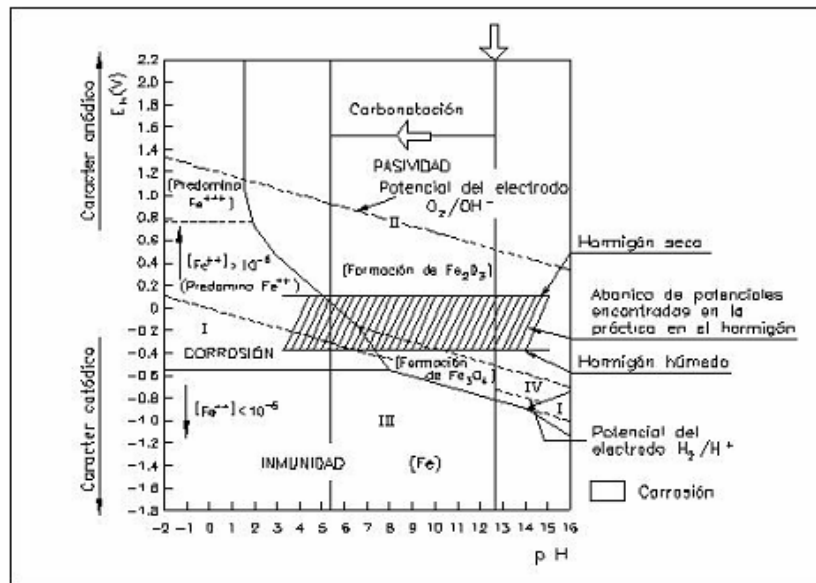


Figura 2. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en hormigón [5].

- Las líneas verticales representan reacciones químicas en las que intervienen iones H^+ u OH^- .
- Las líneas inclinadas representan reacciones electroquímicas en las que intervienen iones H^+ u OH^- .
- Las líneas horizontales suponen reacciones electroquímicas en las que no intervienen iones H^+ ni OH^- .

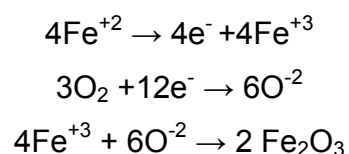
Por lo tanto, los diagramas de Pourbaix establecen para cada metal las condiciones de pH y de potencial en las que el metal se corroe, se pasiva o

permanece inmune. El estado definido como de “pasividad” supone que el metal se cubre de una capa de óxidos, transparente, imperceptible y que actúa de barrera impidiendo la posterior oxidación. El metal posee la apariencia de mantenerse inalterado. En cambio, el estado de inmunidad supone que el metal no se corroe al no darse las condiciones termodinámicas para ello. Es el estado en el que se sitúan los metales sometidos a protección catódica [8].

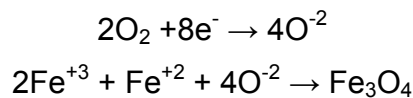
Para el caso del acero, la zonificación del diagrama de Pourbaix se describe a continuación [5].

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

En condiciones normales, el acero embebido en el hormigón se encuentra amparado por una doble protección: física (el espesor del recubrimiento de hormigón) y química (el pH alcalino del hormigón, con valores habituales de 12-14, que sitúa al acero en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix, en la que se forma en la superficie del acero una capa protectora de óxido Fe_2O_3 de espesor muy pequeño, del orden de 100.000 \AA , que impide toda corrosión ulterior) [9,5]. Las reacciones de formación de esta capa protectora de óxido son [10]:



Sin embargo, la capa pasiva está formada no sólo de Fe_2O_3 , sino que es una mezcla de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 entremezclados con hidratos del cemento, aunque el Fe_3O_4 no es un óxido pasivo, ya que su porosidad es muy elevada comparada con la del Fe_2O_3 . La formación del Fe_3O_4 es como sigue [10]:



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

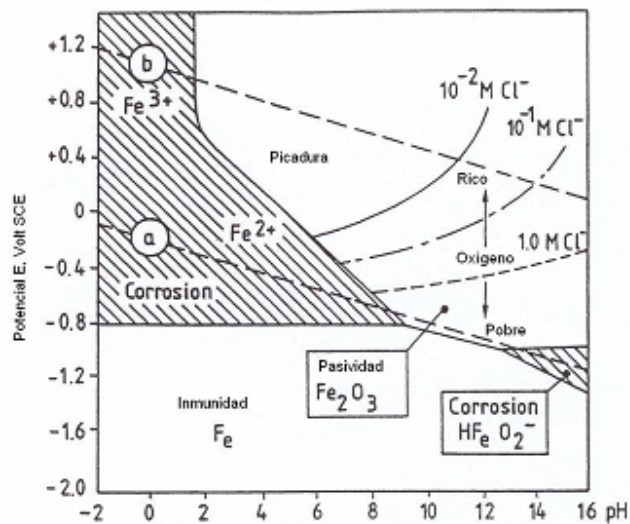


Figura 3. Diagrama potencial-pH para el acero en solución acuosa [10].

A pesar de la valiosa información que proporciona el diagrama de Pourbaix, en él no se considera la cinética de las posibles reacciones, por lo que no es posible predecir si una reacción concreta se producirá en una cuantía suficiente en la

práctica. Además, se supone que se conoce la composición de la solución acuosa alrededor de la superficie de corrosión, lo que es complicado en los casos reales de corrosión, donde se pueden desarrollar gradientes de concentración [7].

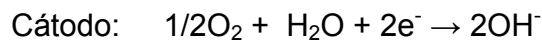
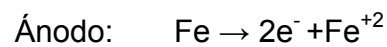
2.1.1.1.1 Solución poro de concreto

La sinergia del concreto con el acero de refuerzo se basa en que el concreto provee al refuerzo de una protección tanto química como física contra la corrosión. La protección química se debe a la alcalinidad del concreto, la cual produce una capa de óxido (del orden de un par de nanómetros) en la superficie del acero, impidiendo que éste continúe corroyéndose. A este fenómeno se le denomina pasividad, [11] ya que la capa de óxido evita la propagación de la corrosión del acero. Esta alcalinidad del concreto se debe, principalmente, al hidróxido de calcio Ca(OH)_2 que se forma durante la hidratación de los silicatos (C2S, C3S, C3A, C4AF) del cemento y a los álcalis (sodio y potasio) que pueden estar incorporados como sulfatos en el clinker[12]. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros en valores entre 12 y 14 es decir, en el extremo más alcalino de la escala de pH. El concreto también funciona como una capa física protectora contra los agentes ambientales (oxígeno, agua, cloruros, dióxido de carbono) que pudieran despasivar al acero e iniciar su corrosión.

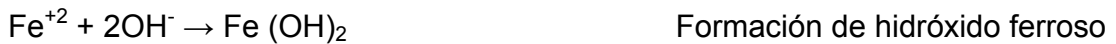
La solución poro de concreto es entonces empleada para simular el entorno químico presente en los poros del hormigón. Usando un dispositivo de extracción del agua del poro para obtener la solución de los especímenes de mortero, Diamond (Barneyback y Diamond 1981) demostró que el pH del cemento hidratado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

2.1.1.2 Proceso de la corrosión

En la corrosión del acero dentro del hormigón, el proceso anódico no puede producirse hasta que la capa protectora del acero se elimina en un ambiente ácido (por ejemplo, por carbonatación del hormigón) o se hace permeable por la acción de los iones Cl^- . El proceso catódico no se produce hasta que en la superficie del acero se dispone de una cantidad suficiente de oxígeno y agua. Las reacciones son [2,5]:



Inicialmente se produce hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico, de color negro, e hidróxido férrico, rojizo [5]. En ausencia de suficiente oxígeno, no se forma óxido expansivo ya que no se puede desarrollar la formación de hidróxido férrico. Las reacciones son [10]:



La transformación del hierro metálico en óxido $((\text{H}_2\text{O})_x \text{FeO})$ viene acompañada de un incremento de volumen que puede llegar a ser del 600% del tamaño original del metal, lo que se considera la principal causa de la expansión y fisuración del hormigón [2,5].

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

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

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

En la superficie del acero, las áreas que actúan como ánodo y como cátodo pueden estar muy próximas (micropilas de corrosión), a distancias medianas (macropilas de corrosión), e incluso a distancias relativamente grandes. En consecuencia, si el hormigón está suficientemente húmedo para garantizar la conexión electrolítica, la corrosión puede ocurrir incluso en áreas de la estructura donde sea difícil el acceso directo del oxígeno a la superficie de la armadura [16].

A la corrosión propia de las micropilas (debidas a un ataque por cloruros, por ejemplo), se puede sumar la acción de la macropila, incrementando la velocidad de corrosión. Aunque hace algún tiempo se pensaba que la acción de estas macropilas podía ser muy importante e incluso podían actuar a metros de distancia, ahora se ha constatado que esto no es posible, y que la corrosión se sustenta por la acción de las micropilas, a las que puede sumarse la acción de las macropilas en un radio limitado (algunos decímetros), en el que es fundamental identificar la existencia de un electrolito continuo entre el cátodo y el ánodo [17].

En pilares y columnas situadas en agua de mar, la parte de hormigón situada bajo el nivel del mar está saturada con agua, mientras que las zonas situadas en lo alto de la columna permanecen relativamente secas. Justo por encima de la zona de mareas, hay una acumulación de iones cloro, procedente de la evaporación del

agua de mar. La experiencia muestra un daño por corrosión severa y temprana en esta zona. Se ha comprobado que se desarrolla un esquema de corrosión por macropila, con una reacción catódica fundamentalmente en las áreas pasivas situadas por encima del agua y procesos anódicos en las zonas con acumulación de iones cloro [15,19].

2.1.1.3 Tipos de corrosión en las armaduras

La corrosión puede adoptar formas diversas, según la localización de las zonas anódicas y catódicas, y la posible existencia de tensiones mecánicas importantes [5,20]. (Figura 4)

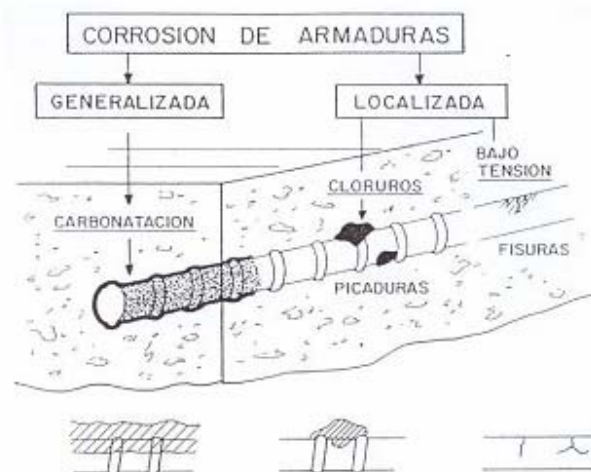


Figura 4. Tipos de corrosión de armaduras en el hormigón [8].

- Corrosión galvánica: debido a la heterogeneidad del hormigón y su microambiente, es habitual que los procesos anódico y catódico no se encuentren uniformemente distribuidos, sino que en algunos puntos es más fuerte el proceso catódico, y en otros el anódico [20]. En el caso específico de concentración en un número reducido de puntos, con una reducida relación entre las zonas anódicas y las catódicas, el ataque en las anódicas se intensifica fuertemente dando lugar a la corrosión por picaduras [5]. La situación más agresiva es la presencia de la corrosión por picaduras cloruros.

Los iones sulfuro y sulfato son también despasivantes, pero menos frecuentes y peligrosos que los cloruros [8].

2.1.1.4 Causas de desprotección del refuerzo

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

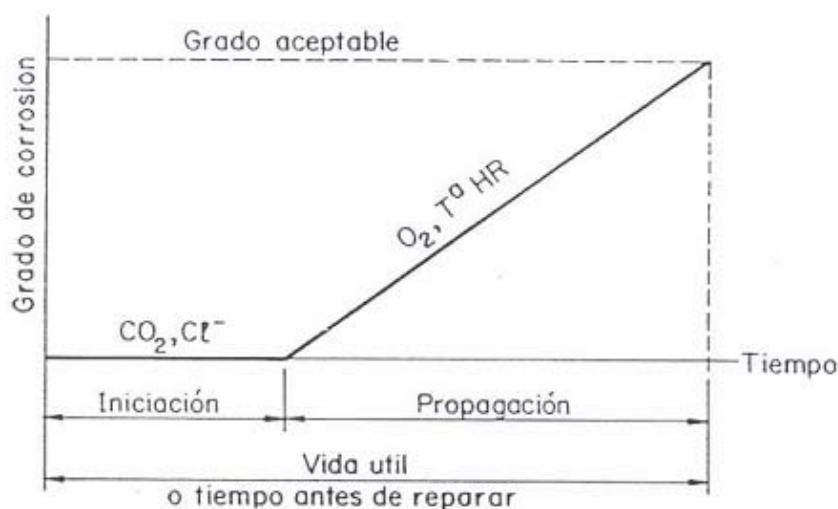


Figura 5. Modelo simplificado del proceso de deterioro por corrosión de las Armaduras [8].

La protección del acero se puede perder por el siguiente factor [5]:

Por destrucción de la capa de pasivación, efecto que causan los halogenuros (y, entre ellos, los cloruros) [5]. Para que se produzca el proceso anódico es necesario que se destruya la capa pasiva; sin embargo, el proceso catódico puede ocurrir incluso si la capa pasiva está intacta. En el caso de corrosión por cloruros,

se produce la corrosión por picaduras, debido a que la pasivación se pierde solamente en pequeñas áreas de la superficie, produciéndose una reducción local importante de la sección de la armadura.

Además, los iones cloruro actúan como un catalizador dentro de la picadura y aceleran la corrosión del hierro en la picadura anódicamente activa [16], ver figura 6.

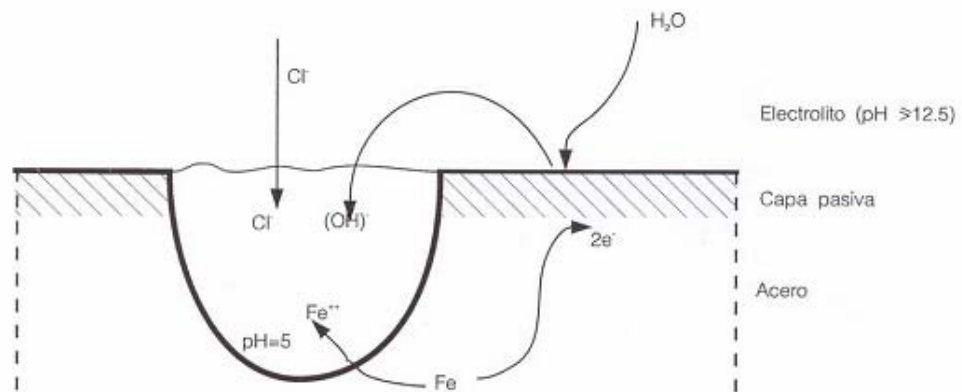


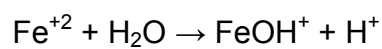
Figura 6. Corrosión por picaduras debido a los cloruros [16].

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

2.2.1 Acción de los cloruros

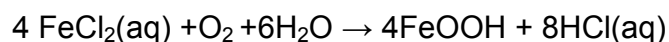
Los cloruros de la solución de los poros del hormigón pueden provocar roturas localizadas en puntos debilitados de la capa protectora del acero. El ión Cl⁻ penetra en la película de óxido, a través de los poros u otros defectos, con mayor facilidad que otros iones, como por ejemplo el SO₄⁻², o puede dispersar en forma coloidal la película de óxido e incrementar su permeabilidad. Se forman así diminutos ánodos de metal activo rodeados por grandes áreas catódicas de metal pasivo [21].

Así pues, el ataque por cloruros comienza con la picadura en los puntos débiles de la interfase acero-hormigón. Un punto débil se puede generar debido a una caída local del pH, a un hueco de aire por mala compactación, a una fisura del hormigón o a un defecto de la superficie del acero. La formación de ánodos locales en los puntos débiles crea diferencias de potencial que atraen cloruros. Al eliminar oxígeno en el comienzo de la picadura, la superficie de acero situada bajo los productos sólidos de la corrosión se acidifica, según la siguiente ecuación [10]:



Los iones cloruro forman complejos solubles con los iones hierro, lo que favorece la disolución del óxido de hierro. La formación de complejos de cloro podría consumir los iones de hierro libres presentes en la solución, y cambiar el equilibrio de las ecuaciones de formación de la capa pasiva, causando la disolución del óxido de hierro. La presencia de iones cloruro además aumenta la solubilidad de la capa pasiva, lo que acelera su disolución [10].

El efecto catalítico de los cloruros es mayor en el hormigón con presencia de oxígeno, debido a la descomposición de los complejos de cloro al difundirse de la picadura de corrosión pobre en oxígeno al hormigón rico en oxígeno. Los complejos de cloro no son estables en presencia de oxígeno, según se describe en la siguiente ecuación [10]:



Se han detectado valores del pH de 1,0 en las picaduras; a semejante pH, la disolución ácida del acero puede ser mucho más rápida que la corrosión electroquímica [10,20]. Esta característica es lo que diferencia la corrosión localizada de la galvánica: la corrosión se acelera en la picadura o en la hendidura al producirse ésta. Incluso en algunos casos, el nivel de cloruros no es lo

suficientemente elevado como para causar la corrosión por picaduras de la armadura, pero sí como para iniciar la corrosión por hendidura en la interfase entre la barra y hormigón; el mecanismo de corrosión se debe a la disolución, la acidificación local por la hidrólisis de los iones hierro y los procesos de acumulación de cloruros [20].

Los iones hidroxilo actúan en contra de este proceso reparando la capa dañada, pero la rotura de la capa es irreversible para una determinada relación cloruro/hidroxilo crítica, y entonces se produce la corrosión por picadura. La corrosión en las picaduras (ánodos) se produce electrolíticamente por reacciones catódicas en el área adyacente de acero sin corroer (cátodo). Como normalmente el área catódica es mayor que la anódica, la corrosión en las picaduras es intensa [9].

2.2.2 Tipos de cloruros

Los cloruros pueden estar en el hormigón [9,7]:

- Combinados: unidos química o físicamente a los minerales del cemento o a los productos de hidratación (por ejemplo, sal de Friedel: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Se considera que los cementos con un bajo contenido en aluminato tricálcico tienen menor capacidad para fijar cloruros [9].
- Libres: en la solución de los poros del hormigón.

Algunos autores señalan que el 40-50% de los cloruros totales está combinado [20]. Según otros estudios experimentales ^[22], los cloruros libres suponen entre un 67% y un 90% de los cloruros totales, en función del tipo de cemento empleado (cemento de aluminato cálcico y cemento con escorias de tipo B, respectivamente).

Fishcher considera que la relación de equilibrio entre cloruros libres y combinados es una isoterma de adsorción lineal. Esta relación se ve afectada por el tipo de cemento, el grado de hidratación, la cantidad de solución de los poros y los demás iones que haya en la solución de los poros. Cuanto mayor sea el contenido en aluminato tricálcico, más iones cloro son fijados. Cuanto mayor es la concentración de hidróxido, menos cloruros se encuentran en la solución de los poros. La cantidad de cloruros combinados disminuye al aumentar la temperatura. También afecta a la capacidad de fijar cloruros del hormigón la temperatura de curado, la duración del curado y la alcalinidad inicial. Para el mismo contenido de sulfatos, las pastas de cemento que contienen sulfato de calcio tienen una mayor capacidad de fijar cloruros que las que contienen sulfato de sodio (debido a que tienen un efecto diferente sobre la concentración de iones OH⁻ en la solución; el sulfato de sodio aumenta la alcalinidad de la solución, mientras que el de calcio la disminuye; por lo tanto, el sulfato de sodio no afecta a la relación Cl⁻/OH⁻, mientras que el de calcio la aumenta significativamente) [20]. Los cloruros fijados en el hormigón aumentan al incrementar el contenido de cemento y la relación agua/cemento [23]

En cuanto a la influencia del empleo de adiciones sobre la capacidad de fijación de cloruros del hormigón, se ha comprobado experimentalmente que [23]:

- El contenido de cloruros fijados junto a la superficie del hormigón no se ve afectado por la incorporación de cenizas o escorias. A mayores profundidades, el empleo de cenizas o escorias sustituyendo al cemento supone una reducción del contenido de cloruros fijados.
- La sustitución de cemento por humo de sílice supone una fuerte reducción de la capacidad de fijación de cloruros.
- Para bajas concentraciones de cloruros totales (menor que 0,4%) procedentes del exterior del hormigón, la concentración de cloruros en el fluido de los poros es despreciable y, por lo tanto, no supone un riesgo para la corrosión de las

armaduras. Para concentraciones superiores de cloruros, existe una relación lineal entre los cloruros totales y los libres, tanto para hormigones normales como para los que contienen cenizas o escorias (relación 1:1).

Sólo resultan peligrosos los cloruros que quedan disueltos en la fase acuosa de los poros. De todas formas, las normativas se refieren al límite de cloruros “totales”, porque los cloruros combinados pueden volver a la disolución por efecto de procesos como la carbonatación [8], ya que si se eliminan algunos cloruros libres, la solución de los poros del hormigón tenderá a reponerlos a partir de los cloruros combinados, para mantener el equilibrio [9].

2.2.3 Procedencia de los cloruros

Entre las fuentes de cloruros en el hormigón fresco se encuentran los aditivos, algunos áridos y el cemento [9]. En la Instrucción EHE[24], se limita el contenido de iones cloruro para cada uno de los materiales componentes (en el agua, 1 g/l para hormigón pretensado y 3 g/l para hormigón armado; en los áridos, 0,03% del peso total de la muestra de árido para hormigón pretensado y 0,05% para hormigón armado), y además el contenido total de cloruros en el hormigón (0,2% del peso del cemento para el hormigón pretensado y 0,4% para el hormigón armado).

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

Cuando los cloruros están presentes en la fabricación del hormigón, algunos se combinarán químicamente con la pasta de cemento, sobre todo con los

aluminatos. Estos cloruros presentes en la mezcla inicial tienden a distribuirse uniformemente, por lo que no se crean pilas de concentración. Por el contrario, cuando los cloruros penetran desde el exterior, no se presentan contenidos uniformes de cloruros alrededor de las armaduras, debido a diferencias en la concentración de cloruros en la superficie del hormigón, diferencias locales de permeabilidad y variaciones en el espesor de recubrimiento, incluyendo la distancia entre la parrilla superior e inferior de la armadura. Todos estos factores promueven diferencias en los contenidos de oxígeno, humedad y cloruros en el entorno de las barras de la armadura. Por lo tanto, cuando los cloruros penetran desde el exterior, parte de la armadura está en contacto con un hormigón contaminado por cloruros y otra parte lo está con un hormigón sin cloruros. Esta diferencia en la concentración de cloruros dentro del hormigón crea pilas macroscópicas de corrosión [15].

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

En este sentido, algunos autores [25] indican que los cloruros combinados con los productos de la hidratación del cemento se liberan rápidamente en cuanto el pH de la disolución de los poros del hormigón baja de 12,5. En el trabajo experimental realizado por los autores, menos del 2% de los cloruros solubles en ácido permanecieron combinados al caer el pH hasta 11,5. Por lo tanto, en teoría los cloruros combinados supondrían un riesgo de corrosión muy similar al de los cloruros libres. La consecuencia práctica es que, mientras que la fijación de los cloruros retarda la penetración de cloruros, también sirve para aumentar el

contenido de cloruros, lo que puede suponer un incremento del riesgo de corrosión en determinadas condiciones.

2.2.4 Contenido crítico de cloruros.

El contenido crítico de cloruros es la cantidad de cloruros que provoca la corrosión activa del acero. Hasta ahora no se ha encontrado un valor único de este contenido crítico, debido a que varía en función de las características del hormigón (pH de la solución de los poros, contenido de humedad, temperatura, tipo de catión que acompaña al cloruro, contenido de C3A y finura del cemento, adiciones, etc.) y del acero (composición, impurezas, desigualdades de la superficie, envejecimiento), ver figura 7 [26].

Todos estos parámetros influyen en la naturaleza de la capa pasiva, lo que determina el potencial eléctrico que presenta la armadura. Además, la naturaleza de la capa pasiva evoluciona con el tiempo, y por lo tanto también lo hace el potencial. Pourbaix confirmó que el acero situado en soluciones alcalinas que contengan iones cloruros puede sufrir corrosión localizada, por lo que para un pH y una concentración de cloruros determinada, se puede detectar un potencial (llamado potencial de picadura), por encima del cual el acero se corroe [27].

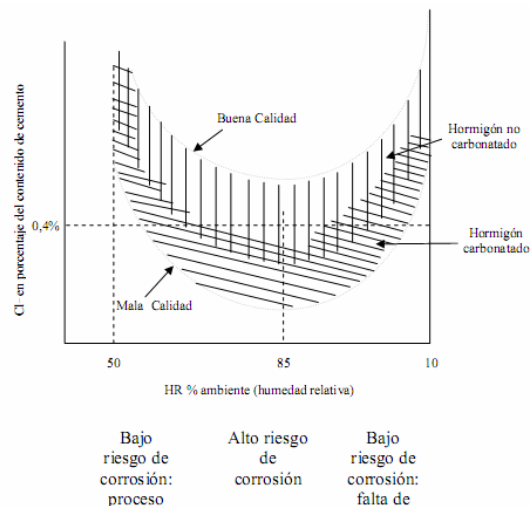


Figura 7. Variación del contenido crítico en cloruros según la humedad ambiente [16].

2.3 SINTOMATOLOGÍA

En el proceso de la corrosión, inicialmente se produce hidróxido ferroso de color verdoso y, con mayor grado de oxidación, óxido ferroso-férrico de color negro, e hidróxido férrico, rojizo [5].

En los casos de suficiente disponibilidad de oxígeno, el deterioro del hormigón debido a la corrosión de las armaduras se manifiesta en forma de expansión, fisuración y pérdida del recubrimiento. Además el elemento de hormigón armado puede sufrir un daño estructural debido a la pérdida de adherencia entre el hormigón y el acero, y a la pérdida de sección de la barra [8,2].

La armadura, al oxidarse, aumenta de volumen hasta más de seis veces, en función de la disponibilidad de oxígeno. Esto provoca fuerzas expansivas que pueden causar fisuración y desprendimiento en el hormigón, lo que puede llevar a roturas frágiles si las fisuras longitudinales a lo largo de las armaduras se producen en la zona de anclaje de las mismas [8,6].

La corrosión causa además la reducción de la sección transversal de la armadura. La capacidad mecánica del acero decrece siguiendo aproximadamente una relación lineal con la reducción de sección, mientras que las propiedades de elongación y resistencia a fatiga pueden reducirse sustancialmente incluso con pequeñas disminuciones de la sección transversal [6].

En la corrosión que se desarrolla en ambientes con baja disponibilidad de oxígeno (corrosión verde o negra), el volumen de los productos de corrosión puede ser solamente dos veces mayor que el volumen del acero. Tal proceso de corrosión se desarrolla a baja velocidad y, en circunstancias especiales, los productos de la corrosión pueden difundirse dentro de los huecos y poros del hormigón sin causar fisuración y desprendimiento. En estos casos singulares la corrosión de la

armadura puede dar lugar a un fallo inesperado sin una manifestación exterior previa [6]. Si hay circulación de agua, pueden aparecer en superficie las manchas de óxido en donde emerge la humedad, por lo que incluso a veces no coinciden con la situación de las armaduras [8].

En cuanto al comportamiento estructural del elemento, la corrosión de las armaduras en las estructuras de hormigón produce dos efectos [35]:

- La sección de armadura disminuye. El efecto sobre la resistencia es fácil de tener en cuenta: en principio se pueden emplear los mismos modelos que para estructuras de hormigón no dañadas, utilizando un área reducida de armadura.
- Los productos de la corrosión ocupan un volumen mayor que el del acero del que se han formado. Esto conduce a unas tensiones expansivas actuando en el hormigón, que pueden provocar la rotura del recubrimiento. Este último efecto influye sobre la estructura de muchas maneras. Además se ve afectada la interacción (la adherencia) entre la armadura y el hormigón. Debido al efecto sobre la adherencia, aumentan las deformaciones, y si la corrosión se produce en determinadas partes de la estructura, como en apoyos y juntas, se ve influenciada su resistencia.

En cuanto al efecto sobre la adherencia, algunos autores[36] señalan que, para armaduras deformadas confinadas, un nivel de corrosión medio (alrededor del 4%) no afecta a la adherencia; sin embargo, se produce una pérdida sustancial de adherencia cuando la corrosión aumenta hasta un nivel del 6% aproximadamente. Además, para armaduras corroídas con un nivel de corrosión de alrededor del 4-6%, la adherencia en barras no confinadas está entre un 30 y un 65% menor que en barras confinadas con el mismo nivel de corrosión, por lo que se concluye que el confinamiento proporciona un medio eficaz para contrarrestar la pérdida de adherencia de barras de acero con un nivel de corrosión medio (4-6%).

2.4 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.4.1 Potencial de media pila. (ASTM C 876) [37]

Este método se refiere a la estimación del potencial eléctrico de media pila del acero de armar sin revestir tanto en hormigón de campo como en laboratorio, con el propósito de determinar la actividad corrosiva del acero de la armadura. Los resultados obtenidos al emplear este método no deben ser considerados como un medio de estimación de las propiedades estructurales del acero o del elemento de hormigón armado [9,28].

El método del potencial de media pila se emplea para detectar la carga negativa y así proporcionar una indicación de la actividad corrosiva. Si la barra se corroe, los electrones tenderán a fluir desde la barra a la media pila. En la media pila, los electrones se consumirán en una reacción de reducción, transformando los iones cobre de la solución de sulfato de cobre en átomos de cobre depositados en la varilla [29].

No es posible determinar el valor absoluto del potencial y, por lo tanto, es necesario medir la diferencia de potencial entre la superficie del acero y un electrodo de referencia, que puede ser un electrodo estándar de hidrógeno (SHE), un electrodo de calomelanos (SCE; + 0,241 V SHE), un electrodo de cobre/sulfato de cobre (CSE; + 0,318 V SHE) o un electrodo de plata/cloruro de plata (SSCE; + 0,199 V SHE). El valor del potencial en un sistema que se está corroyendo se conoce como potencial de corrosión, potencial de circuito abierto o potencial libre [15,30].

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

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

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

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

2.4.2 Resistencia a polarización lineal (LPR).

El potencial del acero por sí sólo no da una indicación definitiva sobre el estado de corrosión. Por ejemplo, una armadura pasivada con curvas de polarización de pendiente grande pero muy pequeña corriente de corrosión, puede presentar un potencial semejante al de una armadura activa con una velocidad de corrosión elevada, ver figura 8. Así, los estudios del comportamiento de la polarización de la armadura dan una información más real sobre el estado de corrosión. Una corriente pequeña inducida en una armadura pasiva supondrá una polarización relativamente alta, debido al cambio del potencial del acero, en comparación con la misma corriente al ser inducida en una armadura activa.

Este principio es la base de los estudios de velocidad de corrosión por medio de la resistencia a polarización y por corriente galvánica [10].

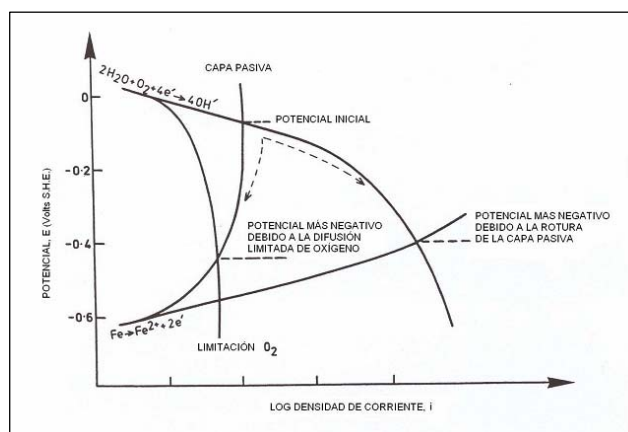


Figura 8. Curvas de polarización activa y pasiva para el acero de hormigón [10].

La resistencia de polarización “Rp” del acero se mide aplicándole un pequeño incremento de potencial “ΔE” (normalmente de 10 a 20 mv) y midiendo el consiguiente flujo de corriente “ΔI”. La resistencia de polarización es igual a la relación entre el incremento de potencial y el flujo de corriente resultante. Una corriente de corrosión “I” puede entonces ser calculada empleando la ecuación de Stern Geary [9,28,31].

$$I_{corr} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,3 * R_p * (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{R_p} = \frac{B * \Delta I}{\Delta E} \quad (1)$$

Donde βa es la pendiente anódica de Tafel; βc es la pendiente catódica de Tafel; B es una constante relacionada con las características electroquímicas del acero en el hormigón. Se suele tomar un valor de 26 mv, aunque si se considera que el acero está pasivo, se usa el valor de 52 mv [9,28]. La estimación de B podría introducir un error teórico en el cálculo de la velocidad de corrosión. En algunos casos, B puede variar entre 25 y 52 mv. Pero, por ejemplo, si el acero está pasivo, B sería infinito; pero si el recubrimiento de hormigón está saturado con agua, B también es infinito, dado que el proceso catódico está controlado por la difusión de oxígeno a través del recubrimiento saturado de agua [20].

Densidades de corrosión superiores a 0,2 μA/cm2 normalmente indican corrosión activa. Para valores superiores, la clasificación es arbitraria. Rodríguez et al proponen la siguiente tabla 2 [9,28]:

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

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

2.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Consiste en la aplicación al electrodo de trabajo, que se mantiene a su potencial de corrosión mediante un potenciómetro, de un voltaje sinusoidal de pequeña amplitud (con incremento de pocos milivoltios, ΔE) a lo largo de un amplio rango de frecuencias. La corriente de respuesta a cada frecuencia es otra señal sinusoidal con una amplitud diferente (ΔI) y una diferencia de fase con respecto a la señal de entrada [7].

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- a) Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (Φ).
- b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y Bode.

2.4.3.1. Gráfico de Nyquist

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' . El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias; por ejemplo, se puede obtener la resistencia a la polarización del material en estudio (R_p), la capacitancia de la interfase estudiada (C_d), la resistencia del electrolito (R_s). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado. En la figura 9 se muestra un gráfico de Nyquist característicos de un metal sin recubrimiento [33].

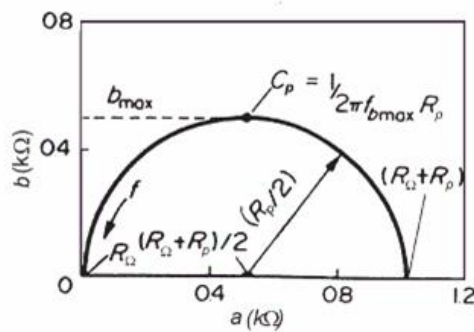


Figura9. Diagrama de Nyquist típico de un metal sin recubrimiento [33].

La espectroscopía de impedancia electroquímica típica en el gráfico de Nyquist (Z_i es la impedancia del hormigón por unidad de volumen) para un hormigón armado se puede dividir en tres rangos: el de alta frecuencia, el de baja frecuencia y el de intermedia, ver figura 10 [20].

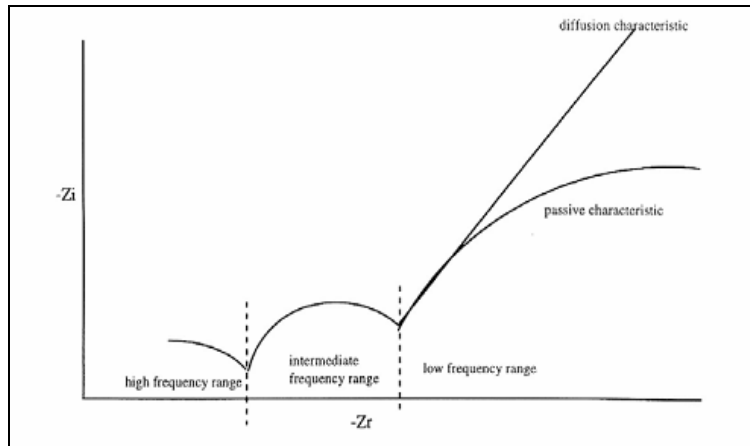


Figura 10. Gráfico de Nyquist de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) del acero en el hormigón [20].

La curva de alta frecuencia se asocia a la resistencia del hormigón y a la capacitancia distributiva de las paredes de los poros del hormigón [20].

La curva (o curvas) de frecuencia intermedia se relaciona con los procesos que se producen en la capa superficial protectora del acero o en la capa de productos de corrosión de la barra [20].

En el rango de las bajas frecuencias, hay dos tipos de comportamiento: la difusión y la pasivación característica. Se determinó que si el acero se está corroyendo, en el gráfico aparece una recta con pendiente uno, que es la difusión característica; si en el gráfico se observa una curva capacitiva muy grande, el acero no está corroyéndose [20]. Esta es la principal razón por la que la espectroscopía de la impedancia se considera mejor que el dispositivo de medida de la impedancia a frecuencias fijas. En otras palabras, la ventaja de usar la espectroscopía de impedancia consiste en obtener un espectro de impedancias en un amplio rango de frecuencias, de modo que se pueda obtener con exactitud la impedancia a baja frecuencia [34].

2.4.3.2 Gráficos de Bode

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. La Figura 11, corresponde a un gráfico de Bode característicos de un metal sin recubrimiento [33].

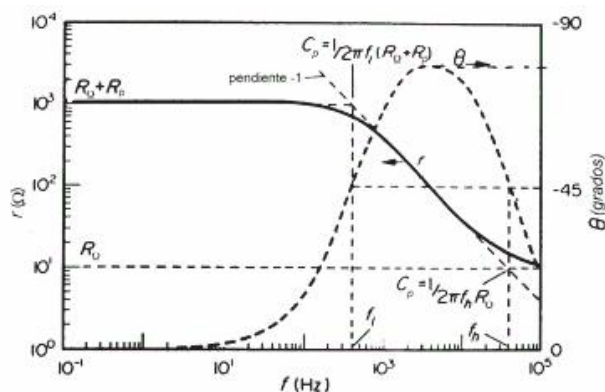


Figura 11. Gráfico de Bode característico de un metal sin recubrimiento [33].

2.4.3.3 Circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. En la figura 12, se observa un circuito eléctrico equivalente que modela el proceso de corrosión característico de un metal sin recubrimiento. Este circuito, conocido como circuito de Randles, consta de una resistencia de la solución en serie con un circuito RC, consistente de la resistencia a la polarización del material y la capacitancia de la doble capa eléctrica.

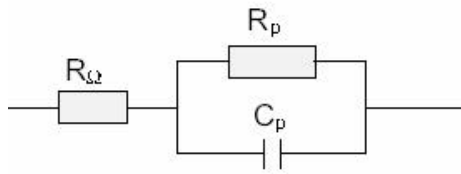


Figura 12. Circuito equivalente de un material sin recubrimiento [33]

No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales.

En sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una cierta depresión. A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés). Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia de un CPE (Z_{CPE}) está dada por la ecuación.

$$Z_{CPE} = Z_o(j\omega)^n \quad (2)$$

Cuando $n = 0$, entonces el CPE es una resistencia con $R = Z_o$. Si $n = 1$ el CPE es un capacitor con $C = Z_o^{-1}$. No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “ n ” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si el valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de Z_o .

En el diagrama de Nyquist cuando Z'' (impedancia imaginaria) es un máximo esta dado por:

$$W_{m\acute{a}x} = 2\pi f_{m\acute{a}x} = \frac{1}{R_p Cdl} \quad (3)$$

2.4.4 Polarización Potenciodinámica

En las curvas de polarización potenciodinámica se observa claramente un potencial de corrosión E_{corr} , el cual es el potencial cuando la corriente es mínima e involucra tanto el potencial del metal que se disuelve como el potencial que adquiere la solución o el potencial del elemento que se reduce o deposita; una zona activa con aumento de potencial y densidad de corriente, un segundo tramo que significa la pasivación del metal llegando a una densidad de corriente constante con un aumento de potencial, es decir, la formación de películas pasivas sobre la superficie del metal, y finalmente una zona de transpasividad del metal, con un aumento de la densidad de corriente a valores altos de potencial rompiendo las capas pasivas.

En algunos casos el material presenta una zona secundaria de pasivación llamada también repasivación mostrada en la figura.13.

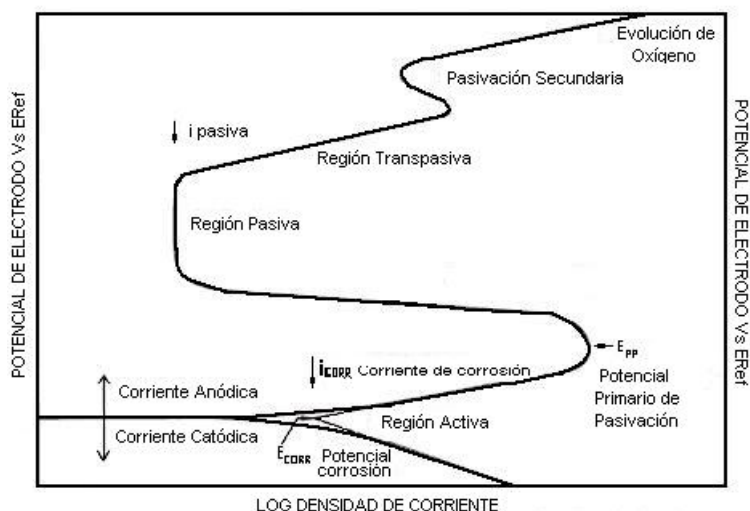


Figura 13. Diagrama de Polarización Anódica y Catódica para un ánodo pasivo

La reacción electroquímica que se lleva a cabo durante la disolución del metal modifica el potencial de equilibrio que presenta el sistema en solución. El metal se corroe y se aleja del equilibrio desplazándose a un cierto valor de potencial llamado sobrepotencial (η) [33].

2.4.5 Pulso Galvanostático

Bajo condiciones galvanostáticas, el potencial de respuesta de un sistema electroquímico, aproximado por un circuito simple tipo Randles, para un paso de corriente ΔI está dado por la ecuación

$$\eta_T = \Delta IR_{\Omega} + \Delta IR_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right)\right) \quad (4)$$

Donde η_T es el cambio total en el potencial del electrodo de trabajo, ΔIR_{Ω} es la caída óhmica en el concreto entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE), ΔIR_p es la polarización efectiva para un gran tiempo de carga, R_p es la resistencia a la polarización de las barras de acero (p.e. la razón $\Delta E / \Delta I$ entre la respuesta y la señal eléctrica), C es la capacitancia de la doble capa del metal y CR_p es la constante de tiempo simbolizada como τ para el proceso de corrosión.

Una vez la corriente es interrumpida, la carga adquirida por la doble capa es usada gradualmente en la reacción de corrosión. Si no se aplica una corriente más adelante, entonces el potencial decae exponencialmente con el tiempo, esto es ecuación 5:

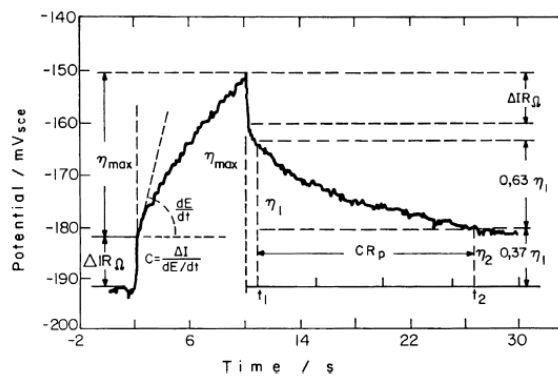
$$\frac{\eta_t}{\eta_{\max}} = \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \quad (5)$$

Donde η_{\max} es la polarización máxima para el tiempo cuando la corriente es interrumpida, y η_t es la polarización para un tiempo t desde la interrupción de la corriente. Un análisis de la ecuación 5 proporciona un procedimiento para calcular R_p . Este se basa en las medidas directas de la constante de tiempo para el proceso de corrosión. De la ecuación 5, se deduce que ecuaciones 6 -8,

$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{CR_p}\right) \quad (6)$$

Y, para $\Delta t = CR_p$ (7) $\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp(-1) \approx 0.37$ (8)

Figura 14. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial.



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

3. METODOLOGIA

En este trabajo de grado se realizó la determinación de la velocidad de corrosión en probetas de acero al carbono en un sistema solución poro de concreto-NaCl utilizando la metodología que se describe a continuación. Esta sección contiene las especificaciones de los materiales empleados, dimensiones de las muestras a ensayar, los equipos de laboratorio y las técnicas utilizadas.

3.1 REVISION BIBLIOGRAFICA

La primera etapa del trabajo donde se recopiló la información y revisión bibliográfica necesaria para el desarrollo de este proyecto, Para este fin se recurrió a los diferentes medios, como libros, artículos, revistas, Internet, bases de datos, investigaciones y la interacción de información con el grupo de investigaciones en corrosión de la UIS (GIC).

3.2 FABRICACION DE PROBETAS

Se fabricaron 16 probetas de acero al carbono proveniente de un torón de refuerzo. El área de exposición al medio se limitó por medio de la utilización de un epoxi, ver fotografía 1.

Fotografía 1. Probeta de acero al carbono.



Fuente: Los autores

Las dimensiones de la probeta fueron las siguientes:

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

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

El análisis se realizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa. Se analizaron dos puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los datos obtenidos. Los datos se observan en la tabla 3.

Tabla 3. Composición química del acero de refuerzo.

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

Fuente: Técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Dureza. Se midió la dureza a la sección transversal de la probeta, con un medidor de dureza en la escala Rockwell C, con una carga aplicada de 150 Kg y un indentador punta de diamante de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM – 10 de 2001. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Prueba de dureza del acero al carbono.

<i>PUNTO</i>	<i>DUREZA</i>
	<i>ROCKWELL A</i>
1	39
2	41
3	39
D _{prom}	39,6

Fuente: Los autores

3.4 EQUIPOS EMPLEADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

Se utilizaron los siguientes equipos, ver fotografía 2.

Fotografía 2. (a) potencióstato-galvanostato Gamry EG&G (b) pH-metro (c) balanza analítica (d) plancha de calentamiento

(a)



(b)



(c)



(d)



3.5 DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE REALIZADO PARA LOS ENSAYOS

Pasos para realizar el montaje de los ensayos:

1. Preparación de los electrodos de trabajo (acero al carbono) y contraelectrodos.
2. Preparación del tubo Luggin.
3. Preparación de la solución poro de concreto con y sin cloruros.
4. Montaje del electrodo de trabajo (acero al carbono), contraelectrodos (grafito) y electrodo de referencia (calomel) en la celda electroquímica, ver fotografía 3a.
5. Conexión de los cables del potenciostato (Gamry) a los respectivos electrodos de trabajo, referencia y contra electrodos. Ver fotografía 3b.
6. Realización de pruebas electroquímicas.

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



3.6 VARIABLES DEL SISTEMA

Las variables utilizadas en el proyecto se describen en la tabla 5.

EQUIPO	PRUEBAS	% DE NaCl EN PESO	OBJETIVO
POTENCIOSTATO- GALVANOSTATO GAMRY	E_{CORR} , LPR, EIS, PULSO GALVANOSTATICO, POLARIZACIÓN, POTENCIODINAMICA	0,5% 1% 1.5% 2% 2.5% 3% 3.5%	VELOCIDAD DE CORROSIÓN, ESTABILIDAD DE CAPA PASIVA-ÓXIDOS y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS

Tabla 5. Variables para el desarrollo del experimento

3.6.1 Diseño experimental estadístico

Para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas y la variable dependiente (Velocidad de corrosión) se elaboró un diseño experimental de 2^4 para los ensayos de corrosión lo cual permitió con un número mínimo de ensayos obtener la máxima información posible sobre el proceso estudiado, y así poder realizar la experimentación requerida.

3.7 DESARROLLO EXPERIMENTAL

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

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

Para la realización de las pruebas de laboratorio se preparó una solución simulada poro de concreto; luego de formada la capa protectora en la superficie de la varilla de refuerzo se adicionaron cloruros a las concentraciones mencionadas anteriormente, la composición de esta solución fue:

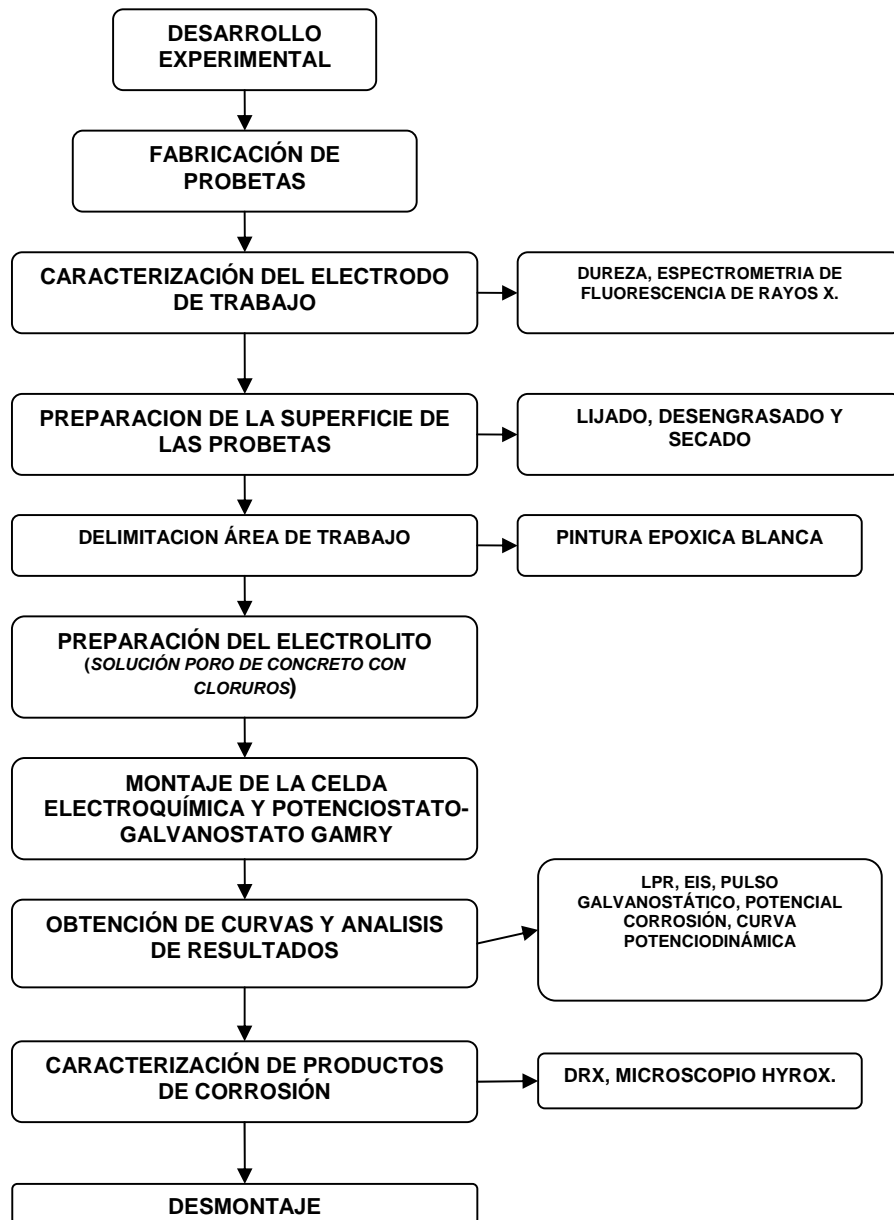
- 8.33 g/L NaOH, 23.3 g/L KOH, 2 g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$, X % en peso NaCl en agua destilada. Lianfang Li , A. A. Sagues [38]
pH inicial = 13,2
pH final = 12,3

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

- Se realizó el montaje de la celda electroquímica.

- Se hicieron los ensayos de potencial de corrosión, LPR, Pulso Galvanostático, Curvas Potenciodinámicas, EIS.
- Caracterización de los óxidos por DRX y el microscopio cofocal
- Elaboración y análisis de curvas.
- Desmontaje.

4. DIAGRAMA DE FLUJO DE LA TÉCNICA DE EXPERIMENTACIÓN



5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados más importantes obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo con las actividades propuestas en la metodología.

Los resultados de la caracterización del material fueron expuestos en los numerales 3.3 y 3.6 de la metodología cuyos resultados son aceptables para la realización de los ensayos.

En la tabla 3, se presentaron los resultados del análisis de la composición química del material sobre el cual se determinaron las velocidades de corrosión. Este análisis indica que el material del electrodo corresponde a un acero al carbono. Este material es utilizado en la fabricación de estructuras de concreto reforzado.

5.1 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICOS.

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

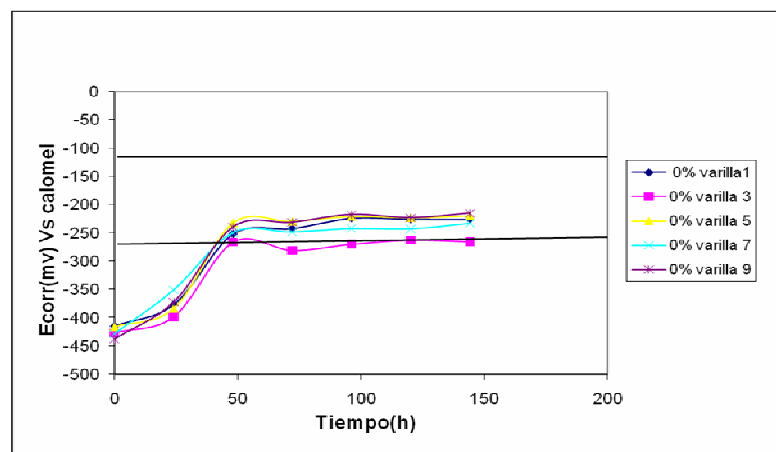
5.1.1 Solución poro sin cloruros (Pasivación).

Los resultados obtenidos en esta etapa se refieren a las medidas del Potencial de corrosión y velocidades de corrosión del electrodo de acero al carbono por el método de las técnicas de resistencia a la polarización, y Pulso Galvanostático. El potencial de circuito abierto se realizó basándose en el criterio de la norma ASTM

C876-91 para el ensayo, tabla 1 y el criterio para interpretar las densidades de corriente se presenta en la tabla 2.

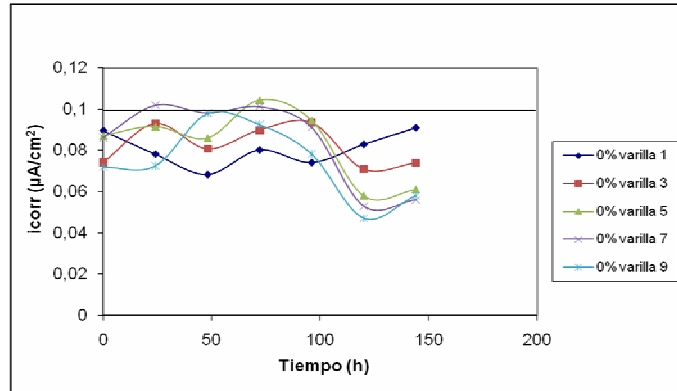
En la figura 15 se observa que para las primeras 42 horas de exposición los valores del potencial alcanzan valores de potencial más nobles, pasadas 72 horas las varillas estabilizan su Potencial de corrosión en un potencial de -220 mV, según el criterio de la norma ASTM C876-91, existe una probabilidad de corrosión incierta; estos valores de Potencial de corrosión se complementaron con valores de i_{corr} por medio de la técnica LPR que demostró un comportamiento pasivo de la varilla transcurrido 144 horas, ver figura 16, este comportamiento es muy similar a otros trabajos de investigación [38], [41].

Figura 15. Potencial de corrosión en solución poro sin cloruros.



Fuente: Los autores

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

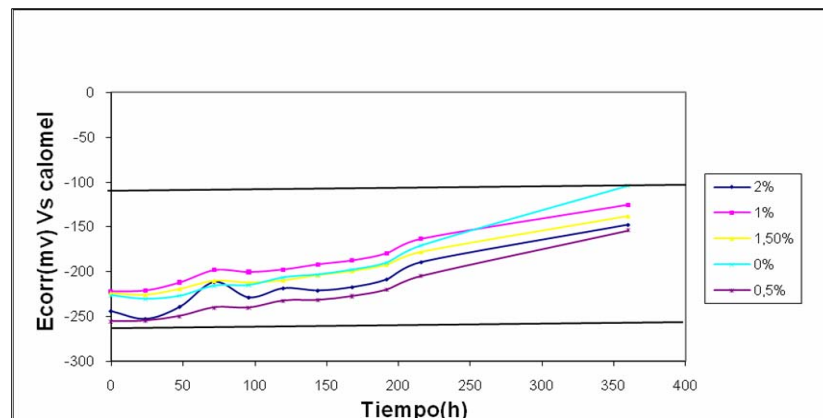


Fuente: Los autores

5.1.2 Solución poro con cloruros (Exposición a cloruros).

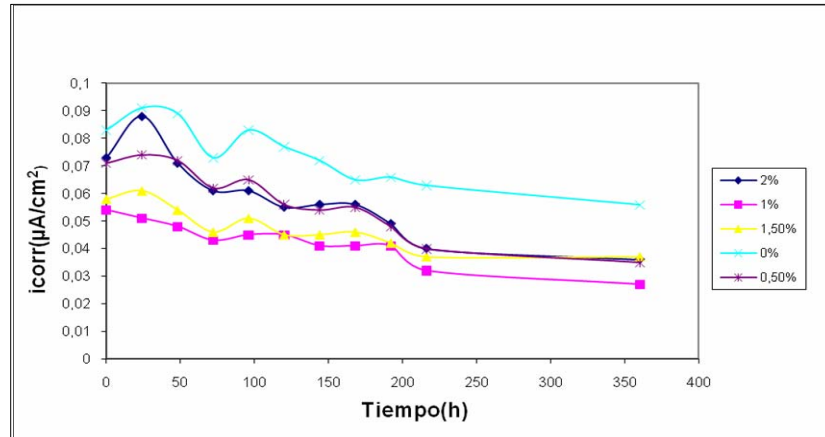
En la figura 17 y 18 se observa la misma tendencia de las gráficas del numeral anterior, lo que significa que las varillas presentan un comportamiento pasivo aún a estas concentraciones de cloruro, después de 360 horas de exposición. En la figura 17 los valores de potencial tienden hacia valores más nobles y también estos valores se encuentran dentro del rango de -120 a -270 lo que indica una probabilidad de corrosión incierta de acuerdo a la norma ASTM C76-91. En la figura 18 los valores de i_{corr} permanecen por debajo de $0,1 \mu A/cm^2$ lo que indica un estado pasivo.

Figura 17. Potencial de corrosión en solución poro con cloruros.



Fuente: Los autores

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

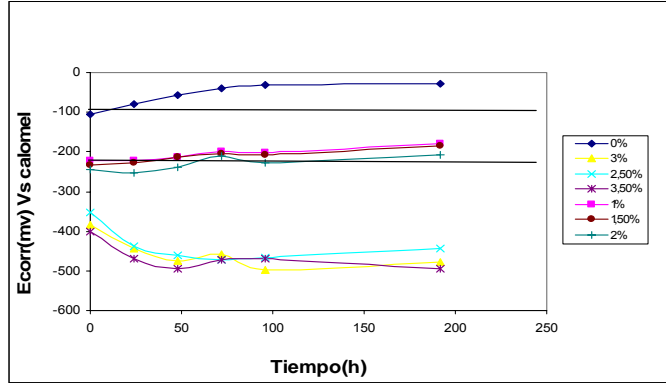


Fuente: Los autores

Debido a que existe una gran variabilidad en el valor de la concentración crítica de cloruros en la literatura [38,39], se escogió un valor conservador del orden del 1,0% en peso de NaCl como concentración crítica de cloruros; por ello no hubo presencia de corrosión a estas concentraciones durante el periodo de 15 días, ya que estas concentraciones eran muy bajas para que se despasivara el acero y así desencadenar la corrosión ver Figura 17 y 18; por la cual se incrementó en 1.5% el porcentaje de cloruros en la solución con el fin de superar la concentración crítica de cloruros y así obtener corrosión por picado sobre el acero de refuerzo [38],[42]. El ataque por picado del acero apareció 8 horas después de dicho incremento, a partir del cual se comenzó a monitorear velocidades de corrosión por medio de Potencial de corrosión y LPR, además se hizo la comparación de las técnicas LPR y Pulso Galvanostático para el análisis del comportamiento del refuerzo del concreto ante la presencia del ión cloruro en estado activo, se determinó que la concentración crítica fue de 2,5% en peso de NaCl. En las figuras 19 a 21 se puede observar que las varillas expuestas a una concentración de 2,5 a 3,5% de cloruros entran a un estado activo, las varillas expuestas a una concentración de 1 y 2% presentan un estado incierto en su Potencial de corrosión pero se corrobora con el i_{corr} que estas varillas presentan un estado pasivo, al igual el blanco presentó un estado pasivo [37],[9]. A las 8 horas de adicionada la

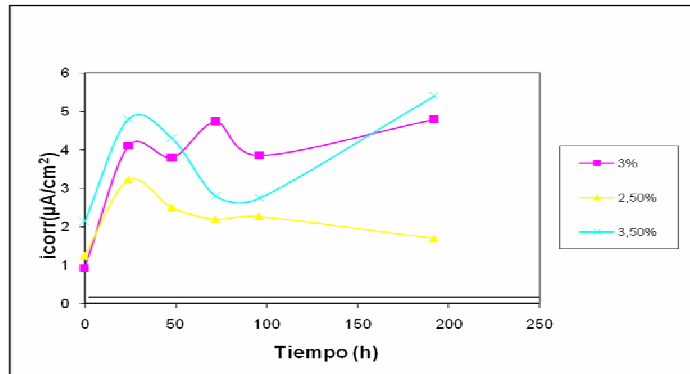
solución se presentó una caída del potencial y un aumento considerable de la corriente de corrosión a las concentraciones de 2,5 a 3,5% en peso de NaCl.

Figura 19. Potencial de corrosión en solución poro con y sin cloruros.



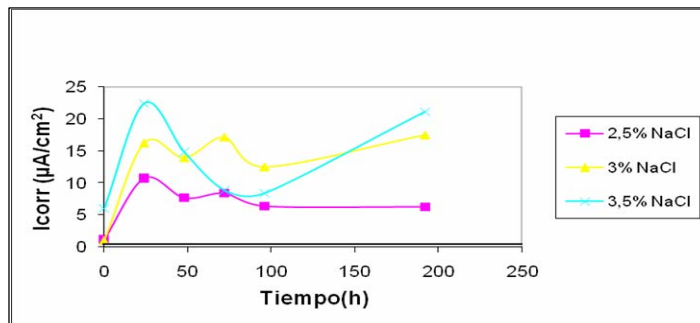
Fuente: Los autores

Figura 20. Densidad de corriente en solución poro sin y con cloruros por LPR.



Fuente: Los autores

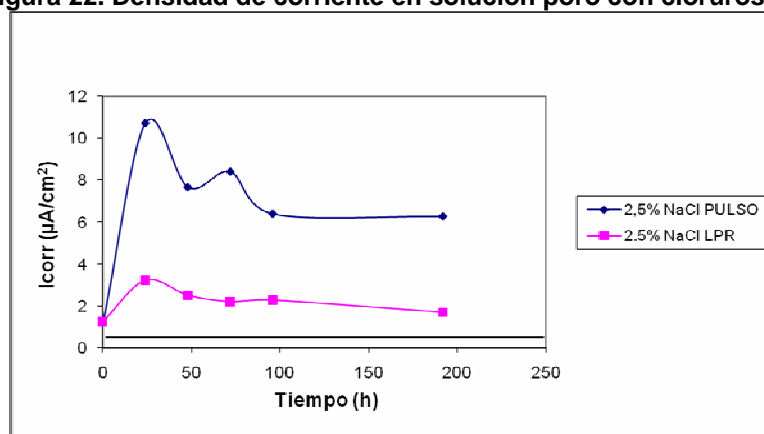
Figura 21 Densidad de corriente en solución poro con cloruros por Pulso Galvanostático.



Fuente: Los autores

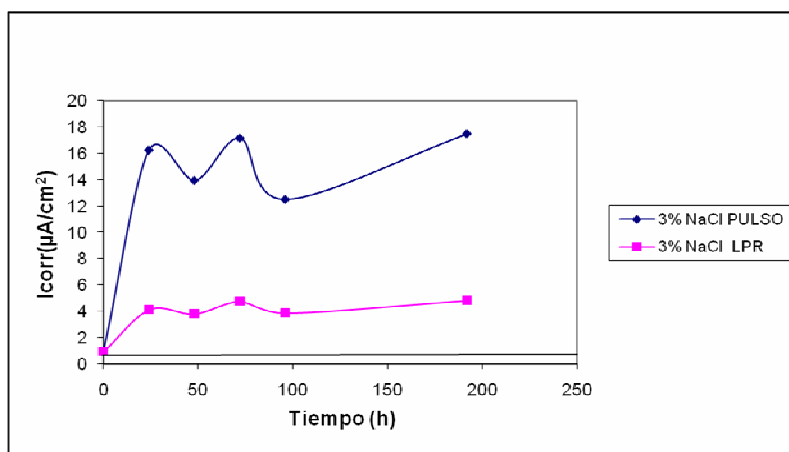
En las figuras 22 a 24 se comparan velocidades de corrosión para las diferentes concentraciones de cloruros por las técnicas de resistencia a la polarización lineal (LPR) y Pulso Galvanostático. En estas graficas se observa que las densidades de corriente halladas por la técnica de LPR son mucho menores que las de pulso galvanostático; esto se debe a que la técnica LPR tiene en cuenta la caída óhmica y los procesos faradaicos; de igual forma mediante el análisis de técnicas electroquímicas las varillas presentan la misma tendencia a la corrosión y un comportamiento activo a la corrosión dentro del sistema.

Figura 22. Densidad de corriente en solución poro con cloruros



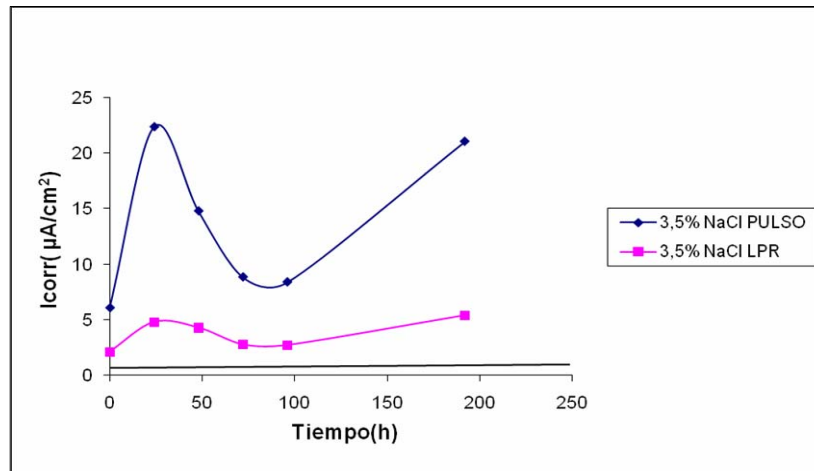
Fuente: Los autores

Figura 23. Densidad de corriente en solución poro con cloruros



Fuente: Los autores

Figura 24. Densidad de corriente en solución poro con cloruros

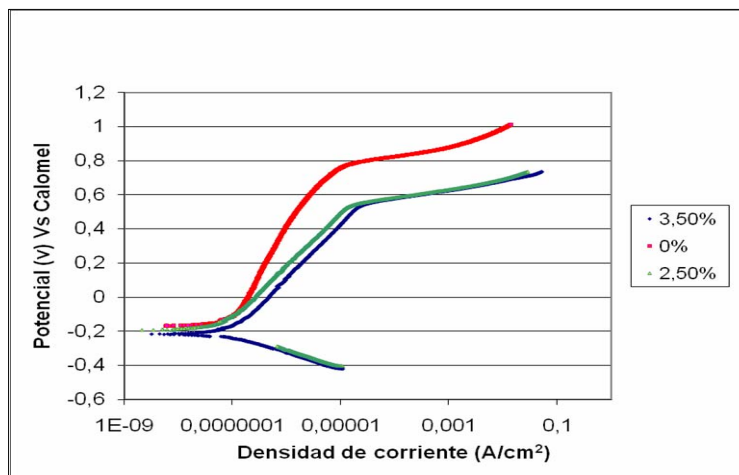


Fuente: Los autores

5.1.3 Análisis de la influencia de los cloruros en la curva anódica de la curva Potenciodinámica.

De gráfica 25 se obtuvo un delta de potencial del umbral de cloruros, el cual fue menor para las varillas de 2,5 y 3,5% en NaCl, que para la prueba blanco (0%, NaCl) la diferencia del delta de potencial entre el blanco y 3,5% (mayor concentración) fue de 162 mV lo que indica claramente, un efecto directo del porcentaje de cloruros sobre dicho umbral. Las varillas al 2,5 y 3,5% presentaron una mayor variación de la densidad de corriente con el potencial comparada con la varilla blanco, donde el mecanismo de corrosión fue por activación, para las varillas al 2,5 y 3,5%, mientras que la varilla blanco presentó un mecanismo mixto por activación y transferencia de masa; esto se puede observar en la curva catódica para cada concentración.

Figura 25. Curva Potenciodinámica en sistema solución poro-cloruros



Fuente: Los autores

5.1.4 Caracterización de óxidos y análisis de estabilidad de capa por DRX, microscopio cofocal y EIS.

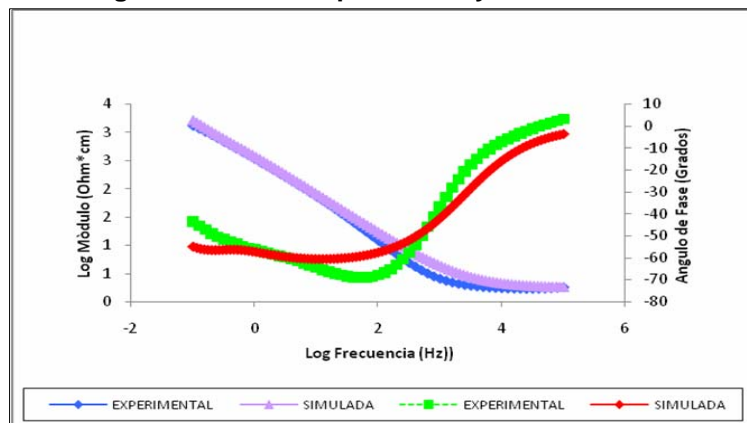
5.1.4.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopía de Impedancia electroquímica determina parámetros electroquímicos que ocurren en la interfase metal-óxido-electrolito. En la región de bajas frecuencias en el diagrama de Bode, se detectan los procesos de transferencia de carga (Procesos Faradaicos), que tienen lugar en la interfase metal-electrolito. Las Figuras 26 a 29 son ejemplos de los espectros de Bode y Nyquist respectivamente superpuestos con las gráficas simuladas en el software Zview para análisis de frecuencias e impedancias.

Para el acero en estado activo hay una constante de tiempo bien marcada a bajas frecuencias a un ángulo de fase de 70 grados, lo que indica la presencia de una película de óxido no conductora, porosa o soluble que tiende a ser protectora pero no lo suficiente para evitar el picado. A más bajas frecuencias la curva desciende su ángulo de fase a -45° que indica que el metal se encuentra en estado de corrosión severa, ver figura 26.

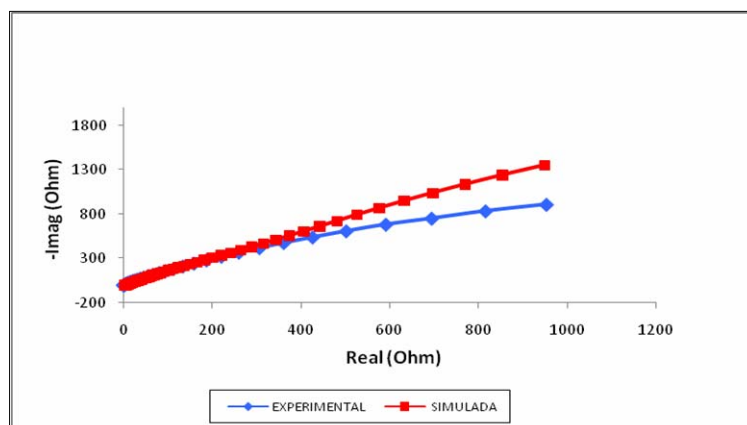
El diagrama de bode de la figura 28 para el acero en estado pasivo presenta una constante de tiempo menor que en el estado activo a un ángulo de fase de -90° lo que indica, la presencia de una película de óxido conductora estable, no porosa, no soluble, que mantiene el metal protegido contra el picado. A más bajas frecuencias la curva desciende a un valor de ángulo de fase de -80° , pero aun así, a este valor de ángulo, me indica que el metal se encuentra en estado de corrosión mínima. [33]

Figura 26 .Diagrama de Bode experimental y simulación en estado activo.



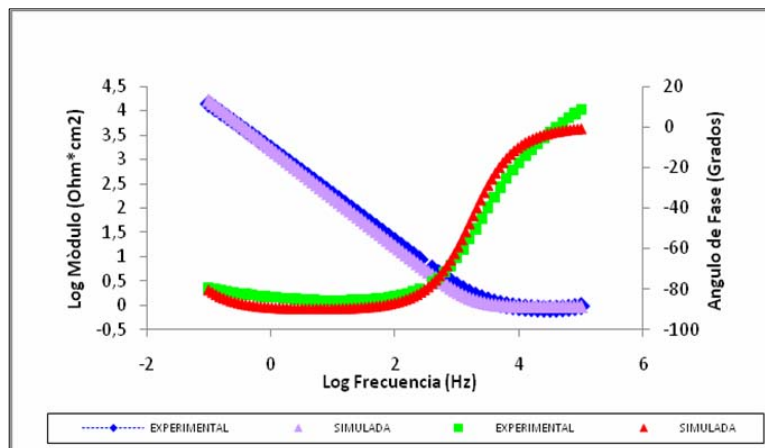
Fuente: Los autores

Figura 27. Diagrama de Nyquist experimental y simulación en estado activo.



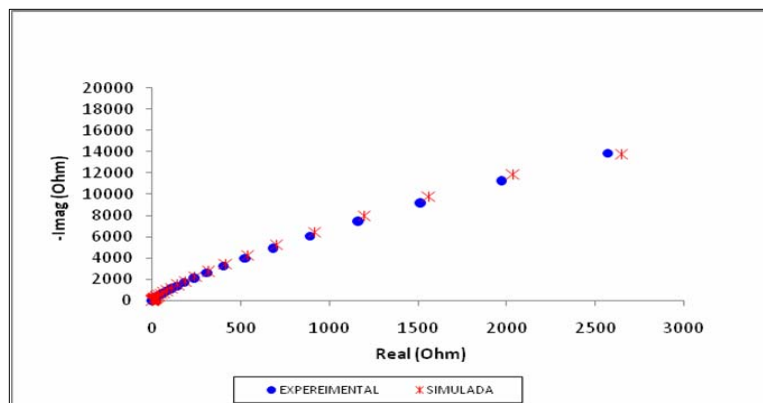
Fuente: Los autores

Figura 28. Diagrama de Bode experimental y simulación en estado pasivo.



Fuente: Los autores

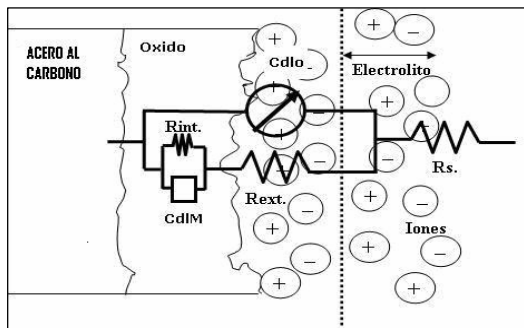
Figura 29. Diagrama de Nyquist experimental y simulación en estado pasivo.



Fuente: Los autores

El circuito equivalente propuesto como modelo del comportamiento corrosivo de los materiales en los electrolitos es presentado en la Figura 30. En el modelo Cd_{lo} es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase óxido-solución; R_{ext} es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; Cd_{IM} es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal y R_{int} es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase.

Figura 30 Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento del acero de refuerzo.



Fuente: Los autores

5.1.4.2 Caracterización de óxidos por difracción de rayos x

El análisis de difracción de rayos X fue una herramienta importante para caracterizar los óxidos que se formaron sobre la superficie del acero, dada su importancia en los procesos de corrosión.

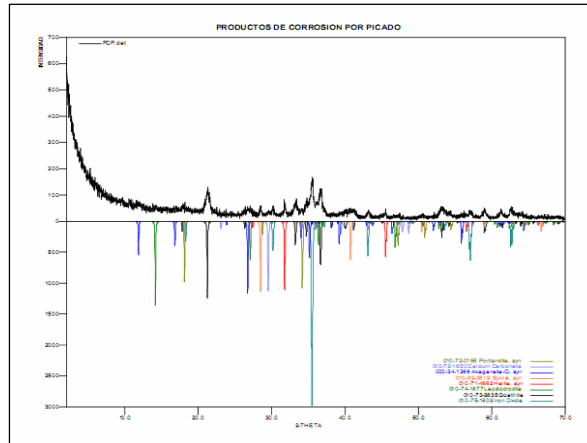
La tabla 6 muestra que el análisis de DRX de los productos de corrosión formados en la superficie del acero reveló tanto la presencia de un óxido característico de la corrosión en este medio como de oxi-hidróxidos, la goetita (α -FeOOH) y la lepidocrocita (γ -FeOOH). También, la akaganeita (β -FeOOH) se reportó en todos los especímenes investigados, pero hubo similitud en todas las probetas en cuanto a la presencia de α -FeOOH, β -FeOOH y γ -FeOOH,

Tabla 6. Resultados de la cualificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión.

1. PRODUCTOS DE CORROSION POR PICADO (PCP)			
	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE
Cristalinos	Fe ₃ O ₄	010-89-0688	Magnetita
	Fe O (OH)	010-73-9835	Goetita
	Fe O (OH)	010-74-1877	Lepidocrocita
	K Cl	010-89-3619	Silvita
	Na Cl	010-71-4662	Halita
	Fe O (OH)	000-34-1266	Akaganeita
	Ca (OH) ₂	010-72-0158	Portlandita

Fuente: Los autores

Figura 31. Difracción de rayos X de los productos de corrosión.



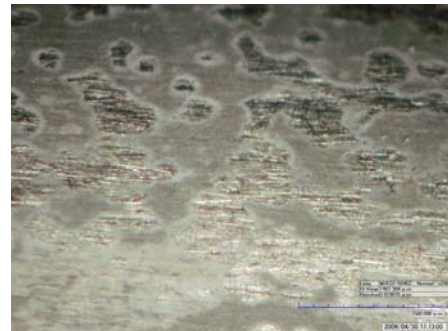
Fuente: Los autores

5.1.4.3 Fotografías de capa pasiva-productos de corrosión y reconstrucción del picado en microscopio Cofocal.

Fotografía 4. Blanco 0% Cl⁻ 50X



Fotografía 5. Blanco 0% Cl⁻ 200X

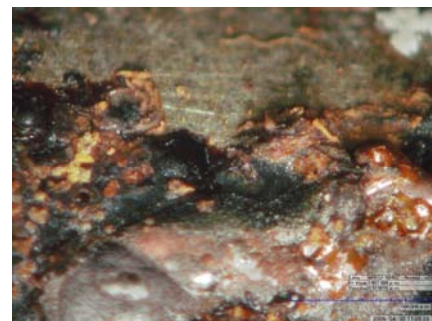


Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

Fotografía 6. Productos de corrosión 2.5% Cl⁻ 50X



Fotografía 7. Productos de corrosión 2.5% Cl⁻ 200X

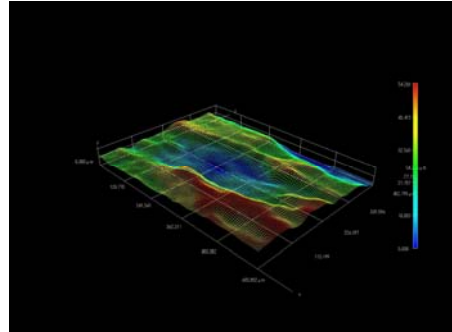


Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

Fotografía 8. Área de picado 2.5% Cl⁻ 560X



Fotografía 9. Reconstrucción 3D del picado 2.5% Cl⁻ 560X

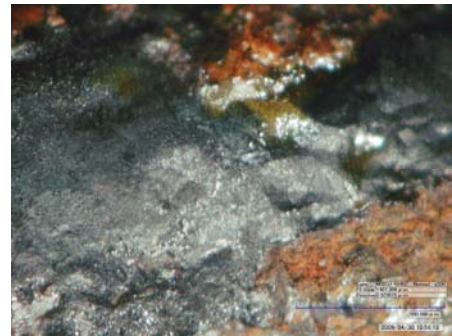


Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

Fotografía 10. Productos de corrosión 3% Cl⁻ 50X



Fotografía 11. Productos de corrosión 3% Cl⁻ 200X

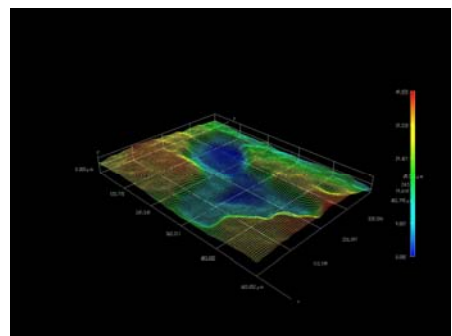


Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

Fotografía 12. Área del picado 3% Cl⁻ 560X

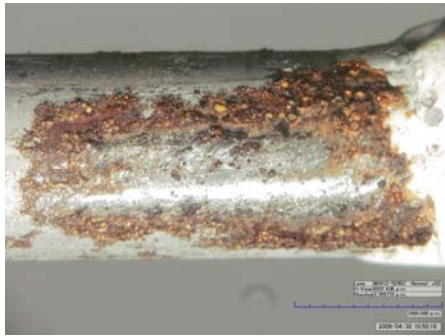


Fotografía 13. Reconstrucción 3D del picado 3% Cl⁻ 560X

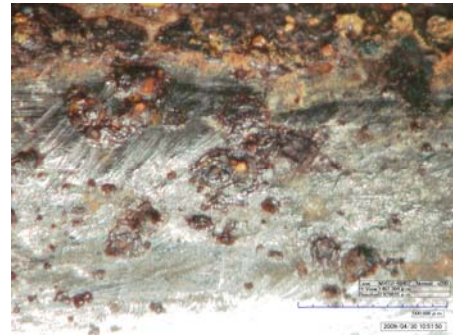


Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

Fotografía 14. Productos de corrosión 3.5% Cl⁻ 50X



Fotografía 15. Productos de corrosión 3.5% Cl⁻ 200X

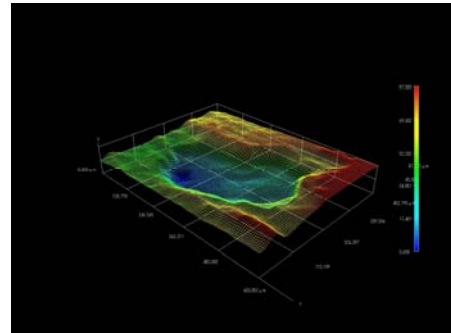


Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

Fotografía 16. Área del picado 3.5% Cl⁻ 560X



Fotografía 17. Reconstrucción 3D del picado 3.5% Cl⁻ 560X



Fuente: Video microscopio digital 3D HYROX KH 7700 (Grupo de biomateriales).

En la fotografía 4 y 5 el acero se encuentra expuesto a la solución poro, se observa la película protectora en la superficie de al acero. En las fotografías 6 a 17 las varillas fueron expuestas al sistema solución poro-cloruros, se observa corrosión por picado y se hace la respectiva reconstrucción del picado. De acuerdo a los análisis del DRX y a la morfología del daño superficial, se puede decir que el tipo de daño es picado por destrucción de la capa pasiva del acero de refuerzo cuando los cloruros la despasivan en sitios preferenciales.

6. CONCLUSIONES

- Teniendo en cuenta el criterio de la norma ASTM C876-91 y el diagrama de Pourbaix no fue posible establecer con plena seguridad el estado del acero cuando estaba expuesto a la solución poro sin cloruros y en las soluciones de 1 a 2%, ya que éstos indicaban un estado incierto del acero a los potenciales de corrosión medidos, por lo que se complementó con métodos cuantitativos como la técnica de LPR.
- La concentración crítica de iones cloruro fue de 2,5% en peso de NaCl en la superficie del acero, la película protectora a esta concentración se rompió y desencadenó la corrosión en el refuerzo.
- La técnica de Pulso Galvanostático y LPR permitió establecer cuantitativamente el estado activo de la varilla de refuerzo; al mismo tiempo presentó una correlación electroquímica.
- Por medio de la técnica de corriente alterna EIS se analizó la capacidad protectora y estabilidad de capa de los óxidos presentes en el acero de refuerzo tanto en estado pasivo como activo.
- Se caracterizaron los óxidos formados sobre la superficie de la varilla por medio de la técnica de DRX obteniéndose así compuestos característicos de aceros expuestos a un medio alcalino simulando un ambiente marino, no se formó hematita debido posiblemente a que hubo alta concentración de oxígeno combinado con un alto pH presente en el sistema.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar ensayos a tiempos mas prolongados, con el fin de determinar posibles cambios cinéticos en el comportamiento del acero en la solución poro de concreto.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1 Moreno del Valle, A. Perez López, T. Martínez Madrid, M. “El fenomeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado”.Publicación Técnica 2001, No. 182 Sanfandila.
2. Mentha, P. K. y Monteiro, P. J. M. Concrete. Structure, “Properties and Materials “ (113-178). Ed. Prentice Hall. (1986).
3. Moreno Eric, I. / Ingeniería 10-3 (2006) 5-12. Artículo de Investigación. “Determinación del pH de la solución de los poros de concreto después de un proceso acelerado de carbonatación”. 31 de agosto de 2006.
4. Moron, O. De Rincon, O, García, C. Arrieta, Idelfonso y Bravo, José. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. “Development of a model to predict the durability of reinforced concrete structures in marine environment” Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.
5. Galligo Estevez, J. M. (1998). Los procesos de corrosión de las armaduras. En CEDEX. Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid: Ed.
6. GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (1996). “Durabilidad de estructuras de hormigón”. Guía de diseño CEB, boletín GEHO nº 12. Madrid: Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
7. RILEM. “Corrosion of steel in concrete”. Report of the Technical Committee 60-CSC. : P. Schiessl.

8. Andrade, C., Alonso, C., Sarriá, J. y Castellote, M. (1998).
Conceptos básicos sobre corrosión de armaduras. En IETcc. “Durabilidad de estructuras de hormigón: vida útil, refuerzo y reparación”. XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO 98. Madrid.

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

10. Sandberg, P. (1998). “Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete”. Report TVBM-1015. Lund, Suecia: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.

11. Fontana, M. G., Corrosion engineering, 3ra ed., Mc GrawHill, Nueva York, 1986, p. 556.

12. Mindess, S., y J.F. Young, Concrete, Prentice Hall, Nueva Jersey, 1981.

13. Diamond, S. (1981) “Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes,” Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 383-394.

14. Ahmad, S. (2003). “Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction - a review”. Cement and Concrete Composites, Vol. 25, 459-471.

15. ACI (2002). Protection of Metals in Concrete Against Corrosion. ACI 222R. En ACI Manual of Concrete Practice 2002 Part 1. “Materials and General Properties of Concrete”. Detroit: Ed. American Concrete Institute.

16. GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (1996). Durabilidad de estructuras de hormigón. Guía de diseño CEB, boletín GEHO nº 12. Madrid: Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
17. Andrade, C., Alonso, C., Sarriá, J. y Castellote, M. (1998). Conceptos básicos sobre corrosión de armaduras. En IETcc. "Durabilidad de estructuras de hormigón: vida útil, refuerzo y reparación". XIV Curso de Estudios Mayores de la Construcción. CEMCO 98. Madrid.
18. Hansson, C.M.; Poursaeed, A. y Laurent, A. (2006) "Macrocell and microcell corrosion of steel in ordinary Portland cement and high performance concretes". Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2098-2102.
19. Sagues, A.A., Pech Canull, M.A. y SHAHID AL-MANSUR, A.K.M. (2003). "Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete columns". Corrosion Science, Vol. 45 , 7-32.
20. Song, G. y Shayan, A.. (1998). "Corrosion of steel in concrete: causes, detection and prediction. State-of-the-art review" ARRB Transport Research Ltd., Review Report 4.
21. Uhlig, H.H. (1970). Corrosión y control de corrosión. Traducido por E. Aguilar. Bilbao: Ed. Urmo.
22. Mohammed, T.U. y Hamada, H. (2003). "Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 33,1487-1490.

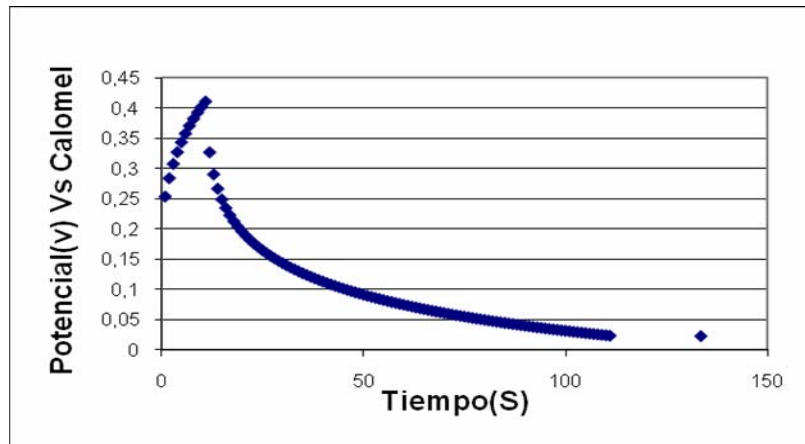
23. Mangat, P.S. y Molloy, B.T. (1995). "Chloride binding in concrete containing pfa, gbs or silica fume under sea water exposure". Magazine of Concrete Research, Vol. 47, N° 171, June, 129-141.
24. MINISTERIO DE FOMENTO (1998). Instrucción de Hormigón Estructural: EHE. Madrid: Ed. Centro de Publicaciones.
- 25.- Glass, G.K., Reddy, B. y Buenfeld, N.R. (2000). "The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete". Corrosion Science, Vol. 42, 2013-2021.
26. Castellote, M., ANDRADE, C. y Alonso, C. (2002). "Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the nonstationary diffusion coefficient values". Corrosion Science, Vol. 44, 2409-2424.
27. Alonso, C., Castellote, M. y Andrade, C. (2002). "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements". Electrochimica Acta, Vol. 47, 3469-3481.
28. BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION (1998). Corrosion of reinforcement in concrete: electrochemical monitoring. Digest 434. Londres: CRC.
29. ACI (2002). Nondestructive Test Methods. ACI 228.2R. En ACI Manual of Concrete Practice 2002 Part 2. Materials and General Properties of Concrete. Detroit: Ed. American Concrete Institute.
30. Elsenier, B. (2003). "Half-cell potential measurements – potential mapping on reinforced concrete structures". Materials and Structures, Vol. 36, N° 261, August-September, 461-471.

31. Liu, Y. y Weyers, E. (2003). "Comparison of guarded and unguarded linear polarization CCD devices with weight loss measurements". Cement and Concrete Research, Vol. 33, 1093-1101.
32. Andrade, C. y Alonso, C. (2004) "Test methods for on-site corrosion rate measurements of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. RILEM TC 154-EMC Recommendations". Materials and Structures, Vol. 37, November, 623-643.
33. COTTIS, R. TURGOOSE, S. Electrochemical Impedance and Noise.
34. Liu, Z. y Beadoin, J.J. (2003). "The permeability of cement systems to chloride ingress and related test methods". Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 22, N° 1, June, 16-23.
35. Lundgren, K. (2005) "Bond between ribbed bars and concrete. Part 2: The effect of corrosion". Magazine of Concrete Research, Vol. 57, N° 7, September, 383-395.
36. Fang, C.; Lundgren, K.; Plos, M. y Gylltoft, K. (2006) "Bond behaviour of corroded reinforcing steel bars in concrete". Cement and Concrete Research, Vol. 36, 1931-1938.
37. ASTM. (2000). "Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. Standard C 876-91". En Annual book of ASTM Standards, Vol.04.02. Philadelphia: Ed. American Society for Testing and Materials.38.

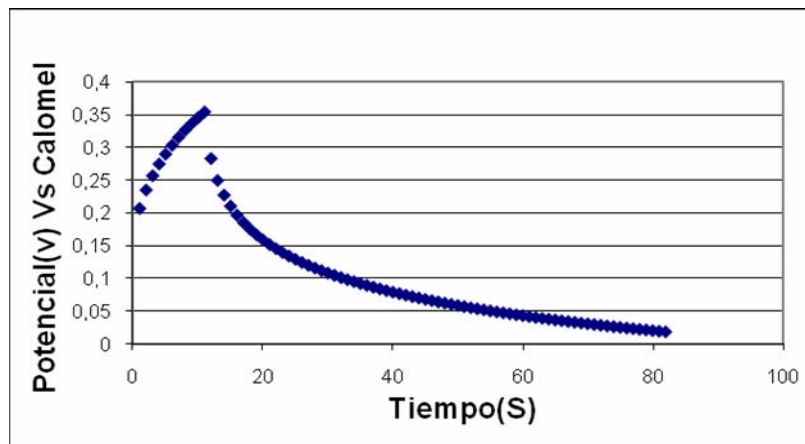
38. Lianfang Li, A. A. Sagüés "Effect of chloride concentration on the pitting and repassivation potentials of reinforcing steel in alkaline solutions". Corrosion/99, paper 567.
39. Bamforth, P., "Chloride penetration and service life", publicación presentada en Corrosion and Protection of Metals in Contact with Concrete - COST-509 Workshop, Sevilla, España, septiembre de 1995.
40. Bamforth, P., "Predicting the risk of reinforcement corrosion in marine structures", Corrosion Prevention & Control, agosto de 1996, pp. 91-99.
41. Matías Valdés y Marcela Vázquez "Corrosión de un acero de construcción en solución simulada de poro"
42. M. Moreno a, W. Morris b, M.G. Alvarez c, G.S. Duffó "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solution Effect of carbonation and chloride content". Corrosion science 46 (2004) 2681–2699.

9. ANEXOS

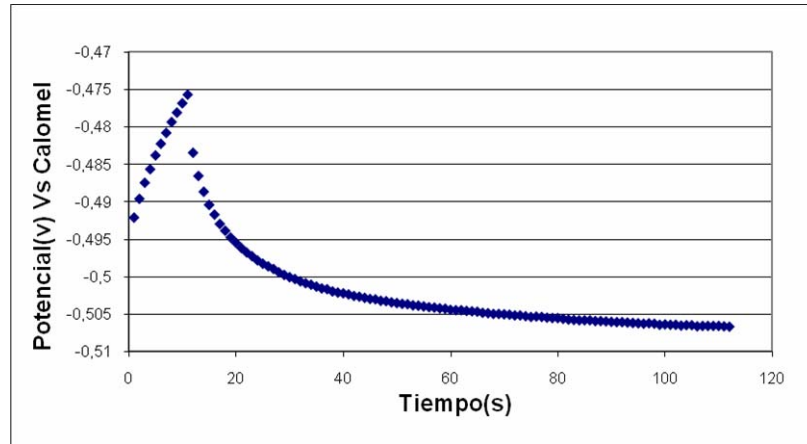
Anexo A. Diagrama de Pulso Galvanostático a una varilla expuesta a una concentración de 0% en peso de NaCl.



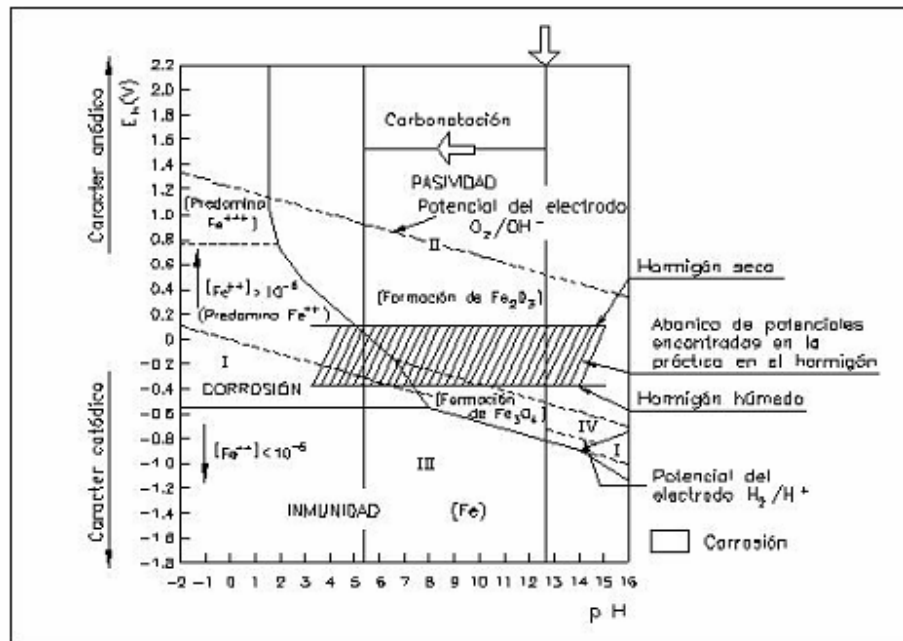
Anexo B. Diagrama de Pulso Galvanostático a una varilla expuesta a una concentración de 2% en peso de NaCl.



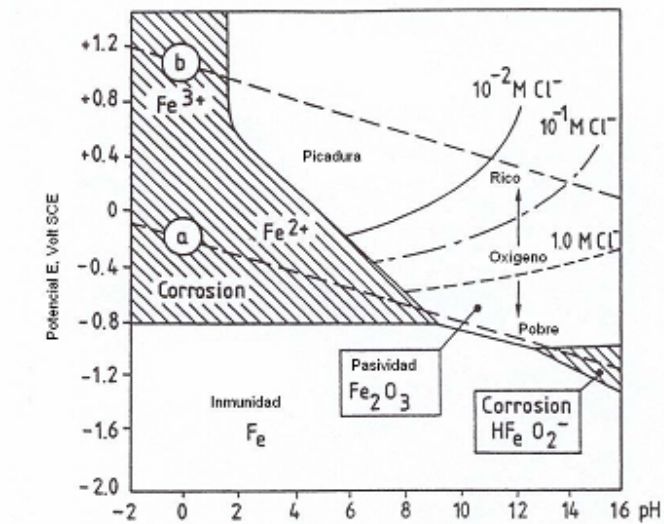
Anexo C. Diagrama de Pulso Galvanostático a una varilla expuesta a una concentración de 3,5% en peso de NaCl .



Anexo D. Diagrama Pourbaix hierro-agua y condiciones reales del acero embebido en hormigón.



Anexo E. Diagrama de Pourbaix para el acero en solución acuosa.



ANEXO F. Interpretación de resultados del Potencial de corrosión, norma ASTM C-876-91

Probabilidad de corrosión para E _{corr} según ASTM C876-91 calomel	
Más positivo que -120 mv	10% que se presente
Entre -120 y -270 mv	zona incierta
Más negativo que -270mv	90% que se presente