

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO
CON ADICIÓN DE MICROSÍLICE EN SOLUCIÓN ACUOSA DE SULFATO Y
CLORURO**

GUSTAVO CARLOS MOLINA MEDINA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO
CON ADICIÓN DE MICROSÍLICE EN SOLUCIÓN ACUOSA DE SULFATO Y
CLORURO**

GUSTAVO CARLOS MOLINA MEDINA

PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

INGENIERO METALÚRGICO M.SC, PH.D, DIRECTOR

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros, por haberme guiado y dirigido durante el tiempo de desarrollo de este trabajo, y por la confianza depositada en mí.

Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por su gran contribución durante este proyecto.

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

A la Escuela de Ingeniería Química, a todos sus maestros y personal administrativo por todas las oportunidades brindadas y por permitirme ser parte de esta gran Escuela.

Al Grupo de Investigación en Corrosión GIC.

A los técnicos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica: Ambrosio Carrillo, Fermín Gómez, Javier Gaitán, Mario Navarrete, Daniel Garavito y Juan Domingo y los técnicos de la escuela de Ingeniería Química: Wilson Carreño, Guillermo Acero y Luis Carreño por su amistad, ayuda y disposición desinteresada e incondicional.

A todos los miembros del Grupo de Investigación en Corrosión en especial a las estudiantes de maestría Nerly Montaña, Luisa Ardila y a la Ingeniera Msc Paola Reyes.

A mis compañeros y amigos de la Universidad: Edwin Macabeo, Yuranis Granados, Yuli Veloza, Yurani Acosta, Iván Rojas, William Sotelo, Andry Calderón, Jorge Reinstag, Néstor Barrera, Ángel Barrera, Belkys Polo, Carlos Caicedo, Gerson Salazar y Laura Guerrero, etc. que fueron de gran ayuda y apoyo incondicional durante esta etapa Universitaria.

DEDICATORIA

A Dios, solo por su gracia he podido cumplir una meta más en mi vida.

A mis padres, Elba Leonor y Jorge Elías por amarme, respaldarme y
sobrellevarme en todas las etapas de mi vida.

A mis hermanos, Mónica, José Jorge y Jorge David por sus enseñanzas y apoyo
incondicional.

A mis líderes espirituales Carlos Melo y Consuelo Suarez por guiarme y apoyarme
en estos últimos años.

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

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	2
1.1 OBJETIVO GENERAL	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
2.1 GENERALIDADES DEL CONCRETO U HORMIGÓN ARMADO	3
2.1.1 Cemento portland.	3
2.1.2 Acero de refuerzo.	3
2.1.3 Aditivos en el concreto.	3
2.2 DURABILIDAD DEL CONCRETO	4
2.2.1 Ataque de Sulfatos en el concreto.	4
2.3 CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EN EL CONCRETO	5
2.3.1 Corrosión por acción de sulfatos.	7
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	9
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	9
3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL	9
3.4 ENSAYOS REALIZADOS	11
3.4.1 Evaluación del ataque de los iones de sulfatos en el concreto.	11
3.4.2 Técnicas electroquímicas aplicadas al acero de refuerzo en el concreto.	12
4. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	15
4.1 EVALUACIÓN DEL ATAQUE DE LOS IONES DE SULFATOS EN EL CONCRETO	15
4.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	19
4.2.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL).	21
4.2.3 Espectroscopía de impedancia Electroquímica (EIS)	22

4.2.4 Pulso Galvanostático de corta duracion (GPM).	24
4.2.5 Comparacion entre las tecnicas electroquimicas utilizadas	26
5. CONCLUSIONES	27
6. BIBLIOGRAFIA	28
ANEXOS	31

LISTA DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfico 1. Resultados de la prueba de resistencia a la compresión.	15
Gráfico 2. Variación de la resistencia a la compresión (a) 0,6Microsílice, (b) 0,5Microsílice y (c) 0,4Microsílice.	16
Gráfico 3. % de variación de masa (a) 0,4 Microsílice, (b) 0,5 Microsílice y (c) 0,6 Microsílice	18
Gráfico 4. Valores de Potencial de Circuito Abierto (OPC) .	21
Gráfico 5. (a) Valores de Icorr Vs Díasde Inmersion, (b) Valores de Rp Vs Días de Inmersion	22
Grafico 6. Diagramas de (a) Nyquist, (b) Bode	22
Gráfico 7. (a) Valores de Icorr Vs Días de Inmersion , (b) Valores de Rp Vs Días de Inmersion	23
Grafico 8.(a) Circuitos eléctricos, diagramas experimentales y modelados (b) Nyquist, (c) bode	24
Gráfico 9. (a) Valores de Rp Vs Días de Inmersion , (b) Valores de Icorr Vs Días de Inmersión obtenidos por pulso galvanostático.	25

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación del concreto expuesto en un medio ambiente marino.	4
Figura 2. Mecanismo de corrosión por picadura de la armadura	8
Figura 3. Diagramas esquemáticos de la celda de tres electrodos para ensayos electroquímicos.	13

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	31
ANEXO B. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	43
ANEXO C. TABLAS Y RESULTADOS: DEGRADACIÓN DE CONCRETO Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.	50
ANEXO D. EQUIPOS UTILIZADOS	79

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO EMBEBIDO EN CONCRETO CON ADICIÓN DE MICROSÍLICE EN SOLUCIÓN ACUOSA DE SULFATO Y CLORURO^{*1}

AUTOR: MOLINA MEDINA, Gustavo Carlos

PALABRAS CLAVES: etringita, microsíllice, ión de sulfato, ión de cloruro, densidad de corriente de corrosión, técnicas electroquímicas.

El concreto armado en entornos con iones de sulfato y cloruro está expuesto a un deterioro significativo de la masa del concreto y del refuerzo de acero. El ión de sulfato causa la formación de etringita que provoca expansiones y grietas en la estructura, permitiendo al ión de cloruro un ingreso rápido en esta. El ión de cloruro rompe la capa pasiva del acero, comienza la corrosión de este y la formación de picaduras que comprometen la integridad de la estructura del concreto armado.

Se evaluaron los daños causados por el ión de sulfato a la masa de concreto mediante pruebas de resistencia a la compresión y evaluación del porcentaje de variación de masa, además se determinaron las densidades de corriente de corrosión con el fin de evaluar los efectos provocados en el acero por los iones de sulfato y cloruro a través de las siguientes técnicas electroquímicas: potencial de circuito abierto (OPC), resistencia a la polarización lineal (LPR), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y pulso galvanostático de corta duración (PGM).

Se elaboraron especímenes con una dosificación de las mezclas de concreto peso a peso con tres relaciones de agua/cemento ($a/c = 0.4, 0.5, \text{ y } 0.6$) y con 10% de microsíllice como aditivo. Estos fueron expuestos durante 180 días a soluciones de 3000 y 6000 ppm de Na_2SO_4 y 3,5% de NaCl, con ciclos de 24 horas de humedecimiento y secado.

Se determinó que los especímenes que fueron sumergidos en mayor concentración de Na_2SO_4 y de mayor relación agua/cemento sufrieron mayor daño en la masa de concreto y en el refuerzo de acero por la acción de los iones de sulfato y cloruro.

* Proyecto de Grado

** Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela De Ingeniería Química. Director. Ing. Darío Yesid Peña Ballesteros

SUMMARY

TITLE: EVALUATION OF STEEL CORROSION EMBEDDED IN CONCRETE WITH SILICA FUME ADDITION IN AQUEOUS SOLUTION OF SULFATE AND CHLORIDE*.

AUTHOR: MOLINA MEDINA, Gustavo Carlos**

KEYWORD: etringita, silica fume, sulphate ion, chloride ion, corrosion current density, electrochemical techniques.

The reinforced concrete in environments with sulphate and chloride ions is exposed to a significant deterioration of the concrete mass and steel reinforcement. The sulphate ion causes the etringita formation which provokes expansions and cracks in the structure, allowing the chloride ion a fast deposit in this. The chloride ion breaks the passive layer steel, starts the steel corrosion and the bites formation that compromise the integrity of the reinforced concrete structure.

Assessed the damages caused by the sulphate ion to the concrete mass through compression resistance tests and the assessment of the variation mass percentage, also it was determined the corrosion current densities to evaluate the effects produced in the steel by the sulphate and chloride ions by means of the following electrochemical techniques: open potential circuit (OPC), Linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Pulse Galvanostatic for Measurement (PGM).

Specimens were elaborated with a dosage of the concrete mixture weight to weight with three relationships water/cement ($w/c= 0.4, 0.5, y 0.6$) and with 10% silica fume as additive. Those were exposed for 180 days to 3000 and 6000 ppm of Na_2SO_4 and 3.5% of NaCl solutions with moistening and drying 24-hour cycles.

It was determined that the specimens which were submerged in the largest concentration of Na_2SO_4 and in the highest relationship water/cement suffered the furthest damage in the concrete mass and in the steel reinforcement by the action of the sulphate and chloride ions.

* Undergradation thesis.

** Faculty of engineering physical - chemistry, school of chemical engineering. Project Director Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros.

INTRODUCCIÓN

El concreto normalmente se utiliza como recubrimiento de las estructuras de acero, al cual protege de la corrosión, ya que permite la formación de una barrera física que aísla la zona de contacto entre el acero y el medio.

Cuando el concreto se encuentra en ambientes con contenidos de iones de sulfato y cloruro, la protección brindada al acero puede desaparecer, ya que el ión sulfato al entrar en contacto con el cemento produce reacciones químicas que causan el deterioro del concreto creando expansiones, debilitamiento de la estructura y la pérdida de masa. Cuando en el concreto hay expansión se dice que también existe agrietamiento, permitiendo que la permeabilidad aumente, lo cual conlleva a que el ión cloruro penetre fácilmente en el interior y ataque de una forma rápida y concentrada al acero embebido, causando una disolución localizada de la capa pasiva, dando lugar a ataques puntuales que conllevan a la corrosión del acero embebido en el concreto.

Para evaluar los daños ocasionados en el concreto por los iones sulfato y cloruro, existen diferentes técnicas. Una de las técnicas para evaluar los daños causados por el sulfato es por la localización de la etringita en la pasta de concreto, la cual ocasiona expansión y pérdida de masa.

Para evaluar los daños ocasionados por los iones cloruros no se tienen medidas directas, si no que se realizan indirectamente a través de técnicas electroquímicas, que dan un indicio de cómo está corroído el acero por acción de los iones cloruros; Se realizó un estudio comparativo de diferentes técnicas electroquímicas para evaluar la velocidad de corrosión, las técnicas electroquímicas fueron: potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización, espectroscopía de impedancia y pulso galvanostático.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto sobre estructuras de concreto armado de los iones sulfato y cloruro.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la degradación ocasionada por los iones sulfatos en la pasta de concreto.
- Determinar la densidad de corriente de corrosión del refuerzo del concreto en presencia de cloruros y sulfatos a través de técnicas electroquímicas.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1 GENERALIDADES DEL CONCRETO U HORMIGÓN ARMADO

El concreto es el producto resultante de la mezcla de un aglomerante (generalmente cemento, arena, grava o piedra triturada y agua), que al fraguar y endurecer adquiere una resistencia similar a la de las mejores piedras naturales. Las características del concreto dependen de la naturaleza del cemento y de la cantidad de agua utilizada [1].

2.1.1 Cemento portland. Es un material aglomerante con propiedades de adherencia y cohesión, que le permiten unir fragmentos minerales para formar un todo compacto con resistencia y durabilidad adecuada. Sus componentes se nombran en la tabla 1[1].

2.1.2 Acero de refuerzo. El acero de refuerzo, es una aleación hierro-carbono, que generalmente tiene un acabado superficial en relieve llamado corrugado y se genera con fines técnicos de sismo resistencia.

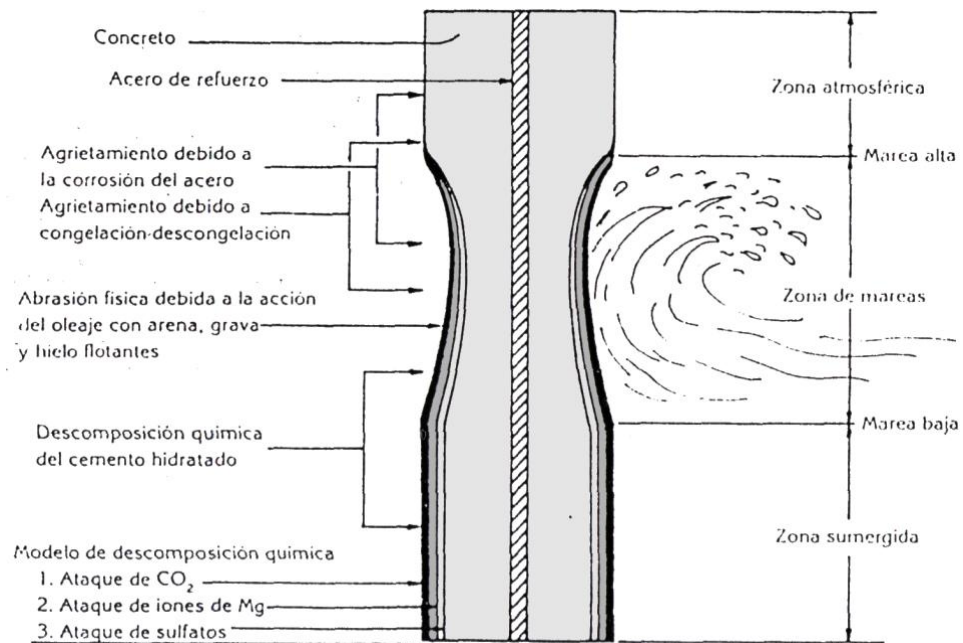
2.1.3 Aditivos en el concreto. Un aditivo es definido por la Norma ASTM C-125, como un material que no siendo agua, agregado, cemento hidráulico, o fibra de refuerzo, es empleado como un ingrediente del concreto y es añadido a la tanda inmediatamente, antes o durante su mezclado [2].

2.1.3.1 Humo de sílice o Microsílice. El humo de sílice (microsílice), consta principalmente de partículas esféricas de dióxido de silicio amorfo que proviene de la producción de sílice y aleaciones de sílice. Tiene una superficie específica de 18-25m²/gramo y es una puzolana altamente reactiva. La dosis estándar de humo de sílice es de 5 a 10% máximo del peso del cemento, la microsíllice permite que el concreto sea menos impermeable al agua y sustancias químicas como los iones cloro y sulfato [2].

2.2 DURABILIDAD DEL CONCRETO

Los principales efectos que influyen adversamente en la durabilidad del concreto pueden clasificarse como físicos y químicos y se pueden destacar los siguientes como lo muestra la figura 1, donde se muestran sus zonas de ataque en el ambiente marino [3].

Figura 1. Representación del concreto expuesto en un medio ambiente marino.



Fuente: Calderón W. 2002

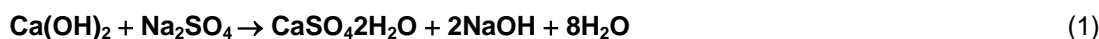
2.2.1 Ataque de Sulfatos en el concreto. El mecanismo de la reacción química del ión sulfato como sustancia agresiva, consiste en la formación de una sal fuertemente expansiva, que produce la fisuración y agrietamiento del concreto, los iones sulfato, son iones despasivantes que al intervenir en la degradación del hormigón pueden permitir que el acero del armado, quede expuesto al medio, originándose así su corrosión, las partes más susceptibles a ser atacada por iones sulfato se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Compuestos mineralógicos del cemento Portland

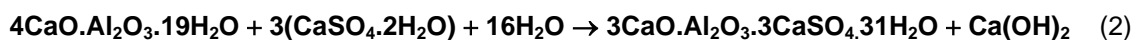
	Característica resistencia mecánica	Hidratación		Observaciones
		Velocidad	Calor	
C₃S: Silicato-tricálcico	Desarrolla resistencias mecánicas a edades tempranas	Rápida	Alto	Principal responsable resistencias mecánicas
C₂S: Silicato-bicálcico	Desarrolla resistencias mecánicas a edades últimas	Lenta	Bajo	Resistencias mecánicas a largo plazo
C₃A: Aluminato-tricálcico	Genera gran calor de hidratación y participa de resistencias mecánicas a edades tempranas	Muy rápida	Muy alto	Responsable fraguado rápido. Sensible a sulfatos
C₄AF: Ferroaluminato-tetracálcico	No desarrolla resistencias mecánicas	Lenta	Moderado	No aporta resistencia mecánica

Fuente: Aguilar Mundaca Rebeca Paz 2007

La acción del sulfato de sodio es doble, reacciona primero con el hidróxido de calcio generado durante la hidratación del cemento, formando sulfato de calcio e hidróxido de sodio. A su vez el sulfato de calcio ataca al aluminato tricálcico formando etringita, ecuaciones (1) y (2).



Hidróxido de Calcio Sulfato de Sodio Yeso Hidróxido de Sodio Agua



Aluminato Yeso Agua Etringita Hidróxido de Calcio

El concreto que se encuentra entre las marcas de las mareas y está expuesto a humedecimiento y secado alternados, presenta un grave ataque, mientras que el concreto que queda permanentemente inmerso en el agua, presenta un ataque menor [1].

2.3 CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EN EL CONCRETO

Para el acero embebido en el concreto (*hormigón*), la corrosión da como resultado la formación de óxido que tiene 2 a 4 veces el volumen del acero original y la pérdida de sus propiedades mecánicas óptimas. La corrosión

produce además descascaramiento y vacíos en la superficie del acero de refuerzo [5].

El hormigón ofrece una protección al acero no solo por aislarlo del medio ambiente, además, el líquido encerrado en los poros del hormigón es un electrolito que puede formar un óxido protector natural. Este proceso es llamado pasivación, esto es, cuando en condiciones ideales, por su elevada alcalinidad ($\text{pH} > 12$), el cemento del concreto le provee al acero de refuerzo una suficiente protección anticorrosiva mediante la formación de una capa fina de óxido estable que frena el proceso de corrosión [4].

Sin embargo, pueden darse ciertas circunstancias en las que no tenga lugar esta pasivación del acero o que, si se produce, no sea lo suficientemente efectiva como para impedir por completo los fenómenos de corrosión. Las circunstancias que causan que la protección puede llegar a desaparecer son:

- Defectos en el hormigón: grietas, huecos de grava, recubrimiento demasiado delgado de hormigón sobre las armaduras o degradación por acción de sulfatos.
- Por la acción electroquímica que involucra el ión cloruro en presencia de oxígeno.
- Cuando se produce rompimiento de la capa pasivante se establece la formación de una celda electroquímica en la que el concreto va a ser el electrolito [4].

La corrosión del acero involucra una reacción anódica:



Además de una reacción catódica:



Estas reacciones deben ser simultáneas y se dan en presencia de agua [6].

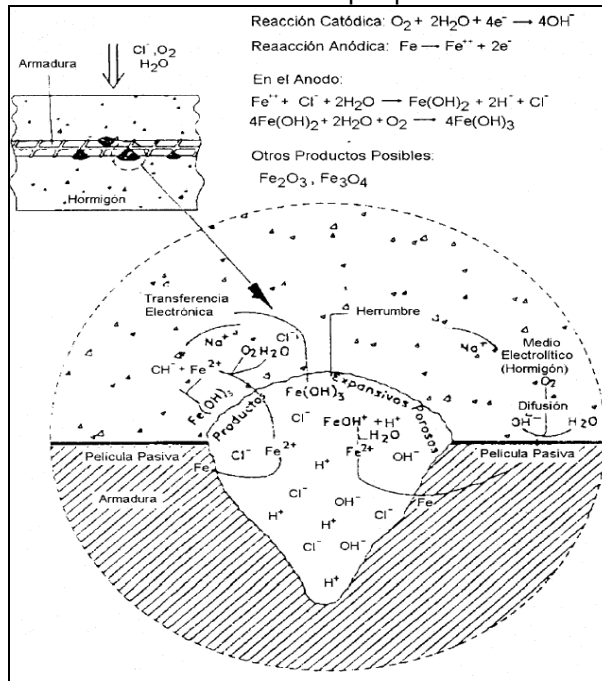
2.3.1 Corrosión por acción de sulfatos. Los iones sulfatos al penetrar el concreto provocan la despasivación del acero, formando pilas electroquímicas, desencadenando la corrosión del acero de refuerzo. Los iones sulfatos tienen limitaciones al alcanzar la estructura de acero debido a su gran tamaño en comparación con los iones cloruros, y además de sus reacciones con la pasta de cemento que disminuye la concentración de iones sulfatos a medida que avanza hacia el acero [6].

2.3.2 Corrosión por acción de cloruros. En los concretos cuya superficie está expuesta a procesos de humedecido y secado con un ataque externo de cloruro, se puede presentar un enriquecimiento de los cloruros en el interior del concreto. En efecto, durante el humedecimiento el agua que penetra por succión capilar deposita los cloruros, y durante el secado el agua se evapora, permitiendo un nuevo ciclo con un posterior humedecimiento.

Los cloruros de la solución poro del hormigón, puede causar roturas localizadas en puntos debilitados de la capa protectora del acero, lo que se conoce como despasivación.

El proceso de corrosión puede darse como sigue: El ión cloruro actúa como un catalizador para la oxidación tomando parte activa en la reacción. Al oxidar al acero para formar cloruro férrico, el FeCl se arrastra en la solución, donde reacciona con los iones hidroxilos disponibles para formar hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Este libera iones cloro y consume iones hidroxilo como se muestra en la figura 2, los electrones liberados en la reacción de oxidación fluyen a través del acero hasta la superficie catódica. Este proceso resulta en una concentración de ion cloruro y una reducción del pH que favorece la ruptura continua de la película pasivante de óxido [8].

Figura 2. Mecanismo de corrosión por picadura de la armadura



Fuente: Fontana, M. G. (1967) [16]

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 límites de ión cloruro en el concreto en el caso de concreto armado expuesto a la acción de los cloruros fija un límite de 0.15% por el reglamento del ACI (American Concrete Institute, Instituto Americano del Concreto), así mismo, para concretos armados secos o protegidos de la humedad, el reglamento del ACI determina un porcentaje del 1% [8].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran todos los aspectos relacionados con la preparación de las probetas, caracterización de los materiales empleados, mediciones para determinar la pérdida de resistencia y la variación de masa en el concreto en soluciones de Na_2SO_4 de concentraciones de 3000, 6000 ppm y NaCl al 3.5%. Probetas con acero de refuerzo a las cuales se les realizaron diferentes pruebas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

La revisión bibliográfica se llevó a cabo durante todo el desarrollo de la investigación, recopilando información acerca del concreto, su susceptibilidad al ataque de sulfatos; Los fenómenos de corrosión del acero embebido y técnicas electroquímicas usadas para determinar la velocidad de corrosión.

3.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se consideraron 3 relaciones agua/cemento (a/c) con 10% de microsílíce en la mezcla y 2 concentraciones de Na_2SO_4 .

Con el objeto de plasmar un análisis representativo del efecto que producen el Na_2SO_4 y el NaCl en la pasta de concreto y en el acero de refuerzo del concreto, se sumergieron los especímenes en soluciones que contenían 3000 y 6000 ppm de Na_2SO_4 , cada una con 3.5% de NaCl , a las cuales se les realizaron ciclos de humedecimiento y secado de 24 horas cada uno. Se fabricaron 6 probetas de concreto por cada concentración de Na_2SO_4 para compresión y 12 discos de concretos sin refuerzo por cada relación de mezcla. Estos discos fueron utilizados para pruebas de variación de la masa y de DRX para la determinación de etringita; aparte, se consideraron 2 probetas con refuerzo por cada concentración de Na_2SO_4 , las cuales se emplearon en las pruebas electroquímicas.

Además se realizaron pruebas de compresión para diferentes tiempos de curado y medidas de resistencia a diferentes tiempos de inmersión.

En total, fueron 36 discos y 36 cilindros de concreto en total (24 sin refuerzo, 12 con refuerzo), en los cilindros con refuerzo se embebieron 2 electrodos de trabajo por cada probeta de concreto, para un total de 8 electrodos por tipo de mezcla.

Tabla 2. Relación de la cantidad de probetas.

ENSAYO	CANTIDAD DE PROBETAS						
	Curado 2 por cada relación a/c	Na ₂ SO ₄ 3000 PPM			Na ₂ SO ₄ 6000 PPM		
		a/c = 0.4	a/c = 0.5	a/c = 0.6	a/c = 0.4	a/c = 0.5	a/c = 0.6
Discos	-	6	6	6	6	6	6
Compresión	6	-	-	-	-	-	-
Compresión (inmersión)	-	3	3	3	3	3	3
Electroquímicas	-	2	2	2	2	2	2

Fuente: autor del proyecto.

3.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS ESPECÍMENES.

Se asignó una nomenclatura a cada espécimen para la identificación de los diferentes parámetros de estudio (*tabla 3*), los números y letras se refieren a:

- **4, 5 y 6** a la relación agua/cemento ($a/c = 0.4, 0.5$ y 0.6).
- **D** discos elaborados por el corte de un cilindro de concreto entero.
- **A** espécimen sumergido en solución 3000 ppm de Na₂SO₄.
- **B** espécimen sumergido en solución 6000 ppm de Na₂SO₄.
- **C** espécimen para pruebas de compresión.

Tabla 3. Identificación de los especímenes

ENSAYO	CANTIDAD DE PROBETAS						
	Curado	Na ₂ SO ₄ 3000 PPM			Na ₂ SO ₄ 6000 PPM		
		a/c = 0.4	a/c = 0.5	a/c = 0.6	a/c = 0.4	a/c = 0.5	a/c = 0.6
Discos	-	4AD	5AD	6AD	4BD	5BD	6BD
Compresión	4C-5C-6C	-	-	-	-	-	-
Compresión (inmersión)	-	4AC	5AC	6AC	4BC	5BC	6BC
Electroquímicas	-	4A	5A	6A	4B	5B	6B

Fuente: autor del proyecto.

3.4 ENSAYOS REALIZADOS

Las pruebas que se realizaron para el desarrollo del proyecto fueron: resistencia a la compresión de las mezclas de concreto, variación de la masa, cuantificación de etringita por DRX y ensayos electroquímicos para el acero embebido.

3.4.1 Evaluación del ataque de los iones de sulfatos en el concreto.

3.4.1.1 Ensayos de Resistencia a la Compresión: Se realizó la prueba de resistencia a la compresión de las mezclas de concreto sin acero de refuerzo para cada tiempo de curado y para los cilindros inmersos en las soluciones teniendo en cuenta la norma ICONTEC 673.

3.4.1.2 Variación en la masa: Se realizaron registros del peso de los discos de concreto al finalizar su etapa de curado y cada 2 semanas desde la primera inmersión en las soluciones de 3.5% de NaCl con 3000 y 6000 ppm de Na₂SO₄ con 2 días de secado para evitar errores en los registros por contenido de agua en los poros.

3.4.1.3 Cuantificación de la etringita por DRX (Difracción de rayos x): Las muestras de DRX se trituraron hasta la malla 400 intentando que la mayoría de granos de arena quedaran retenidos, con el fin de que el cuarzo no

enmascarara los picos de las fases que se estudiaron, luego se empacó y se llevó al laboratorio respectivo para ser analizado [10].

3.4.2 Técnicas electroquímicas aplicadas al acero de refuerzo en el concreto. El tiempo total de exposición fue de 4 meses realizando ciclos de secado cada 24 horas, en estos 4 meses se realizaron las pruebas electroquímicas de forma periódica.

3.4.2.1 Equipo utilizado: Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato marca GAMRY (Software Gamry Framework versión 3.2). Así mismo, todas las medidas se realizaron en condición de inmersión parcial de 2/3 de la probeta en una solución conductora de 3.5% de NaCl con 3000 y 6000 ppm de Na₂SO₄.

3.4.2.2 Celda electroquímica: La celda electroquímica, constó de un arreglo de tres electrodos, que incluyó un electrodo de trabajo (alambre central de un torón empleado en los concretos pretensados), un electrodo de referencia de plata/ cloruro de plata en compartimiento separado (capilar de Luggin) y un contraelectrodo de acero inoxidable 304. En la figura 3 se muestran imágenes del montaje empleado.

Características de la solución analítica:

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

Figura 3. Diagramas esquemáticos de la celda de tres electrodos para ensayos electroquímicos.



3.4.2.3 Potencial de media celda: Las medidas de potencial en circuito abierto se realizaron siguiendo la norma ASTM C 876-91 “Standard Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete”. A partir de este ensayo se obtuvo la curva voltaje vs tiempo, fue necesaria la estabilización del sistema durante 5 minutos antes de verificar el potencial de corrosión.

3.4.2.4 Resistencia a la polarización: Las medidas de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron siguiendo la norma ASTM G 59 “Standard Practice for Potenciodynamics Polarization Resistance Measurements”. Se utilizó una velocidad de barrido de 0.17 mV/s, en un rango de potencial desde -20 mV hasta +20 mV a partir del potencial de corrosión, con el fin de determinar el valor de la pendiente de la curva (potencial vs. densidad de corriente) y hallar la densidad de corriente de corrosión por medio de la ecuación de Stern-Geary (ecuación (5)). En las medidas se utilizó la constante B como 26 mV para acero activo y 52 mV para acero pasivo, situación que es ampliamente aceptada en la literatura internacional [9].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (5)$$

3.4.2.5 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica: Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia desde 100.000 Hz

hasta 0.01Hz, imponiendo una señal sinusoidal AC de 20 mV y 7 puntos por década.

3.4.2.6 Pulso Galvanostático: Se utilizó una amplitud del pulso de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 segundos de duración, con el fin de garantizar la no perturbación del electrodo de trabajo de manera sustancial y no permitir al sistema electroquímico iniciar el proceso faradáico de transporte de carga. La determinación de la densidad de corriente de corrosión se desarrolló por medio de la ecuación de Stern-Geary (ecuación (5)).

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

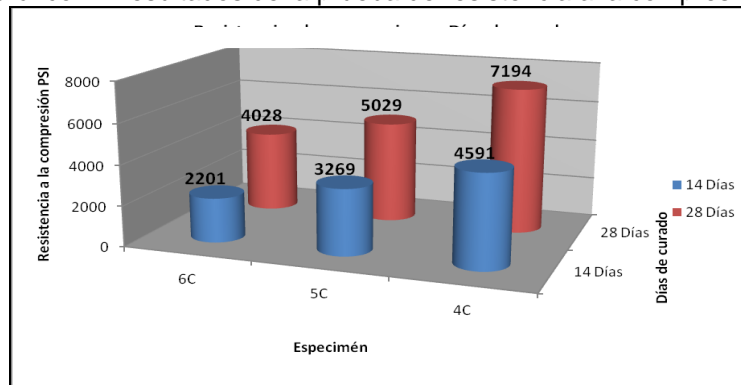
4.1 EVALUACIÓN DEL ATAQUE DE LOS IONES DE SULFATOS EN EL CONCRETO

4.1.1 Pruebas de resistencia a la compresión

4.1.1.1 Resistencia a la compresión vs días de curado: Los resultados obtenidos para cada relación de agua/cemento 4C (0,4 Microsílice para compresión), 5C (0,5 Microsílice para compresión) y 6C (0,6 Microsílice para compresión), a los 14 y 28 días.

En el gráfico 1 (tabla 17 anexo C), se puede observar la influencia de la relación agua/cemento y de la microsílice sobre la resistencia a la compresión desarrollada por las mezclas a los 14 y 28 días de curado.

Gráfico 1. Resultados de la prueba de resistencia a la compresión.

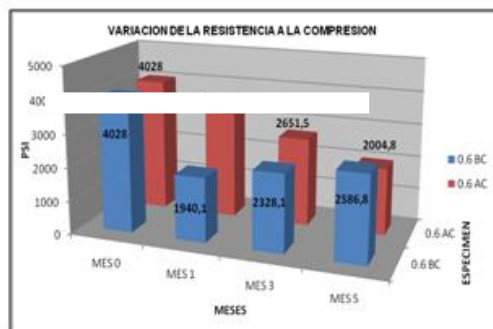


Fuente: autor del proyecto.

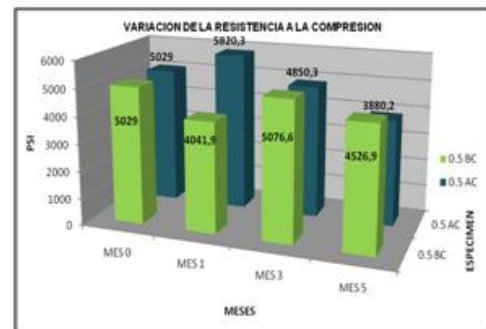
Como se puede observar en el gráfico 1, a los 14 días de curado el espécimen 6C desarrolla una baja resistencia a la compresión en relación a los especímenes 5C y este a su vez con relación al espécimen 4C; posteriormente a los 28 días continuo aumentando, conservándose el comportamiento ($4C > 5C > 6C$).

4.1.1.2 Resistencia a la compresión vs. tiempo de inmersión en las soluciones: En el gráfico 2 (tabla 18 anexo C) se puede observar el comportamiento que presentan los especímenes de cada relación en respuesta a la concentración de sulfatos a que fueron sometidas, el comportamiento con respecto a la resistencia a la compresión se mantiene según lo predicho por trabajos anteriores [1], en los cuales, a mayor relación agua/cemento, la resistencia disminuye.

Gráfico 2. Variación de la resistencia a la compresión (a) 0,6Microsílice, (b) 0,5Microsílice y (c) 0,4Microsílice.



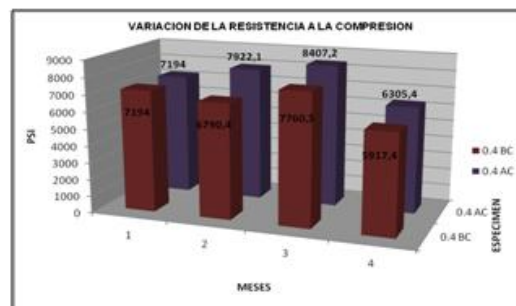
(a)



(b)

(c)

(a)



Un resultado un poco normal fue el dado al comparar los especímenes de la misma relación a diferente concentración de sulfatos, Aguilar [1] indica que a mayor concentración de sulfatos, las propiedades del concreto van a deteriorarse, disminuyendo así su resistencia a la compresión, pero al observar el gráfico 2 se puede entender que los especímenes con mayor concentración de sulfatos (BC= 6000 ppm.), en los últimos meses, son más resistentes que los de menor concentración de sulfatos (AC= 3000 ppm.) siendo la resistencia de los especímenes BC al primer mes mucho menor debido a un gran avance en la pérdida de adherencia del concreto lo que ocasiona menor resistencia a la compresión, con el transcurrir del tiempo, los especímenes BC se vuelven más resistentes, ya que los espacios en los poros y grietas son ocupados por la etringita que se ha formado por la acumulación de sulfatos y la continua hidratación del cemento, brindando un aumento de resistencia a los especímenes, en cambio en los especímenes AC el ataque continua con el transcurrir del tiempo, y así la degradación del concreto y pérdida de resistencia.

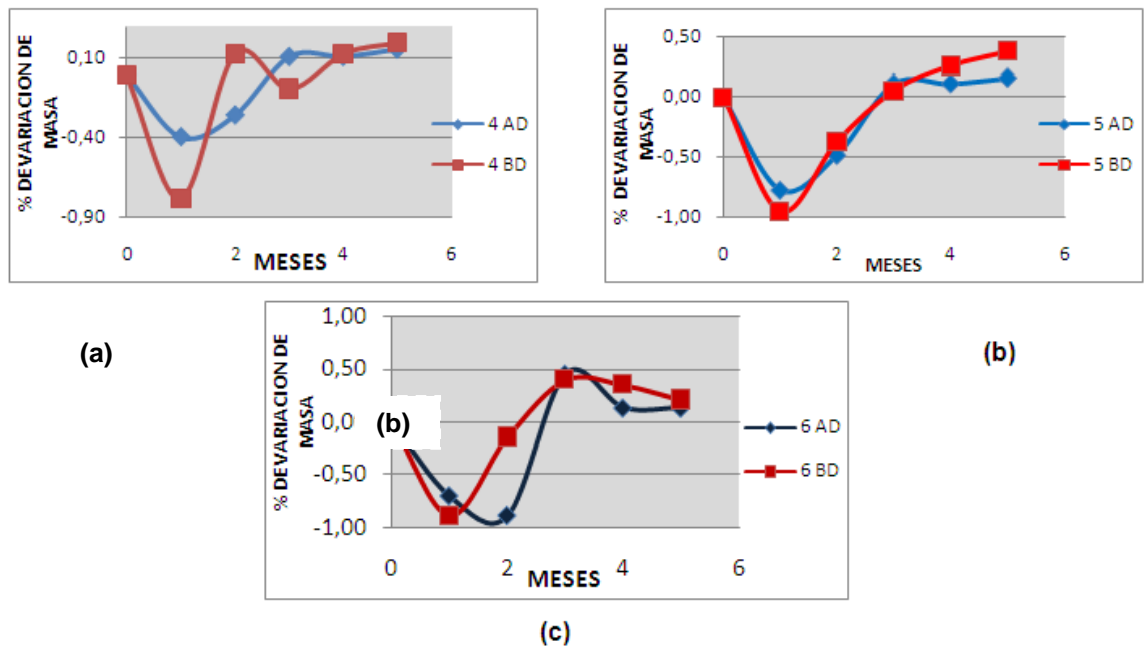
Un caso especial ocurre con los especímenes 4AC y 4BC en estos el comportamiento no se desvía de la teoría debido a que la penetración de los iones sulfatos es mínima ya que hay una disminución de los poros por la acción de la microsílíce.

4.1.1.3 Variación de la masa: Para la evaluación de la variación de masa se escogieron los discos más representativos, los cuales tuvieron comportamientos grupales, teniendo en cuenta el promedio entre todos los 12 discos y su varianza con respecto a este promedio para cada una de las relaciones sumergidas en 3.5% de NaCl y 3000 y 6000 ppm. Con lo cual se obtuvieron un espécimen para cada relación y concentración de Na_2SO_4 .

Medrano y Ortiz [18] indican que el porcentaje de variación de masa aumenta a medida que transcurre el tiempo, el aumento se debe a la formación de productos de hidratación y acumulación de sulfatos, los ciclos de inmersión

descritos por estos autores fueron menores a 30 días, caso contrario a los ciclos que se realizaron en este trabajo cuyos tiempos fueron mayores por lo cual va a existir diferencia entre los datos obtenidos como se describe a continuación en el gráfico 3.

Gráfico 3. % de variación de masa (a) 0,4 Microsilíce, (b) 0,5 Microsilíce y (c) 0,6 Microsilíce



En el gráfico 3 (tabla 19 anexo C) se observa que el porcentaje de variación de masa disminuye los primeros meses debido a que los iones sulfatos atacan de una manera muy agresiva al concreto, causando daños en la micro estructura y desprendimiento del gel, esta disminución es mayor en los especímenes que fueron expuestos a mayor concentración de sulfatos; Después de estos primeros meses se presenta un incremento del porcentaje de variación de masa debido a la formación de etringita, además de una acumulación de sulfatos y cloruros en los poros y grietas.

A mayor relación agua/cemento, el porcentaje de variación de masa es mucho mayor, debido al aumento de los poros, que facilita la entrada de los iones sulfatos produciendo una acumulación en la estructura del concreto.

4.1.1.4 Cuantificación de la etringita por DRX (Difracción de rayos x): Los datos esperados con respecto al DRX no fueron los más esperados debido al porcentaje de etringita, el cual en las muestras es pequeño con respecto al que se esperaba encontrar, pero aun así, es de vital importancia ya que indica la incidencia que tiene los iones sulfatos con respecto a la calidad de la relación a/c y la concentración del sulfato.

Tabla 4. Porcentaje de Etringita por DRX (Difracción de Rayos X)

RELACION	% DE ETRINGITA	
	3000 PPM de Na ₂ SO ₄	6000 PPM de Na ₂ SO ₄
0,4 M	0	0,5
0,5 M	1,3	1,7
0,6 M	1,6	1,7

La tabla 4 indica que el aumento de etringita va a estar determinado por el aumento de la relación agua/cemento y el aumento de la concentración de los iones sulfatos en la solución a la que fueron sometidos los especímenes de concreto; en la relación 0,4M con una concentración de 3000 ppm de iones sulfatos, el porcentaje de etringita detectado por el DRX es mínimo.

4.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

La evaluación y valoración de estas pruebas está basada en el criterio de Berke [22], el cual indica que para que un área expuesta de 3,52 cm², habrá una corrosión severa sí la $R_p < 5104 \text{ ohm.cm}^2$, y de inicio de la corrosión o despasivación, sí la $R_p < 12742,4 \text{ ohm.cm}^2$. Valores superiores a 12742,4 ohm.cm² indican un estado pasivo del acero.

Y todo ello con base a experimentaciones llevadas a cabo con diversos cementos Portland.

Para evaluar el estado del acero en los especímenes se empleo el siguiente criterio.

Tabla 5. Criterio para interpretar las densidades de corriente de corrosión.

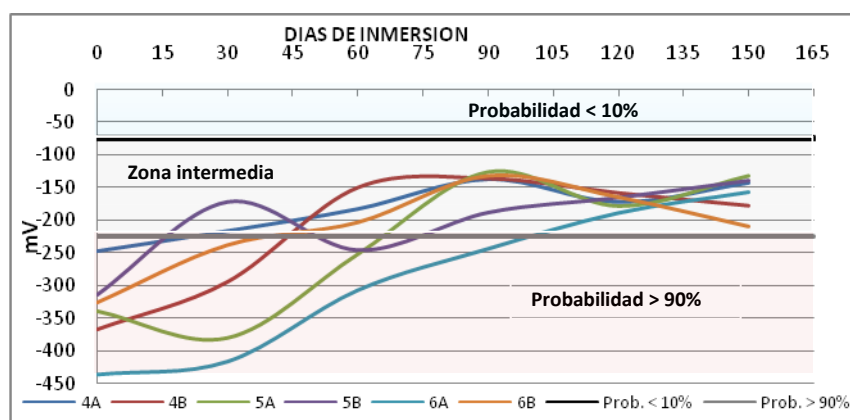
icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	icorr $\times 0.0116$ (mm/año)	Grado de Corrosión
< 0.1	< 0.00116	Despreciable
0.1 - 0.5	0.00116 - 0.0058	Moderado
0.5 – 1	0.0058 - 0.0116	Elevada
> 1	> 0.0116	Muy elevada

Fuente: autor del proyecto.

4.2.1 Potencial de circuito abierto (OPC). El análisis de las gráficas de potencial a circuito abierto obtenidas de cada una de las probetas en estudio, se realizó de acuerdo a los criterios de evaluación establecidos por la norma ASTM C-876-91, tal como se observa en el gráfico 4 (tabla 20 anexo C); Todos los especímenes comienzan con un 90% de probabilidad de estar en estado de corrosión pero con el transcurrir del tiempo se acercan hacia la zona de probabilidad intermedia, se puede observar que la relación agua/cemento de los especímenes es independiente del tiempo en el que se tarden los especímenes en llegar a la zona intermedia.

Los especímenes expuestos a mayor concentración de Na_2SO_4 requieren menor tiempo para entrar a la zona intermedia, indicando la formación en ellos de una capa pasiva en un tiempo menor, los potenciales muy negativos de los especímenes de concentración de 3000 ppm de Na_2SO_4 no implica que se encuentren en estado activo, ya que puede existir restricción de oxígeno en el concreto; el espécimen 5B es el único que sufre una pasivación y despasivación por la formación de una capa inestable, que con el tiempo al igual que en los otros especímenes llega a estabilizarse por completo.

Gráfico 4. Valores de Potencial de Circuito Abierto (OPC) .

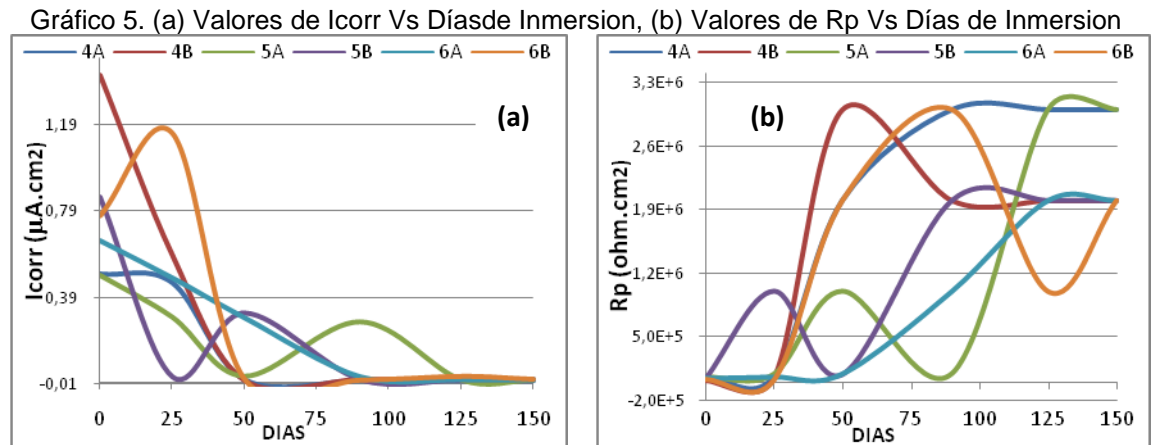


En la tabla 21 del anexo C, se puede observar las distintas reacciones que se producen en el momento en que el acero embebido está en el día cero de inmersión, al estar en una probabilidad mayor del 90% y al momento de dirigirse hacia la zona intermedia, esta tabla muestra que el comportamiento se podría asociar a que en la superficie del acero comienza la nucleación y crecimiento de una película de hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$, luego al estabilizarse por completo en la zona intermedia indica la transformación de la capa prepasiva de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a magnetita ó a un óxido férrico [20].

4.2.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL). En el gráfico 5 (tabla 22 anexos C) se puede observar los distintos valores para las R_p y densidades de corriente de corrosión obtenidas a través de la prueba de resistencia a la polarización lineal. Comparando las relaciones agua/cemento se observa que en los primeros días la densidades de corrosión son altas lo que indican una corrosión severa del acero, que con el pasar del tiempos se va disminuyendo progresivamente como muestran los especímenes 4A y 4B, lo que no ocurre con las demás relaciones como les sucede a los especímenes 5A y 5B en los cuales se observan comportamientos fluctuantes en el valor de I_{corr} lo que indica ciclos de despasivación y pasivación debido a la formación de una débil capa que con el transcurrir del tiempo se estabiliza, estos ciclos solo se observan en OPC para el espécimen 5B, al final todos los especímenes

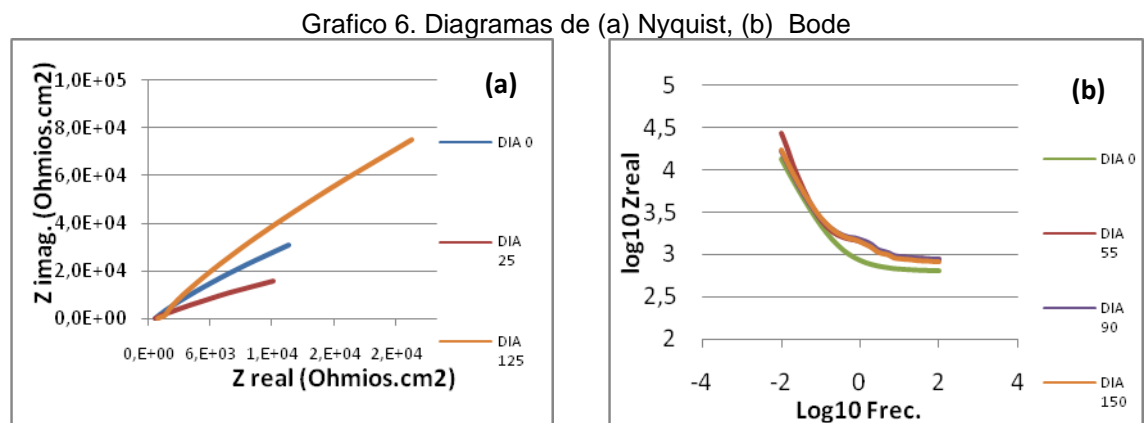
muestran una disminución de la I_{corr} que muestra una débil pasivación y una corrosión moderada.

La forma en que se obtuvieron los valores de R_p para cada curva de polarización se describe en el anexo C.



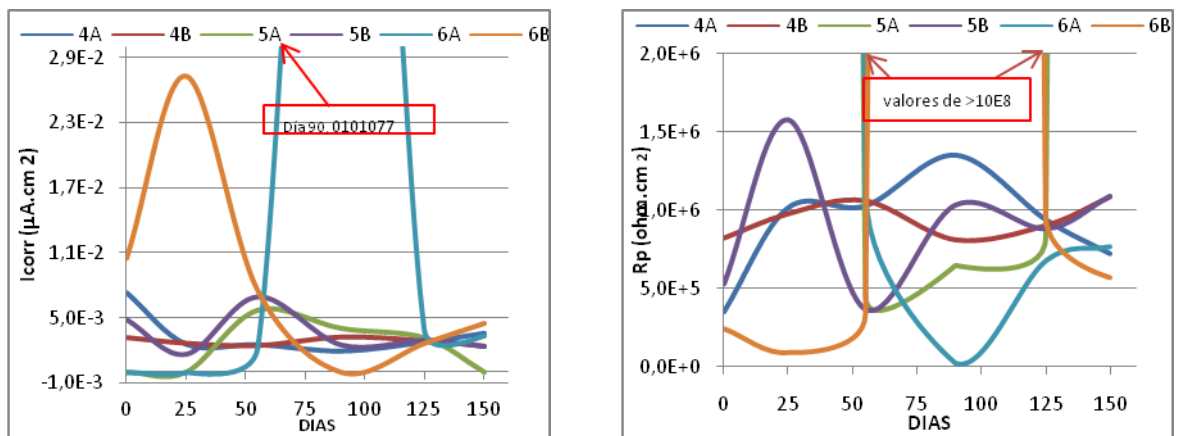
Con respecto a las concentraciones de sulfatos y el valor de R_p , los especímenes con mayor concentración presentaron una mayor disminución de la R_p al transcurrir los ciclos de inmersión y secado, debido a que el ataque de los iones sulfato y cloruro es más severo por el alto perfil de concentración de estos iones, lo que causa mayor disolución de la capa pasiva con el transcurrir del tiempo.

4.2.3 Espectroscopía de impedancia Electroquímica (EIS)



Estos gráficos proporcionan información sobre el estado del acero en cada uno de los especímenes para así determinar con el tiempo, si el acero está en estado de pasivación o en estado activo, en el gráfico 6(a) la disminución de pendiente indica que se esta formando una capa pasiva sobre el acero y en el gráfico 6(b) la disminución de la pendiente indica el detriero de esta capa pasiva.

Gráfico 7. (a) Valores de I_{corr} Vs Días de Inmersion , (b) Valores de R_p Vs Días de Inmersion



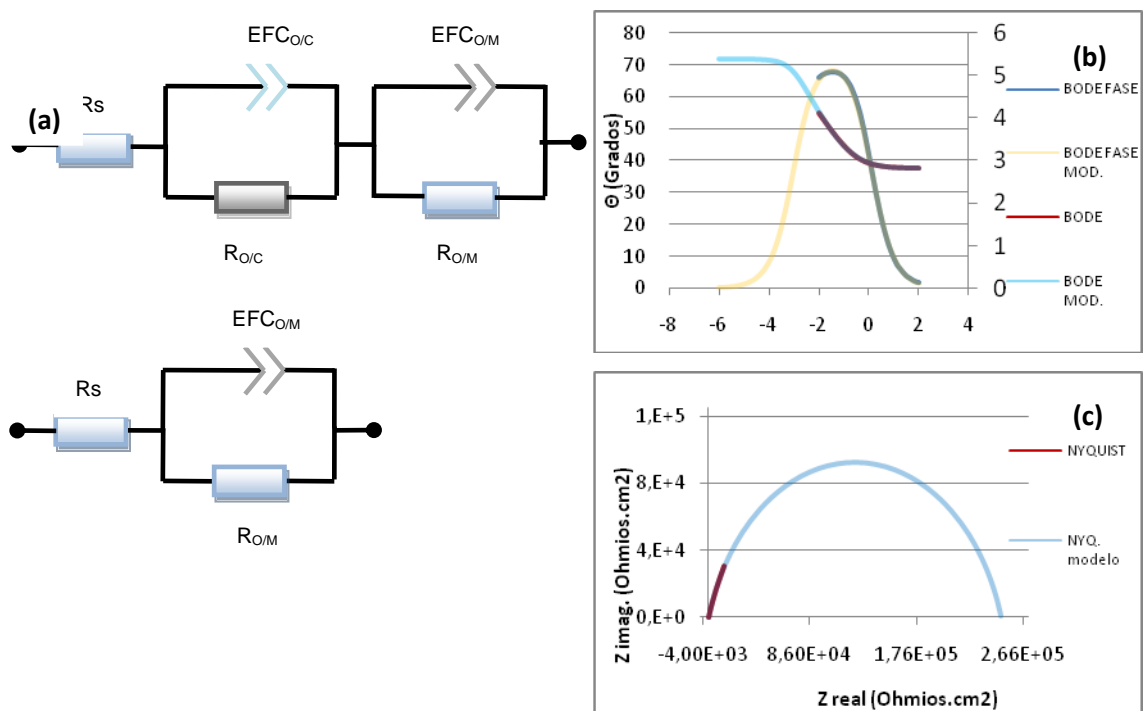
Se observa en el gráfico 7 (a) y (b) (tablas 23 y 24 anexo C) y en las tablas 25 y 26 del anexo C, que el acero en cada uno de los especímenes se encuentran en un estado, que va de la despasivación a la prepasivación con el tiempo, lo que indica que se establece una competencia de reacciones entre la pasivación y despasivación del acero, en la que finalmente prevalece la pasivación por la estabilidad de la capa, indicando una disminución de la I_{corr} ; En el transcurrir de los ciclos no hubieron gestos de presentarse una corrosión considerable excepto por el espécimen 6A que en el día 90 presentó una I_{corr} elevada.

En los especímenes 5A y 6A se observa la presencia de procesos de difusión al comienzo de los ciclos de inmersión y secado por formación de una capa porosa e inestable sobre el acero en el tiempo de curado (25 días), en el espécimen 6B se observa también este proceso controlado por procesos difusivos de los iones sulfatos y cloruros (día 90), Con respecto a la relación a/c se puede decir que no hay una influencia muy clara con respecto a las

concentraciones de sulfatos. Bermudez [6] indica que entre mayor sea su concentración más corrosión presentará el acero, en este caso solo se observa que a medida que aumenta la concentración de sulfatos los valores de R_p y I_{corr} de los especímenes son muy inestables con el tiempo, lo mismo sucede con los especímenes que tienen mayor relación de agua/cemento.

Para determinar el valor de R_p y de I_{corr} por Espectroscopía de Impedancia es necesario modelar a través de un circuito eléctrico (gráfico 8 (a)) el cual permite realizar calculos a frecuencias muy bajas.

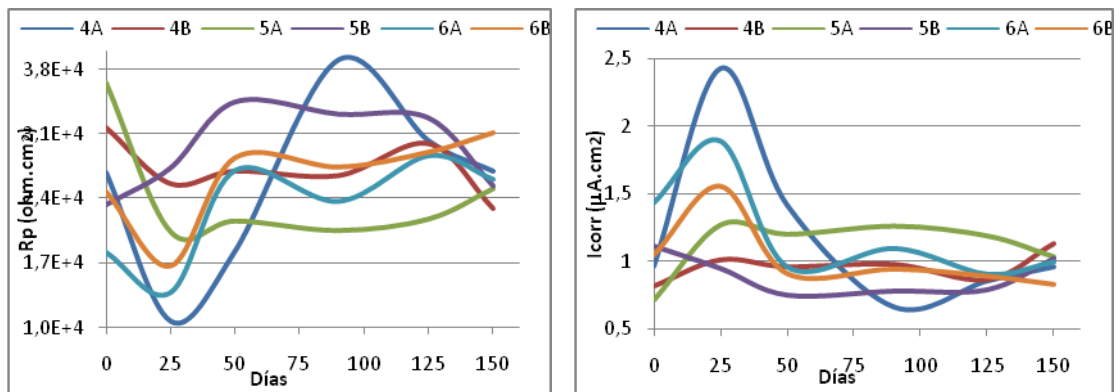
Grafico 8.(a) Circuitos eléctricos, diagramas experimentales y modelados (b) Nyquist, (c) bode



Los modelos se realizaron con un software especializado llamado Zview 2.9 el cual permite determinar el valor de R_p a bajas frecuencias y realizar la comparación entre los datos simulados y los experimentales.

4.2.4 Pulso Galvanostático de corta duracion (GPM). En el grafico 9 (tablas 25 y 26 anexo C) se puede observar el comportamiento del acero, que conservan comportamientos similares a los observados por las técnicas anteriores.

Gráfico 9. (a) Valores de R_p Vs Días de Inmersión , (b) Valores de I_{corr} Vs Días de Inmersión obtenidos por pulso galvanostático.



Existe un marcado ciclo de despasivación-prepasivación controlado por las reacciones que ocurren en la capa formada en el acero, se observa que los especímenes expuestos a menor concentración presentaron mayor tiempo en la formación de la capa prepasiva, la densidad de corriente es muy alta en todos los especímenes los primeros 5 días siendo mayor en aquellos de concentración de sulfato de 6000 ppm, los cuales lograron una rápida pasivación. En los días 75 hasta el 125 se nota una leve disminución de esta capa para todos los especímenes, pero después del día 125 el valor de I_{corr} disminuye, siendo esta disminución mayor en aquellos que están inmersos en concentración de sulfatos de 3000 ppm.

En los especímenes de menor relación la capa prepasiva es mayor al final del tiempo de pruebas, este caso ocurre para las dos concentraciones (3000 y 6000 ppm de Na_2SO_4) debido a la disminución de poros que limitan el ingreso de los iones de sulfatos y cloruros.

En el transcurrir de los ciclos de inmersión se puede observar que el deterioro de la capa es mayor para los especímenes con una alta concentración de sulfatos y mayor relación agua/cemento; es decir que a mayor concentración de sulfatos y mayor relación a/c en la estructura de acero se aumenta el proceso de corrosión del acero.

4.2.5 Comparación entre las técnicas electroquímicas utilizadas. Se observa que existen grandes diferencias tanto en los valores como en sus magnitudes, al comparar los valores de las R_p obtenidos por LPR observa que estos valores son mayores que los obtenidos por EIS y por GPM. En la técnica LPR esto se debe a que se toma en cuenta la resistencia presentada por el concreto que recubre el electrodo lo que incrementa el valor real del R_p , haciendo que esta técnica no sea tan confiable al utilizarla, pero si muestra, al igual que la técnica OPC, un dato cualitativo de lo que ocurre en la superficie del acero.

Con los datos obtenidos por la técnica EIS se observa una disminución de los valores de R_p , ya que se logra separar la resistencia del recubrimiento con la de la capa formada en el electrodo, esta técnica es efectiva, ya que utiliza bajas frecuencias por lo que detecta la resistencia de la capa formada en el electrodo obteniendo valores de I_{corr} más precisos.

Las técnica GPM permite estimar una densidad de corriente de corrosión muy precisa y de manera rápida ya que el grado de error es mínimo en comparación con LPR, no es muy sensible al medio de trabajo, y no es tan compleja como lo es la técnica EIS, por lo cual se ha convertido en la técnica más factible para hacer utilizada en la detección de daños por corrosión en armaduras de concreto.

5. CONCLUSIONES

- El aumento de la resistencia y variación de masa en el concreto fue más alto en aquellos especímenes que fueron inmersos en soluciones con mayor concentración de sulfatos, que puede estar relacionado con la acumulación de iones sulfatos y cloruros en los poros y por la formación de etringita.
- Las concentraciones de sulfatos no fueron lo suficientemente altas para lograr un deterioro marcado en el concreto, que permitiera una clara observación del daño ocasionado a la pasta de concreto.
- La densidad de corriente de corrosión a partir de los 50 días fue mayor en aquellos especímenes que fueron expuestos a mayor concentración de sulfatos, indicando mayor disolución de la capa pasiva a medida que aumenta la concentración de sulfatos .
- La técnica GPM fue la mas factible en la evaluacion de la densidad de corriente de corrosión debido a su corto periodo de duración, por su eficiente manejo en la interpretación de datos cualitativos y cuantitativos, ademas de que no hay posibilidad de que se puedan cometer errores en la obtención de la densidad de corriente de corrosión en la superficie del electrodo de trabajo.
- Los especímenes con relación 0.4 agua/cemento con adición de microsilíce demostraron ser los mas resistentes a la acción de sulfatos y a la corrosión del acero embebido en sus estructuras, lo cual lleva a que la vida útil de las estructuras contruidas con base en esta relación sea más prolongada.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1) AGUILAR M. Rebeca, Determinación de la influencia de las Nanomoléculas de Sílice en el Concreto frente a un factor que afecta su Durabilidad. Tesis para optar el Título en Ingeniería Civil en obras civiles, Universidad Austral de Chile. 2007.
- 2) TORRES C. Ana, Curso Básico de Tecnología del Concreto, Laboratorio de Ensayos de Materiales. Universidad Nacional de Ingeniería. 2004.
- 3) CALDERÓN W., Influencia del curado en la resistencia final del concreto para mezclas de $f'c$ 210 Kg/cm², 280 Kg/cm² y 350 Kg/cm², Tesis de la Facultad de Ingeniería Civil, UNAS. 2002.
- 4) ALBORNOZ V. Pilar M., Caracterización y Evaluación del Comportamiento de Hormigones con Armaduras Galvanizadas en Agua de Mar, Tesis para optar al título de Ingeniero Civil en Obras Civiles Universidad Austral de Chile. 2004.
- 5) PERENCHIO. W.F., Corrosion of Reinforced Steel, ASTM STP169C, 1994, pp. 164-172.
- 6) BERMÚDEZ, M. A., La Corrosión del Hormigón Armado en Ambiente Marino: Contenido Crítico de Cloruros.
- 7) MORONI R. Pablo, Caracterización y Evaluación de la Corrosión del Refuerzo de Hormigones Armados en un Medio Industrial de Residuos Lácteos Memoria de Tesis para optar al Título de Ingeniero Civil en Obras Civiles, Universidad Austral de Chile. 2003.

- 8) GONZALES Manuel, Ataque Químico, Exposición en el ciclo organizado por el ACI, Capítulo Peruano sobre Corrosión en Estructuras de Concreto. 1991.
- 9) ZAPATA O. Luis E., Evaluación de la Velocidad de corrosión inducida por Cloruros en Hormigón Armado con Aditivo por medio de Pulso Galvanostático. Tesis Para optar al título profesional de Magister en Ingeniería de Materiales. Universidad Industrial de Santander. 2008.
- 10) GIRALDO M. Manuel, Tobón Jorge I., Evolución Mineralógica del Cemento Portland Durante el Proceso de Hidratación. 2005.
- 11) INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Tamizado de materiales granulados (agregados o áridos). Bogotá: ICONTEC. 2p.ii. (ICONTEC 77).
- 12) INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar la densidad y absorción de agregados gruesos. Bogotá: ICONTEC. 2p. (ICONTEC 176).
- 13) INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar el peso específico y la adsorción de agregados finos. Bogotá: ICONTEC. 1p.ii. (ICONTEC 237).
- 14) INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TECNICAS Y CERTIFICACION. Método para determinar la masa unitaria de los agregados. Bogotá: ICONTEC. 1969. 2p. ii. (ICONTEC 92).
- 15) ASTM E 3-01. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

- 16) Fontana M. G., "Corrosion Engineering". Third edition. McGraw-Hill Publishing Company. Chapter Three. 1967.
- 17) Torres A. Andrés, Estudio de la corrosión en barras de acero inoxidable en concreto contaminado por cloruros cuando se le aplican esfuerzos residuales. Publicación Técnica No 287 Sanfandila, Qro. 2006.
- 18) Medrano B. Carlos, Ortiz R. Douglas. Metodología para evaluar la susceptibilidad del concreto expuesto a soluciones de sulfatos. Tesis para optar el título de Ingeniero Civil. Universidad Industrial de Santander 2002
- 19) A.B. Y Ilmaz; the effects of sulphate ion on concrete and reinforced concrete. Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 8, pp. 1271-1279, 1997.
- 20) MORENO P Emiliano. Comportamiento Electroquímico del acero embebido en concreto. Tesis de Maestro en Ciencias con Especialidad e Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, ESIQIE-IPN México D.F. 2005, pp. 64-61.

ANEXOS

ANEXO A. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

1) Caracterización del material.

Para realizar el diseño de las mezclas de concreto, se seleccionó y caracterizó el cemento, la arena y la grava teniendo en cuenta las normas ICONTEC.

Con las normas ICONTEC 77 [11], ICONTEC 176 [12] e ICONTEC 237 [13] se realizaron los ensayos de caracterización de agregados fino y grueso (arena y grava), obteniéndose los resultados que se observan en la tabla.

a) Cemento.

Se utilizó cemento Portland tipo I, fabricado por Cemex Colombia S.A, bajo el nombre comercial de Cemento Diamante.

Los análisis químicos fueron realizados por el grupo de investigación GIMBA de la Universidad Industrial de Santander y se relacionan en la tabla 8; a su vez, los análisis físicos fueron suministrados por el fabricante, cumpliendo con las normas NTC 121 y 321, para un cemento portland tipo I.

Tabla 6. Composición química del cemento Portland tipo I.

Compuesto	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SrO	TiO ₂	MnO	ZrO ₂
Porcentaje	72.4	14.91	4.31	3.29	2.679	1.37	0.54	0.20	0.13	0.02	0.01
	96	7	2	7		6	0	8	2	6	8

Fuente: GIMBA

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

Figura 4. Reporte de calidad del cemento.

b) Microsilíce.

Se empleó como adición, con el fin de mejorar la resistencia química y mecánica del concreto. Según el fabricante SIKA COLOMBIA, esta adición garantiza una alta densidad en el concreto, pues se obtiene una porosidad hasta 10 veces menor que la obtenida en un concreto convencional. La disminución de la permeabilidad de la matriz del concreto impide la penetración de agentes agresivos, aumentando la vida útil del concreto.

Tabla 7. Composición de la Microsílice

Aspecto	Polvo fino gris oscuro
Contenido de SiO ₂	> 90%
Pérdida al fuego	< 5%
Superficie específica	> 30 m ² /g
Humedad	< 5 % aprox
% pasa por tamiz 325	99 %
Diámetro promedio	0.5 μm

. Fuente: SIKA

c) Agregados

Se utilizaron agregados finos y gruesos suministrados por PREVESA. La caracterización de ellos se realizó de acuerdo a las normas ASTM C33 y C192, en el Centro de caracterización de Materiales, de la Escuela de Ingeniería Civil, de la Universidad Industrial de Santander.

Análisis granulométrico de los agregados.

Tabla 8. Resultados de los análisis de gravimetría para los agregados empleados en la investigación.

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

Fuente: autor del proyecto.

Tabla 9. Análisis granulométrico del agregado fino.

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

Fuente: autor del proyecto.

Tabla 10. Análisis granulométrico del agregado grueso.

Análisis granulométrico: agregado grueso				
TAMIZ	PESO RETENIDO (gramos)	% RETENIDO	% RETENIDO ACUMULADO	% QUE PASA
$\frac{3}{4}$	0			
$\frac{1}{2}$	757,6	10,82	10,82	89,18
$\frac{3}{4}$	3681,6	52,59	63,41	36,59
4	2560,8	36,58	99,99	0,01
FONDO				
TOTAL	7000		PESO MUESTRA	7000 gramos
TAMAÑO MÁXIMO: $\frac{3}{4}$				

Fuente: autor del proyecto.

d) Agua

El agua utilizada para la fabricación del concreto fue agua potable suministrada desde el acueducto de Bucaramanga, bajo los requisitos de la norma ASTM C 94. Sus respectivos análisis fueron realizados por la misma empresa.

Figura 5. Reporte de calidad del agua.

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

Fuente: www.amb.com.co.

2) Parámetros en la preparación de la mezcla de concreto.

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

Tabla 11. Variables para el diseño de las mezclas.

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

Fuente: autor del proyecto.

a) Dosificación

Se tiene que para fabricar un 1 m³ de concreto, de relación a/c = 0.4, las cantidades a emplear son:

Tablas 12. Proporción de materiales para elaboración de las probetas de concreto

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

Fuente: autor del proyecto.

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

MATERIALES	PESO Kg
Cemento	472.5
Arena	787
Grueso	848
Agua	55.2632
Microsílice	211.10528

Tabla 13. Materiales para a/c = 0.4

MATERIALES	PESO Kg
Cemento	472.5
Arena	787
Grueso	848
Agua	263.8816

Microsílice	55.2632
-------------	---------

Tabla 14. Materiales para a/c = 0.5

MATERIALES	PESO Kg
Cemento	472.5
Arena	787
Grueso	848
Agua	316.65792
Microsílice	55.2632

Tabla 15. Materiales para a/c = 0.6

3) Probetas sin refuerzo

Para la elaboración de las probetas se utilizaron moldes de PVC cilíndricos de aproximadamente 15 cm de longitud por 7.5 cm de diámetro.

Se mezclaron los componentes cemento, arena, microsíllice, grava y agua, agitando continuamente, para asegurar una buena homogeneización, y se procedió a agregar la mezcla al molde en tres capas, con el fin de compactarla (25 golpes en cada capa, según la norma ICONTEC 92).

Se desmontaron al siguiente día y se colocaron en un recipiente plástico con agua, con el fin de iniciar su etapa de curado, la cual tiene una duración de 28 días. Posteriormente se sacaron del recipiente y se ubicaron en recipientes que contenía soluciones de 3000 y 6000 ppm de Na_2SO_4 y NaCl al 3.5%.

Las probetas que no iban a ser sumergidas fueron utilizadas en pruebas de compresión a los 7, 15 y 28 días de curado respectivamente.

4) Discos

Después de los 28 días de curado de los cilindros de concreto iniciales, se procedió a realizarles 2 cortes de donde se obtienen 3 discos de 5 cm de espesor y 7.5 cm de diámetro. Inmediatamente se ubicaron en recipientes que contenían soluciones de 3000 y 6000 ppm de Na_2SO_4 y NaCl al 3.5%.

5) Probetas con refuerzo

a) Electrodo de trabajo (Torones)

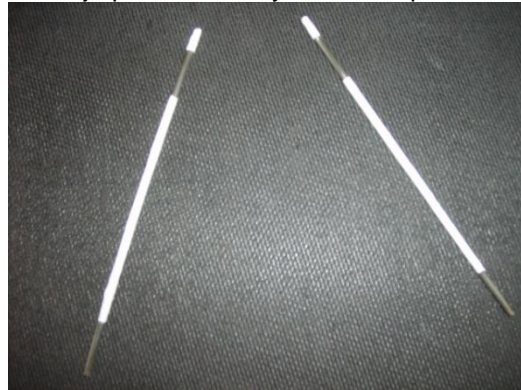
Como electrodo de trabajo se utilizo la varilla central (alma) de un torón grado A 250 adquirido en la empresa EMCOCABLES S.A., de la cual se cortaron barras

de 15 cm de longitud, el diámetro de cada varilla es de aproximadamente 2.7 mm

La preparación de los electrodos de trabajo (acero de refuerzo del concreto) para el desarrollo experimental de la investigación comprendió la aplicación de recubrimiento epóxico catalizado con poliamida, el cual es ampliamente utilizado para la protección contra la corrosión de estructuras de acero. El método de aplicación utilizado fue el recomendado por el proveedor.

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

Figura 6. Preparación superficial y aplicación del recubrimiento para la limitación del área de trabajo para los ensayos electroquímicos.



Fuente: autor del proyecto.

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

b) Electrodo de referencia y contraelectrodo

Como electrodo auxiliar o contra electrodo se utilizó barras de acero inoxidable 304 de aproximadamente 4.5 mm de diámetro, y 15 cm de longitud.

Para la elaboración de las probetas se utilizaron moldes de PVC cilíndricos de aproximadamente 16 cm de longitud por 7.5 cm de diámetro.

Se mezclaron los componentes cemento, arena, aditivo, grava y agua, agitando continuamente, para asegurar una buena homogeneización, y se procedió a agregar la mezcla al molde en tres capas, con el fin de compactarla (25 golpes en cada capa, según la norma ICONTEC 92) y de adicionar adecuadamente los electrodos ya elaborados. [14]

Las muestras de hormigón son cilindros de 7.5 cm de diámetro y 15 cm de longitud aproximadamente, en ellas se embebieron 3 varillas (2 electrodos de trabajo y un contraelectrodo), dando un recubrimiento aproximado a los electrodos de trabajo de 1.5 cm de concreto a los lados y de 2.5 cm en la parte inferior, teniendo un área expuesta para los ensayos de corrosión de 3.52 cm², además se colocó cinta de teflón para aislar en la parte donde la varilla emerge del hormigón, para prevenir un ataque localizado por el fenómeno de aireación diferencial.

Se desmontaron al siguiente día y se colocaron en un recipiente plástico con agua, con el fin de iniciar su etapa de curado, la cual tiene una duración de 28 días. Posteriormente se sacaron del recipiente y se ubicaron en recipientes que contenía soluciones de 3000 ppm y 6000 ppm de Na₂SO₄ y NaCl al 3.5%.

6) Preparación de las soluciones y exposición de los especímenes

Se utilizó una concentración de 3.5%NaCl para evaluar el ataque por cloruros, ya que es la que más asemeja y reproduce las condiciones de ambiente marino. Esta solución ha sido muy utilizada en diferentes artículos para determinar velocidades de corrosión del acero de refuerzo del concreto.

Para determinar el daño del concreto a través del ataque de sulfatos se utilizaron concentraciones de 3000 y 6000 ppm (partes por millón). Que son mayores a las concentraciones de sulfatos en el medio de exposiciones de concretos (1500 ppm) [1] con el fin de acelerar el ataque y obtener resultados en tiempos más cortos.

Las probetas de concreto (compresión y con refuerzo) y así como los discos fueron sumergidos en los recipientes con la solución de NaCl y Na₂SO₄ a

temperatura ambiente, para controlar la concentración de la solución se realizaron mediciones de pH, de igual forma la solución se cambiaba de forma periódica.

Figura 7. Probetas en etapa de humectación o inmersión en solución de NaCl y Na₂SO₄



Fuente: autor del proyecto.

Figura 8. Probetas en proceso de secado.



Fuente: autor del proyecto.

7) Análisis de la composición química del torón

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

8) Análisis metalográfico del alambre central del torón:

a) Torón:

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

La preparación de las probetas y el análisis microestructural se efectuó de acuerdo al siguiente procedimiento [15]:

b) Corte y montaje de las probetas:

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

c) Desbaste y pulido mecánico:

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

Figura 9. Descripción del montaje de las probetas para análisis metalográfico (Sección longitudinal).



Fuente: autor del proyecto.

d) Ataque químico

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

e) Microscopia óptica

La observación de las superficies sin ataque y con ataque químico se realizó en el microscopio digital HIROX modelo KH 7700, en las instalaciones de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS.

Figura 10. Microscopio digital HIROX modelo KH 7700



Fuente: autor del proyecto.

ANEXO B. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

1) Relación de Tafel [14].

Tafel encontró de manera empírica que el flujo neto de corriente varía logarítmicamente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio (η), a través de la relación ilustrada en la siguiente ecuación:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}} \quad (5)$$

Ésta es una ecuación análoga a la de una recta, donde η es el sobre potencial, i_{neta} es el flujo de corriente en la interfaz, a y b son constantes características de cada interfaz electroquímica, la cual será de mucha importancia en el análisis cinético de los procesos de corrosión en la presente investigación.

La relación de Tafel esta rutinariamente invocada en las medidas de las velocidades de corrosión de los metales (neta i). Por ejemplo, para Fe activo a Fe^{2+} en corrosión en un concreto, el potencial de corrosión (E_{corr}) es establecido y el metal es polarizado. En cada potencial aplicado (el sobre potencial es ($E_{\text{aplicado}} - E_{\text{corr}}$) y la corriente registrada es la suma de las componentes anódicas y catódicas de la reacción de corrosión, la curva de polarización global es la suma de las dos curvas verdaderas: una describiendo la oxidación del Fe y la otra describiendo la reducción del O_2 .

2) Teoría del potencial de media celda

La medición del potencial es sensible a cambios que acontezcan en un proceso de corrosión. Un cambio brusco puede indicar el paso de un estado activo a condiciones de pasividad y viceversa. Así mismo, adquiere valores característicos para diferentes situaciones de temperatura, agitación, etc.

No obstante que la medición del potencial es un indicativo de la actividad electroquímica del refuerzo, no es posible saber con precisión la velocidad a la que se está corroyendo; para ello es necesario estudiar la cinética del sistema concreto-metal [17].

Tabla 16. Potenciales de corrosión como criterio de la condición de la varilla según ASTM C876-91

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

3) Resistencia a la polarización

La resistencia de polarización " R_p " 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

$$I_{corr} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2,3 * R_p * (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{R_p} = \frac{B * \Delta I}{\Delta E} \quad (6)$$

Donde a es la pendiente anódica de Tafel; β_c 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. 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.

La ecuación de Stern Geary ($I_{corr} = B/R_p$) es válida para un sistema que se corroe uniformemente al potencial de corrosión. Desafortunadamente, la corrosión galvánica es inevitable en una estructura grande, por lo que, durante

la medida de la polarización, la sección de barra donde se mide podría estar polarizada por otras secciones de barra debido al efecto galvánico [9].

4) Espectroscopía de impedancia electroquímica [17]

Es una técnica en corriente alterna que tiene la ventaja de cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta μ Hz). Al variar la frecuencia de una señal senoidal de potencial, la corriente circula por la interfase. Haciendo la analogía del circuito eléctrico; el flujo de corriente pasa a través de los diferentes elementos del circuito, que tienen una respuesta en impedancia (Z) y ángulo de fase (θ) característicos.

La corriente alterna tiene como ventaja estar en función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias del orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio como si estuviese en corto circuito.

El valor de R_s representa la resistencia del electrolito; R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga; y C_{dl} es la doble capa compacta en los límites de las fases.

La corriente circulará por los elementos que presenten menor resistencia, y por tanto, origina menor caída de potencial. Si la corriente circula por R_{ct} , se dice que es un sistema resistivo; por ello la interfase estará activa; es decir, su resistencia a la transferencia de carga será pequeña, permitiendo el paso de corriente. Cuando

R_{ct} adquiere valores elevados, la corriente circulará por el capacitor, dando origen a la llamada corriente capacitiva, en la cual se tiene acumulación de carga en ambos lados del capacitor, pero no existe una transferencia de carga en la interfase. En este caso se habla de una interfase pasiva, en consecuencia de baja velocidad de corrosión.

En el caso de concreto, la resistividad (R_s) es considerable, en ocasiones del orden de $k\Omega\text{-cm}$; por tanto, puede interferir en la respuesta de la interfase acero-concreto y proporcionar una lectura incorrecta. Es por esto que la medición de R_{ct} debe hacerse con compensación óhmica, que estime la

resistencia eléctrica del concreto (R_s), y permita un cálculo de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) más preciso.

a) Diagrama de Nyquist: La representación se realiza en el plano complejo, donde se representa la componente imaginaria de la impedancia (Z'') frente a la componente real (Z') a cada frecuencia de excitación; es decir vectores de impedancia de notación compleja.

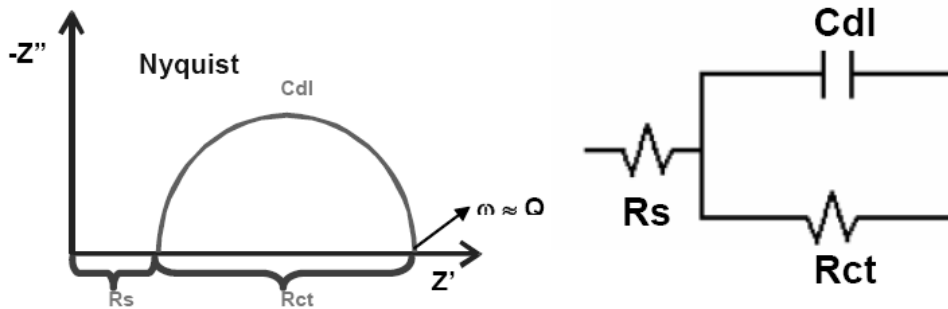
Esta forma de representación se llama diagrama de Nyquist. Por ejemplo, en electroquímica las impedancias capacitivas se representan en la parte superior del eje imaginario. Del mismo modo pueden ejemplificarse a altas frecuencias los condensadores (Cdl), los cuales conducen fácilmente, y al hacer un cortocircuito se genera la resistencia a la transferencia de cargas (R_{ct}); de esta manera, la impedancia depende únicamente de la resistencia del electrolito (R_s), lo cual corresponde al primer punto de corte del semicírculo con el eje horizontal en el diagrama, donde la frecuencia $\omega \approx \infty$. Al decrecer la frecuencia, Cdl se hace menos conductor, generando un semicírculo en función de la frecuencia " ω ". A muy bajas frecuencias, el condensador deja prácticamente de conducir; y la impedancia es la suma de $R_s + R_{ct}$, que coincide con el segundo punto de intersección del semicírculo con el eje horizontal, donde $\omega \approx 0$.

El diámetro del semicírculo es igual al de R_{ct} . En sistemas bajo control por activación, R_{ct} es equivalente al valor medido, mediante el método de corriente continua polarización lineal, R_p . Por tanto, se puede calcular la intensidad de corrosión sustituyendo R_p por R_{ct} en la ecuación (6) del anexo B.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (7)$$

Aunque la incertidumbre en la determinación de la constante B se traslada a la velocidad de corrosión de las medidas de impedancia.

Figura 11. Diagrama de Nyquist para el circuito equivalente de Randles



De igual forma se puede calcular el valor del capacitor; la capacitancia del elemento Cdl, está en el punto más alto de la semicircunferencia, con la siguiente relación entre Cdl y la frecuencia a la que se alcanza dicho punto, ω_{max} :

$$Cdl = (1/ Rct) \omega_{max} \quad (8)$$

Siendo $\omega_{m\acute{a}x} = 2\pi f$, y f la frecuencia característica. A partir de este valor de la capacidad se puede calcular la constante dieléctrica, siempre que se hayan utilizado probetas de geometría definida.

2) **Diagrama de Bode:** Estos diagramas representan el módulo de impedancia y el ángulo de fase frente a la frecuencia. La Figura 12 muestra el diagrama de Bode para el circuito de Randles de la Figura 11. La representación del módulo corresponde a dos líneas rectas paralelas al eje de las abscisas, para altas y bajas frecuencias; y una diagonal de pendiente -1 a frecuencias intermedias. La extrapolación de la recta a altas frecuencias da el valor de R_s , y la de la recta a bajas frecuencias, R_s+R_{ct} .

Los diagramas de Bode también muestran el ángulo de fase θ . En los límites de bajas y altas frecuencias donde el comportamiento del circuito de Randles es como el de una resistencia, el ángulo de fase es prácticamente cero. A

frecuencias intermedia, θ aumenta pudiendo alcanzar 90° para un comportamiento puramente capacitivo.

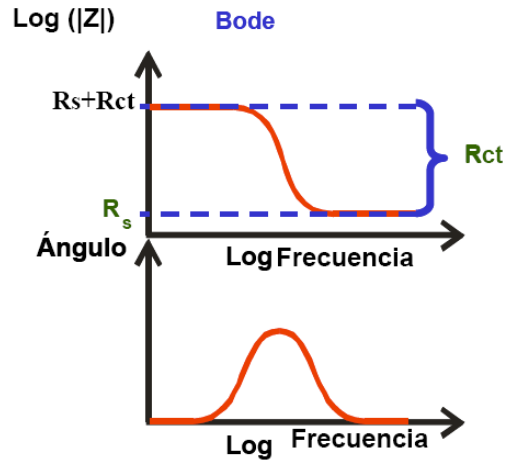


Figura 14. Diagramas de Bode

1) Pulso galvanostático [9].

Es una técnica no destructiva de polarización transitoria, trabajada en el dominio del tiempo. Un pulso transitorio de corriente anódica es impreso galvanostáticamente sobre el acero desde un contra electrodo ubicado en el electrolito. La corriente usualmente aplicada es del rango de 100 a 200 μA y la durabilidad de este es aproximadamente de 10 segundos. La polarización del acero se da en dirección anódica con respecto al potencial de corrosión del equilibrio del mismo. El cambio medido del potencial electroquímico del metal se observa en el electrodo de referencia como una función de temporal de la polarización.

Cuando se aplica una corriente constante I_{app} al sistema, un potencial intermedio óhmico varia y además se presenta una ligera polarización en el acero. Bajo la consideración que un circuito simple Randles describe el comportamiento transitorio del acero, donde el potencial $V(t)$, para un tiempo t puede ser expresado como:

$$V(t) = I_{app} \left[R_p \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{R_p C_{dl}}\right) \right] \right] + R_\Omega \quad (9)$$

Donde R_p : Resistencia a la polarización

C_{dl} : Capacitancia de la doble capa

$R\Omega$: Resistencia óhmica

El orden para obtener los valores de R_p , C_{dl} y resistencia óhmica $R\Omega$ tienen que ser evaluados con base a los valores experimentales. Dos métodos diferentes, una linealización y una curva exponencial son propuestos. Para la linealización de la expresión (1) se tiene:

$$\ln(V_{\max} - V(t)) = \ln(I_{app} R_p) - \frac{t}{R_p C_{dl}} \quad (10)$$

Donde V_{\max} es el estado final del valor del potencial alcanzado después de una polarización prolongada. La extrapolación de esta línea para $t=0$, usando el análisis de mínimos cuadrados para regresión lineal, el intercepto corresponde a $\ln(I_{app} R_p)$ con una pendiente de $1/(R_p C_{dl})$. El sobrepotencial remanente corresponde a $I_{app} R_p$ el cual corresponde a la caída de voltaje óhmico. Después de determinar la resistencia a la polarización R_p , por este análisis, la corriente de corrosión I_{corr} puede ser calculada desde la expresión de Stern Geary.

ANEXO C. TABLAS Y RESULTADOS: DEGRADACIÓN DE CONCRETO Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

1) Pruebas de resistencia a la compresión.

Tabla 17. Resultados de la prueba de resistencia a la compresión.

MEZCLA	RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN (PSI)	
	14 DÍAS	28 DÍAS
0.6M	2201	4028
0.5M	3269	5029
0.4M	4591	7194

Fuente: autor del proyecto.

2) Resistencia a la compresión vs tiempo de inmersión en las soluciones.

Tabla 18. Resultados de la prueba de compresión de los especímenes en inmersión.

ESPECIMENES	RESISTENCIA A LA COMPRESION PSI		
	MES 1	MES 3	MES 5
0.6 BC	1940,1	2328,1	2586,8
0.6 AC	3233,5	2651,5	2004,8
0.5 BC	4041,9	5076,6	4526,9
0.5 AC	5820,3	4850,3	3880,2
0.4 BC	6790,4	7760,5	5917,4
0.4 AC	7922,1	8407,2	6305,4

Fuente: autor del proyecto

Tabla 20. Potenciales de circuito abierto

ESPECIMEN	POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO INMERSION EN SOLUCIÓN					
	DIA 0	DIA 25	DIA 55	DIA 90	DIA 125	DIA 150
4 A	-247,4	-216,5	-182,9	-137,4	-172,4	-143
4 B	-366,1	-293,8	-150,4	-136,6	-158,5	-177,9
5 A	-338,9	-380,1	-251,4	-125,1	-177,4	-131,1
5 B	-313,1	-171,6	-245	-187,9	-165,1	-139,2
6 A	-436,6	-416,6	-306,9	-243,3	-188,2	-156,2
6 B	-325,9	-237,5	-202,7	-131,1	-163,9	-208,9

Tabla 21. Identificación de las reacciones de pasivación- despasivación [20]

Espécimen	Potencial electro. de hidrogeno (mV)	Reacción	Estado
4 A	-53,5	$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$	Inicial
4 A	21,45	$FeOH^+ + H_2O \rightleftharpoons FeOOH + 2H^+ + e^-$; γ -FeOOH	inicia z. intermedia
4 A	56,45	$FeOH^+ + H_2O \rightleftharpoons FeOOH^- + 2H^+$	Zona intermedia
4 B	-172,25	$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$; $Fe(OH)_2$	Inicial
4 B	-99,95	$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$	Prob. > 90%
4 B	57,25	$FeOH^+ + H_2O \rightleftharpoons FeOOH^- + 2H^+$	Zona intermedia
5 A	-145,5	$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$	Inicial
5 A	-57,55	$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$	Prob. > 90%
5 A	68,75	$FeOH^+ + H_2O \rightleftharpoons FeOOH^- + 2H^+$	Zona intermedia
5 B	-119,25	$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$	Inicial
5 B	22,25	$FeOOH + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons FeOH^+ + H_2O$	Zona intermedia
5 B	-51,15	$FeOH^+ + H_2O \rightleftharpoons FeOOH^- + 2H^+$	Prob. > 90%
6 A	-242,75	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	Inicial
6 A	-222,75	$4Fe + Cl^- + 8H_2O \rightleftharpoons Fe_4(OH)_8Cl + 8H^+ + 9e^-$ $6Fe + SO_4^{2-} + 12H_2O \rightleftharpoons Fe_6(OH)_{12}SO_4 + 12H^+ + 14e^-$	Prob. > 90%
6 A	5,65	$Fe_4(OH)_8Cl \rightleftharpoons 4\gamma$ -FeOOH + $Cl^- + 4H^+ + 3e^-$ $Fe_6(OH)_{12}SO_4 \rightleftharpoons 6\gamma$ -FeOOH + $SO_4^{2-} + 6H^+ + 4e^-$	Zona intermedia
6 B	-132,05	$Fe^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2H^+$	Inicial
6 B	-43,65	$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^+ + H^+$	Prob. > 90%
6 B	-8,85	$Fe_6(OH)_{12}SO_4 \rightleftharpoons 6\gamma$ -FeOOH + $SO_4^{2-} + 6H^+ + 4e^-$ $Fe_4(OH)_8Cl \rightleftharpoons 4\gamma$ -FeOOH + $Cl^- + 4H^+ + 3e^-$	Zona intermedia

1) Resistencia a la Polarización Lineal.

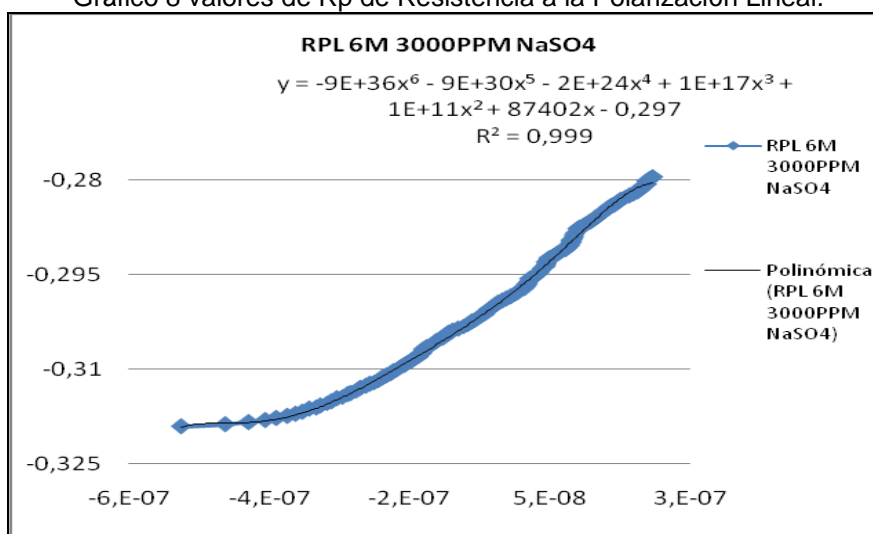
Podemos observar en la siguiente tabla los resultados de los valores de Rp encontrados para los diferentes especímenes.

Tabla 22 Valores de Rp y densidad de corriente determinados con RPL

ESPECIMEN	RESISTENCIA A LA POLARIZACION Y DENSIDAD DE CORRIENTE					
	DIA 0		DIA 25		DIA 55	
	Rp ohmios.cm2	I μ A.cm2	Rp ohmios.cm2	I μ A.cm2	Rp ohmios.cm2	I μ A.cm2
4 A	52079	0,49924	56673	0,45877	2,00E+06	0,01300
4 B	18379	1,41466	44363	0,58607	3,00E+06	0,00867
5 A	53053	0,49008	87357	0,29763	1,00E+06	0,02600
5 B	30455	0,85372	1,00E+06	0,02600	81302	0,31980
6 A	39864	0,65222	54034	0,48118	87402	0,29748
6 B	33831	0,76853	22613	1,14978	2,00E+06	0,01300

ESPECIMEN	RESISTENCIA A LA POLARIZACION Rp Ohmios.cm2					
	DIA 90		DIA 125		DIA 150	
	Rp ohmios.cm2	I μ A.cm2	Rp ohmios.cm2	I μ A.cm2	Rp ohmios.cm2	I μ A.cm2
4 A	3,00E+06	0,00867	3,00E+06	0,00867	3,00E+06	0,00867
4 B	2,00E+06	0,01300	2,00E+06	0,01300	2,00E+06	0,01300
5 A	94103	0,27629	3,00E+06	0,00867	3,00E+06	0,00867
5 B	2,00E+06	0,01300	2,00E+06	0,01300	2,00E+06	0,01300
6 A	1,00E+06	0,02600	2,00E+06	0,01300	2,00E+06	0,01300
6 B	3,00E+06	0,00867	1,00E+06	0,02600	2,00E+06	0,01300

Gráfico 8 valores de Rp de Resistencia a la Polarización Lineal.



Grafica 10. Obtencion del Rp

Para poder encontrar el valor de Rp en las graficas de RPL fue necesario agregar una linea de tendencia a la curva.

- Se realiza un gráfico de potencial vs. densidad de corriente.
- Se realiza una regresión mediante un polinomio de grado seis de dicha curva (el grado seis es lo corresponde al mejor).

- Se obtiene el valor de la resistencia de polarización de la fórmula del polinomio, como el coeficiente de grado 1.
- Se calcula el valor de densidad de corriente dividiendo una Cte., de un valor de $B = 52 \text{ mV}$, respecto de la resistencia de polarización.

Ahora teniendo en cuenta de que $R_p = dE/di$ cuando $i = 0$ se tiene la ecuación de la línea de tendencia que se muestra en la gráfica de RPL al derivarla dy/dx e igualarla a R_p va a quedar que el valor de $R_p = 87402$.

3) Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS.

A través de esta prueba electroquímica se puede encontrar los diagramas de Nyquist y Bode para los especímenes, estas gráficas dan un indicio cualitativo de el estado de el acero en cada uno de los especímenes pudiendo determinar a través del tiempo si está en estado de pasivación o en estado activo, a continuación se muestran las siguientes gráficas de Nyquist y Bode en el tiempo de ciclos de inmersión.

Tabla 23 valores de R_p encontrados con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

ESPECIMEN	VALORES DE R_p PARA ESPECTROSCOPIA DE INPEDANCIA ELECTROQUIMICA (ohm.cm^2)					
	DIA 0	DIA 25	DIA 55	DIA 90	DIA 125	DIA 150
4 A	353840	1020300	1031900	1355520	943600	726120
4 B	824320	979470	1062000	813010	904460	1087000
5 A	> 10E8	> 10E8	457470	647470	826080	> 10E8
5 B	533170	1581300	371340	1037600	885900	1094200
6 A	> 10E8	> 10E8	1122900	25723	678950	769950
6 B	247120	95158	344920	> 10E8	968240	574090

Tabla 24 valores de I_{corr} encontrados con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

ESPECIMEN	VALORES DE I_{corr} PARA ESPECTROSCOPIA DE INPEDANCIA ELECTROQUIMICA ($\mu\text{A.cm}^2$)					
	DIA 0	DIA 25	DIA 55	DIA 90	DIA 125	DIA 150
4 A	0,007348	0,002548	0,002520	0,001918	0,002755	0,003581
4 B	0,003154	0,002654	0,002448	0,003198	0,002875	0,002392
5 A	Despreciable	Despreciable	0,005683	0,004016	0,003147	Despreciable
5 B	0,004876	0,001644	0,007002	0,002506	0,002935	0,002376
6 A	Despreciable	Despreciable	0,002315	0,101077	0,003829	0,003377
6 B	0,010521	0,027323	0,007538	Despreciable	0,002685	0,004529

Tabla 25. Diagramas de Nyquist en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

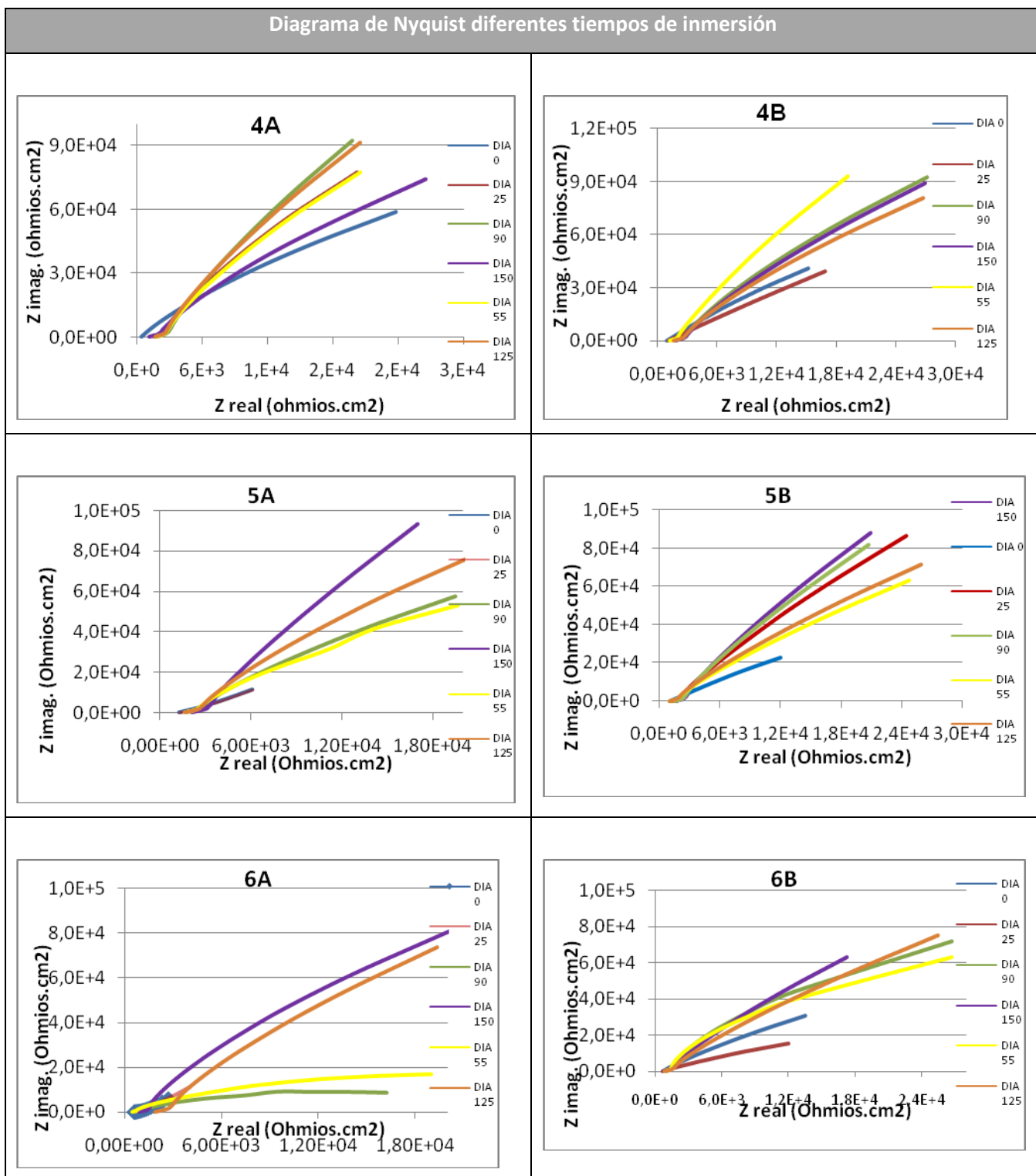
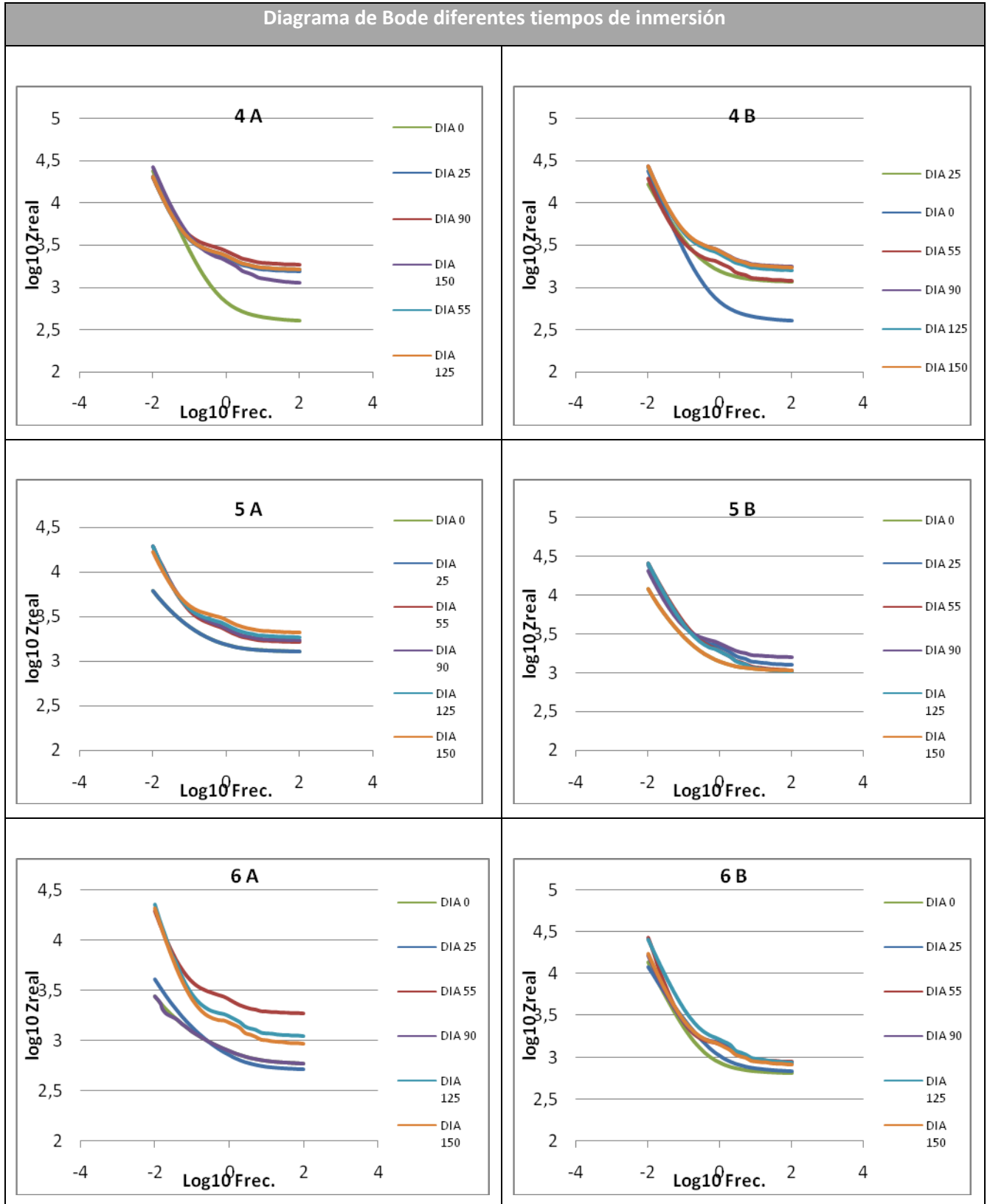
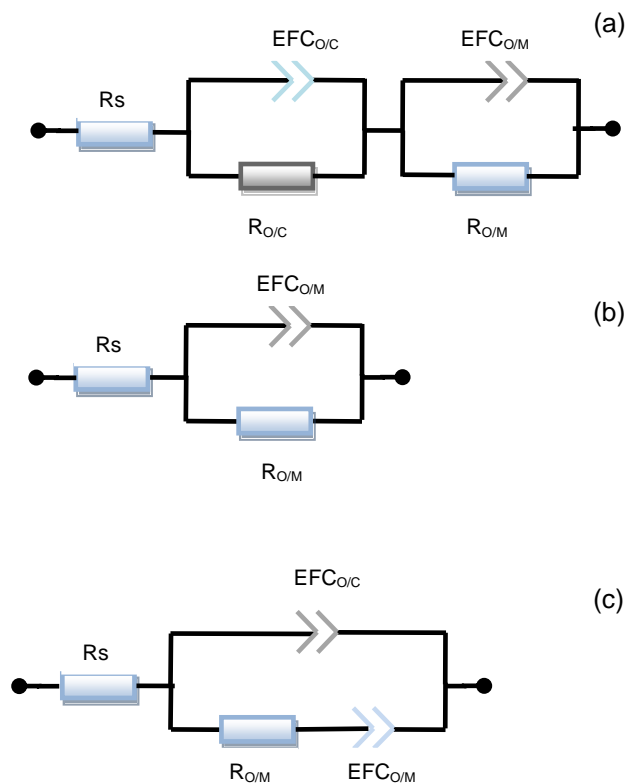


Tabla 26. Diagramas de Bode en los diferentes tiempos de ciclos inmersión



Para encontrar el valor de R_p a través de Espectroscopia de Impedancia es necesario modelar a través de un circuito eléctrico el cual nos permita realizar cálculos a frecuencias muy bajas que en el potenciostato utilizado se gastarían bastante tiempo y esfuerzo, las modelaciones se hicieron con un software especializado llamado Zview 2.9 el cual nos permite encontrar el valor de R_p a bajas frecuencias colocando parámetros a cada elemento de nuestro circuito a continuación se mostrará el modo en que concuerdan los datos experimentales calculados con el potenciostato y los calculados con el Zview 2.9.

Figura 13. Circuitos eléctricos que simulan el comportamiento electroquímico.



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

- $EFC_{M/O}$: Representa una resistencia y capacitancia de la doble capa (metal-óxido metálico)

Tabla 27. valores de Rp encontrados con Pulso Galvanostático

ESPECIMEN	VALORES DE Rp PULSO GALVANOSTÁTICO (ohm.cm ²)					
	DIA 0	DIA 25	DIA 55	DIA 90	DIA 125	DIA 150
4 ^a	26901	10691	18326,7	39131,2	30328,2	27027
4B	31752	25691,4	27052,2	26560,8	30019,5	22988,7
5 ^a	36533,7	20412	21577,5	20544,3	21798,02	25080,3
5B	23284,8	27316,8	34524	33194,7	32763,3	25354,6
6 ^a	18144	13771,8	27083,7	23706,9	28677,6	26094,6
6B	24784,2	16739,1	28457,1	27447,3	29063,7	31157

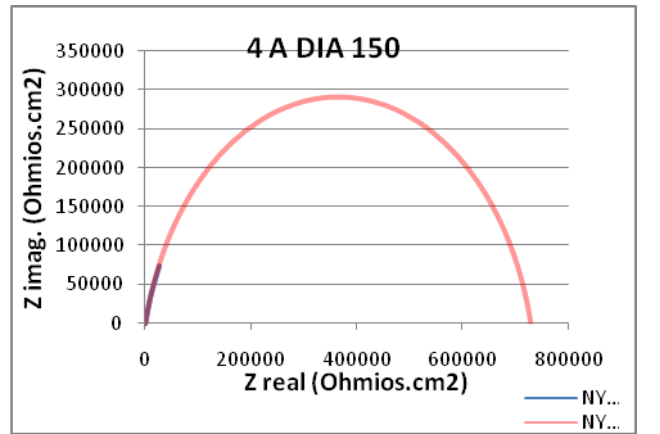
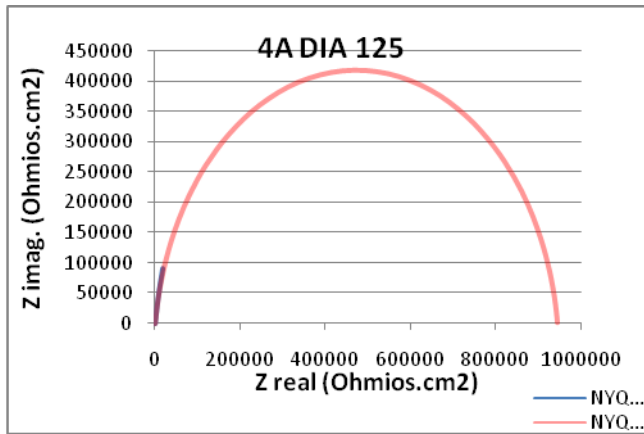
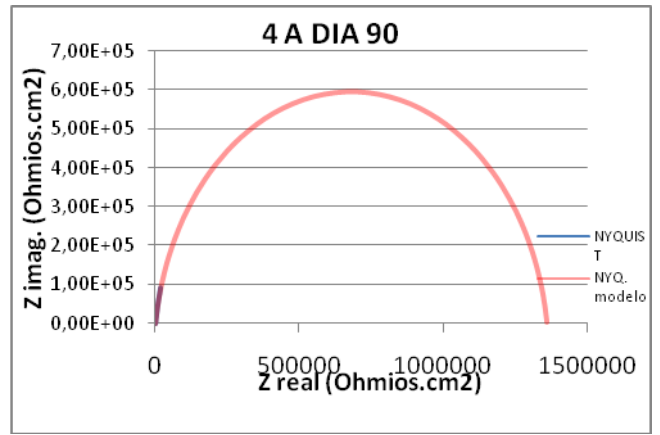
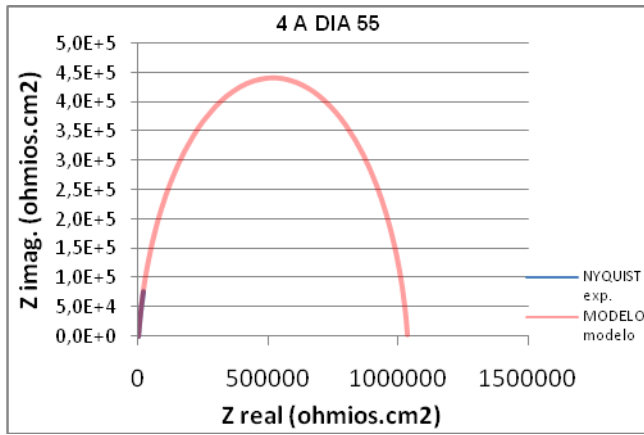
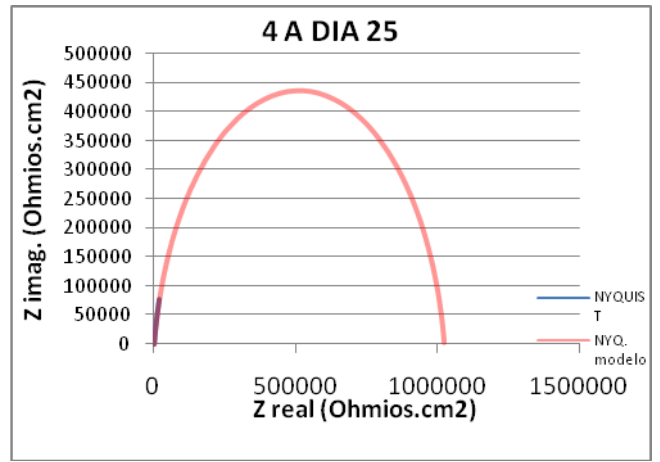
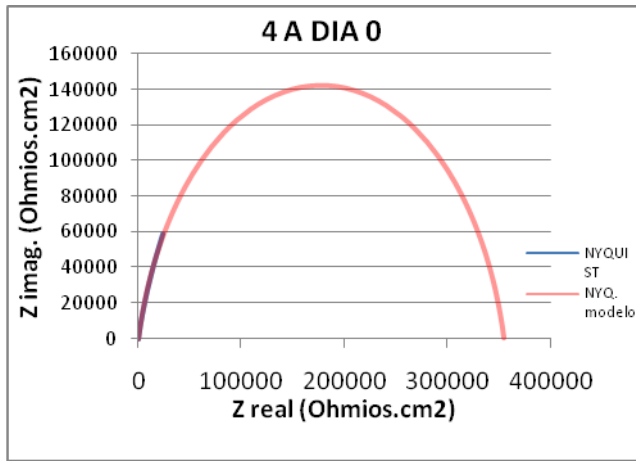
Tabla 28. valores de Icorr encontrados con Pulso Galvanostático

ESPECIMEN	VALORES DE Icorr PULSO GALVANOSTÁTICO (ohm.cm ²)					
	DIA 0	DIA 25	DIA 55	DIA 90	DIA 125	DIA 150
4 A	0,9665	2,4320	1,4187	0,6644	0,8573	0,9620
4 B	0,8188	1,0120	0,9611	0,9789	0,8661	1,1310
5 A	0,7117	1,2738	1,2050	1,2656	1,1928	1,0367
5 B	1,1166	0,9518	0,7531	0,7833	0,7936	1,0255
6 A	1,4330	1,8879	0,9600	1,0967	0,9066	0,9964
6 B	1,0491	1,5532	0,9137	0,9473	0,8946	0,8345

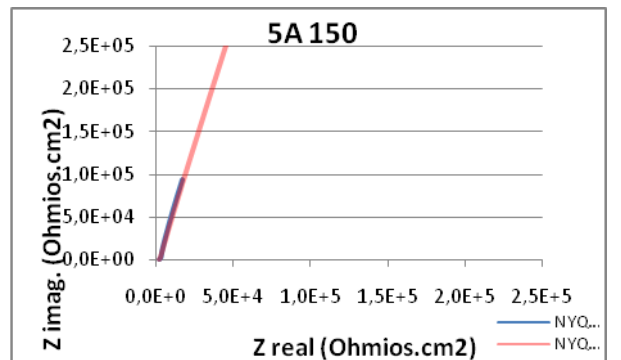
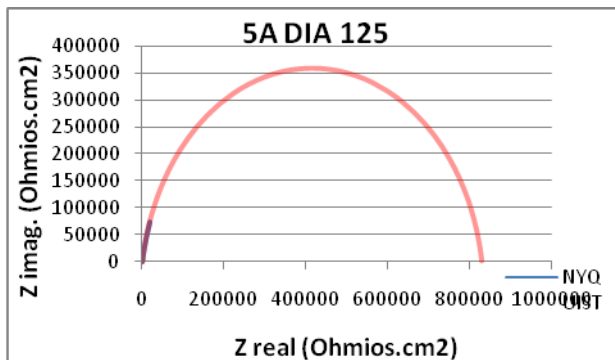
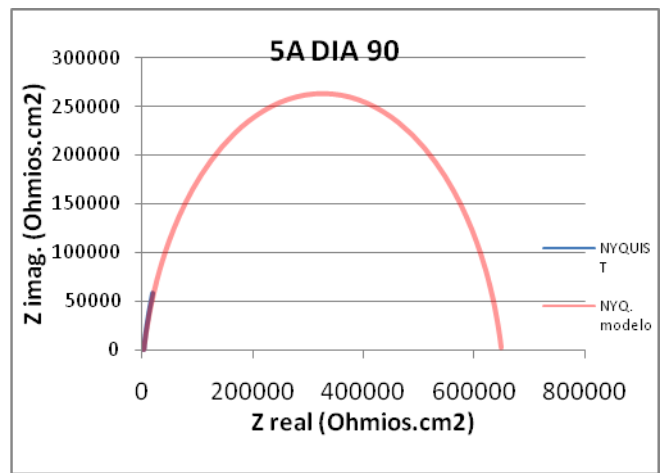
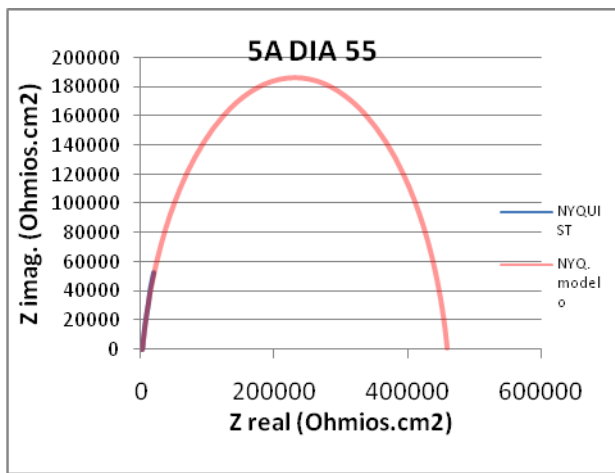
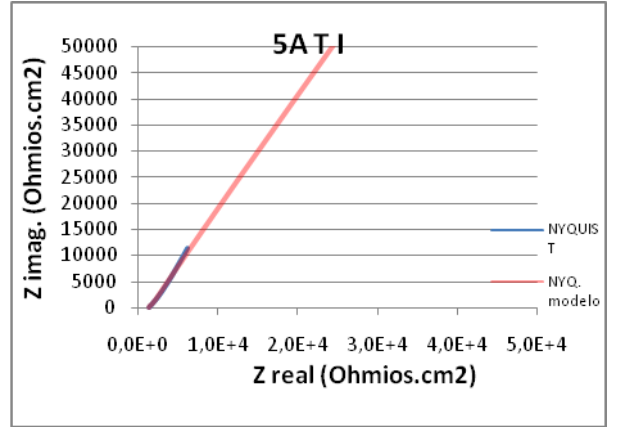
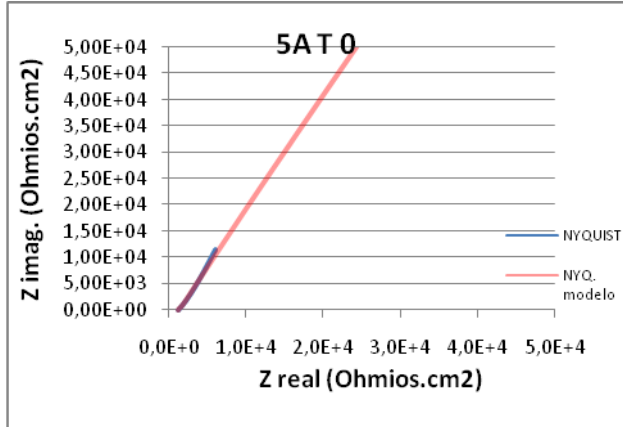
Los circuitos utilizados y los respectivos valores de los parametros utilizados se muestran en la respectivas tablas, el circuito de la figura 13(b) es el circuito de randles que describe el comportamiento de la capa metal-oxido metal donde la capa metal-solucion no esta definida aun, el circuito de la figura 13(a) muestra el comportamiento de la doble capa tanto metal-solución y metal-oxido metalico y el circuito de la figura 13(c) representa un proceso rápido de transferencia de carga a elevadas frecuencias; y un proceso de difusión a bajas frecuencias.

Tabla 29. Diagramas de Nyquist modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

4 A



5 A



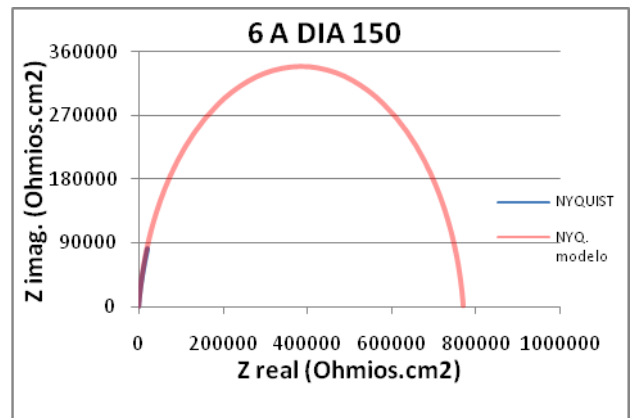
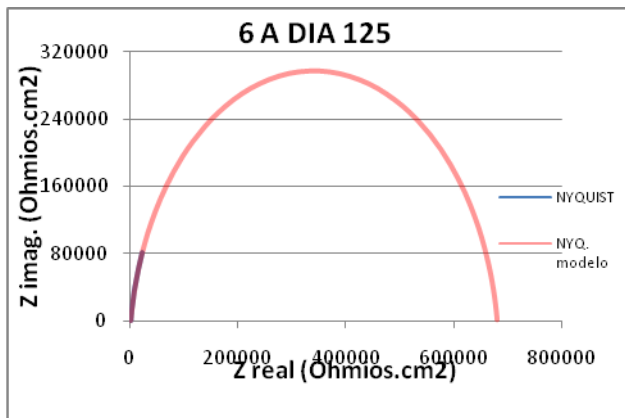
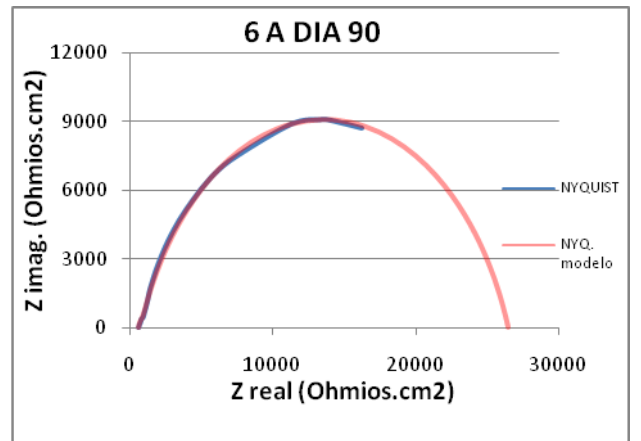
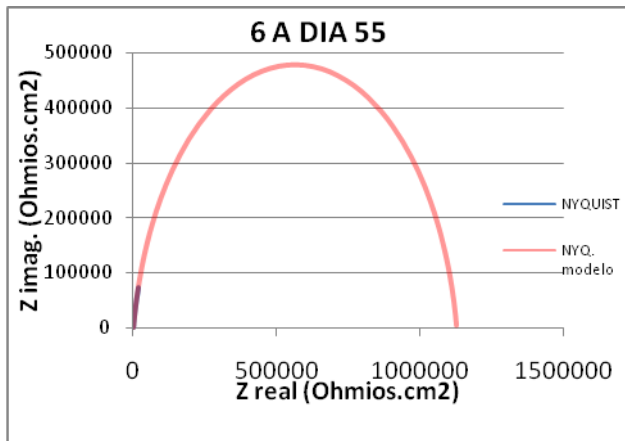
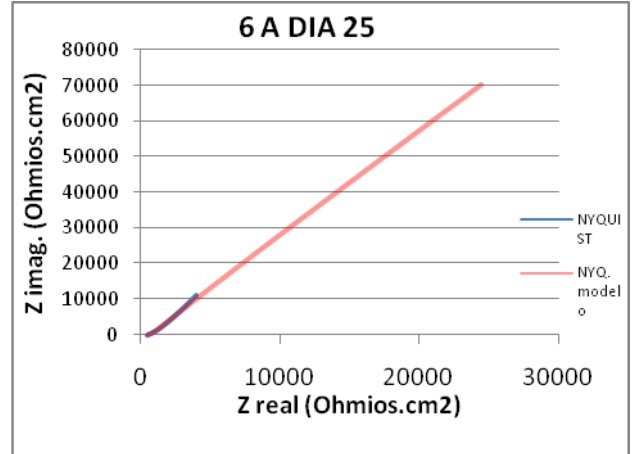
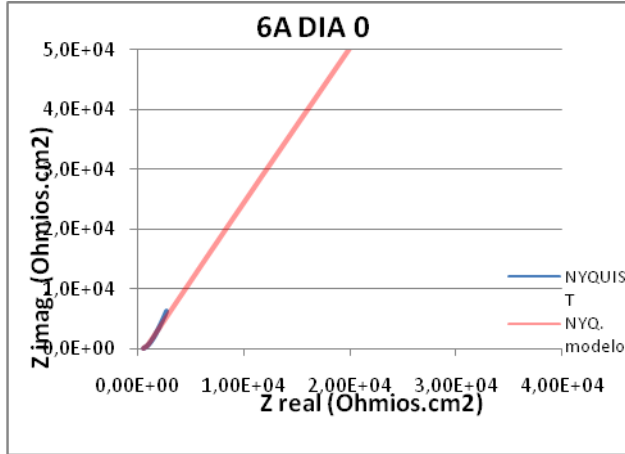


Tabla 31. Diagramas de Nyquist modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

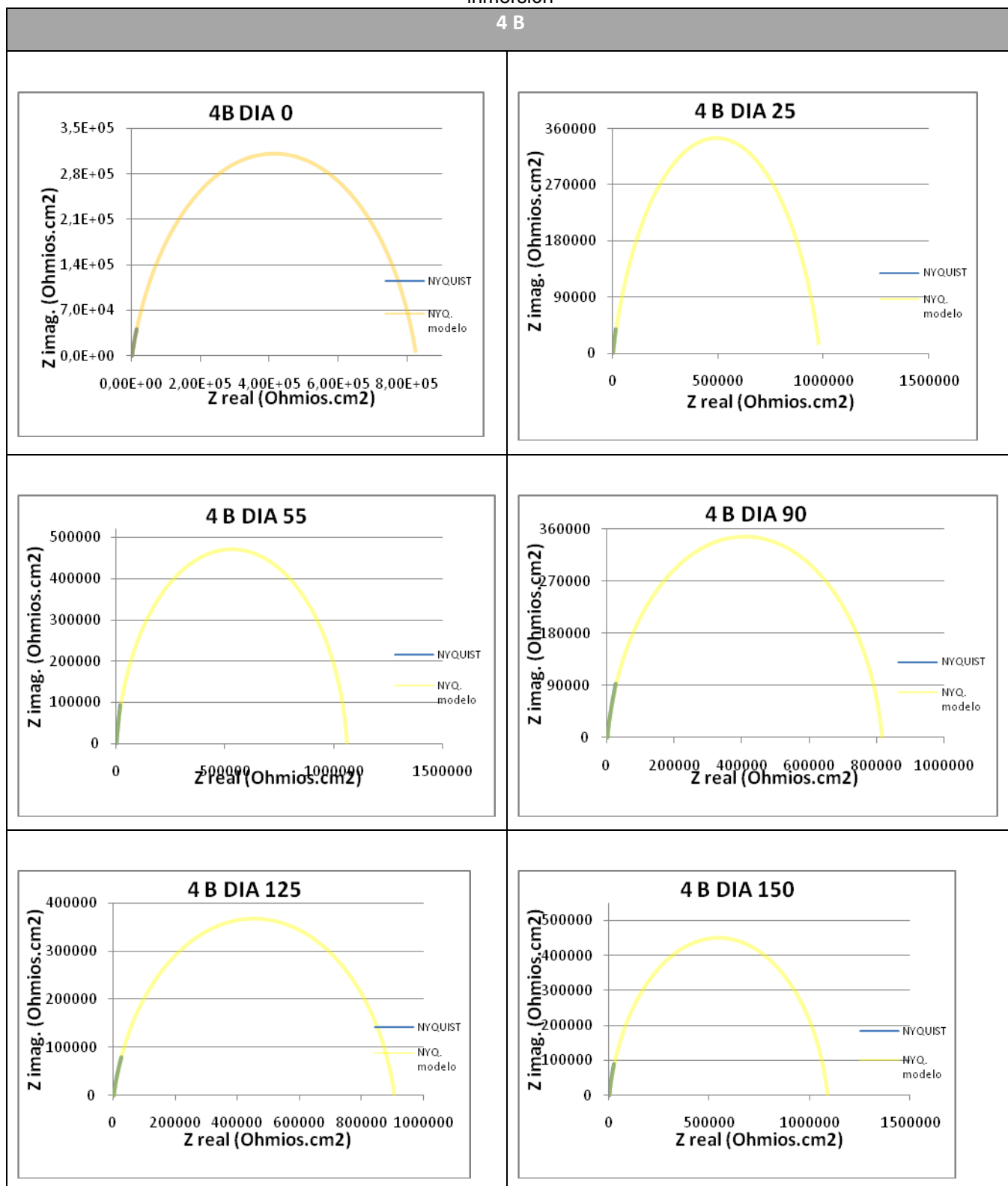


Tabla 32. Diagramas de Nyquist modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

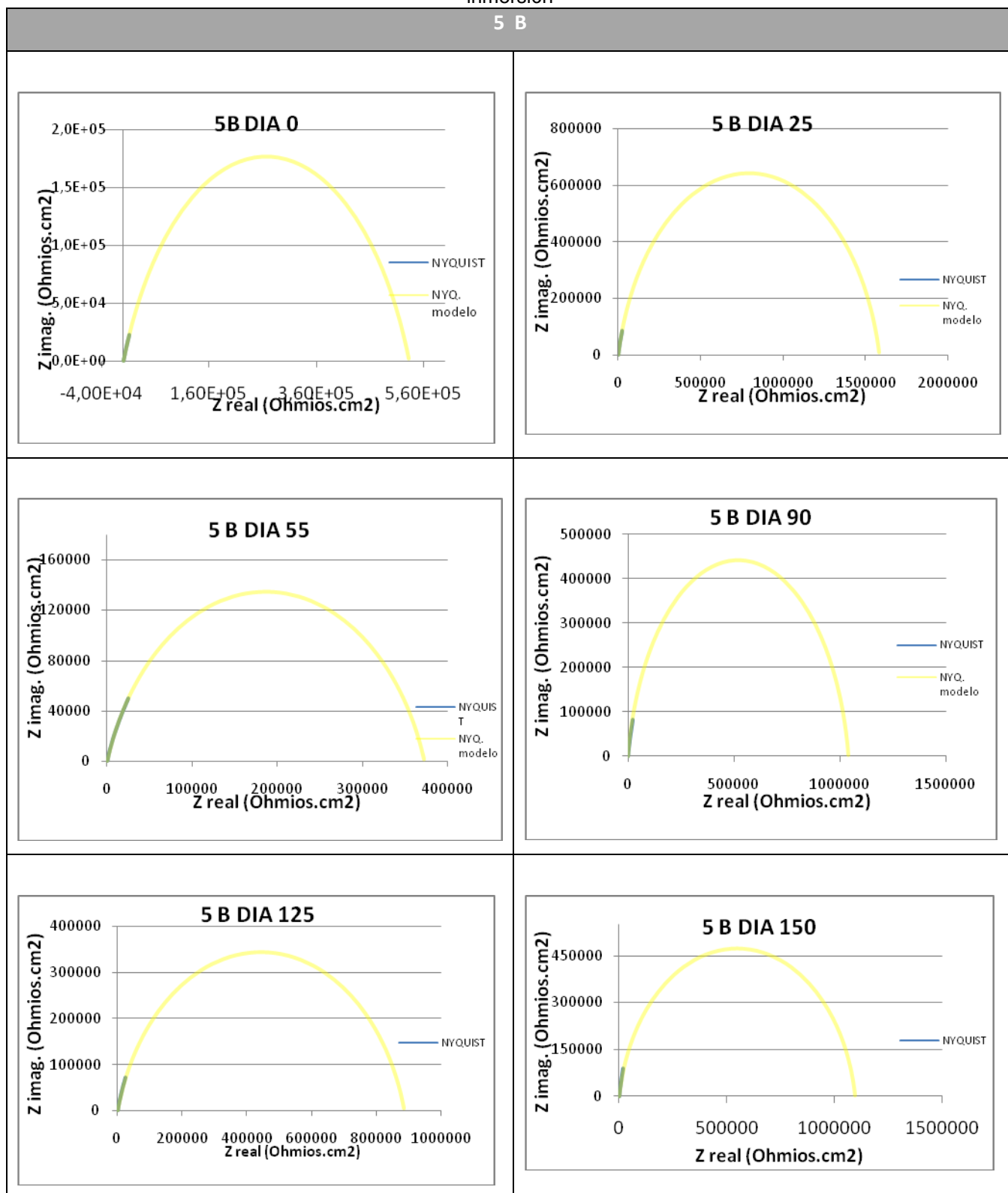


Tabla 33. Diagramas de Nyquist modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

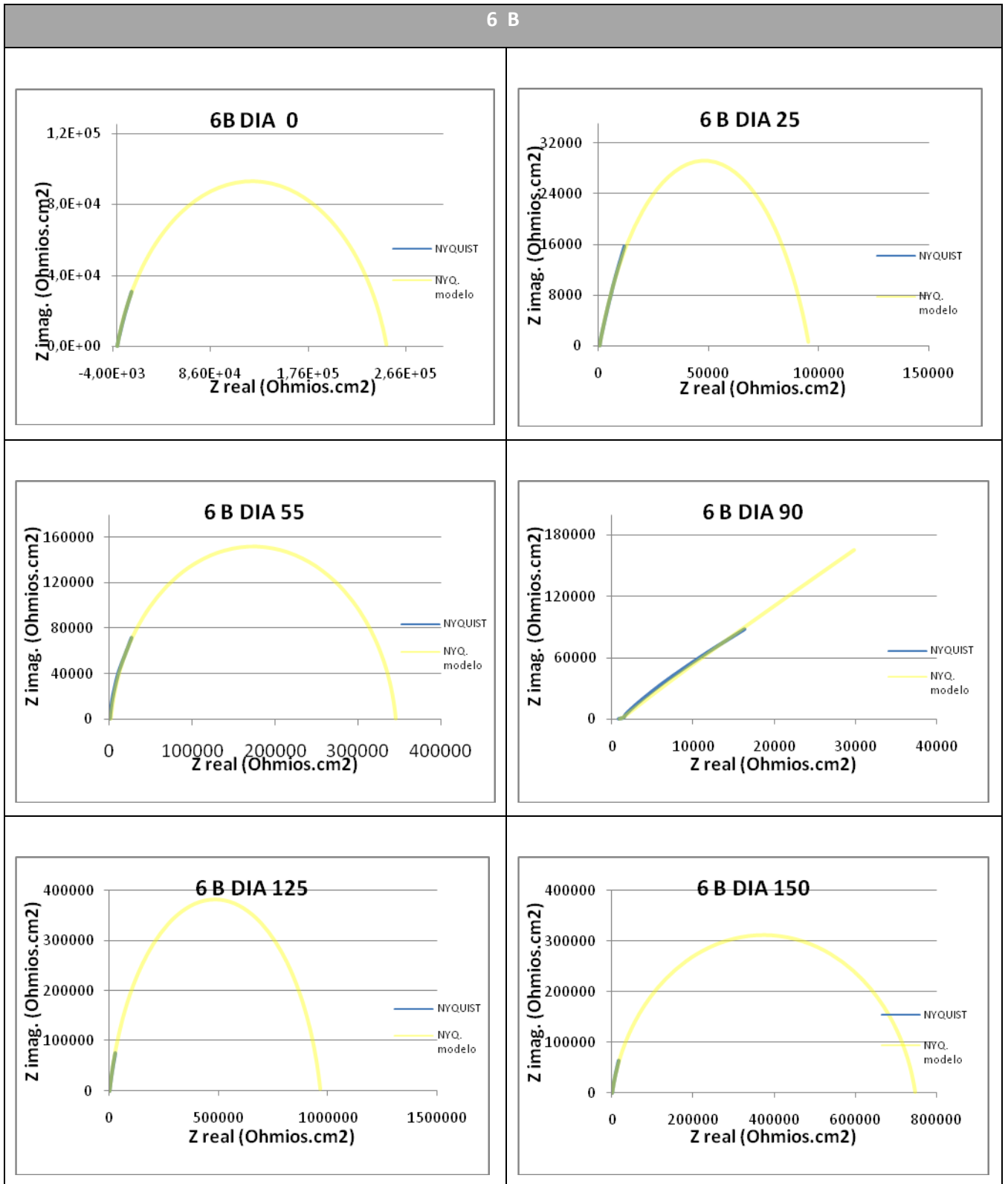
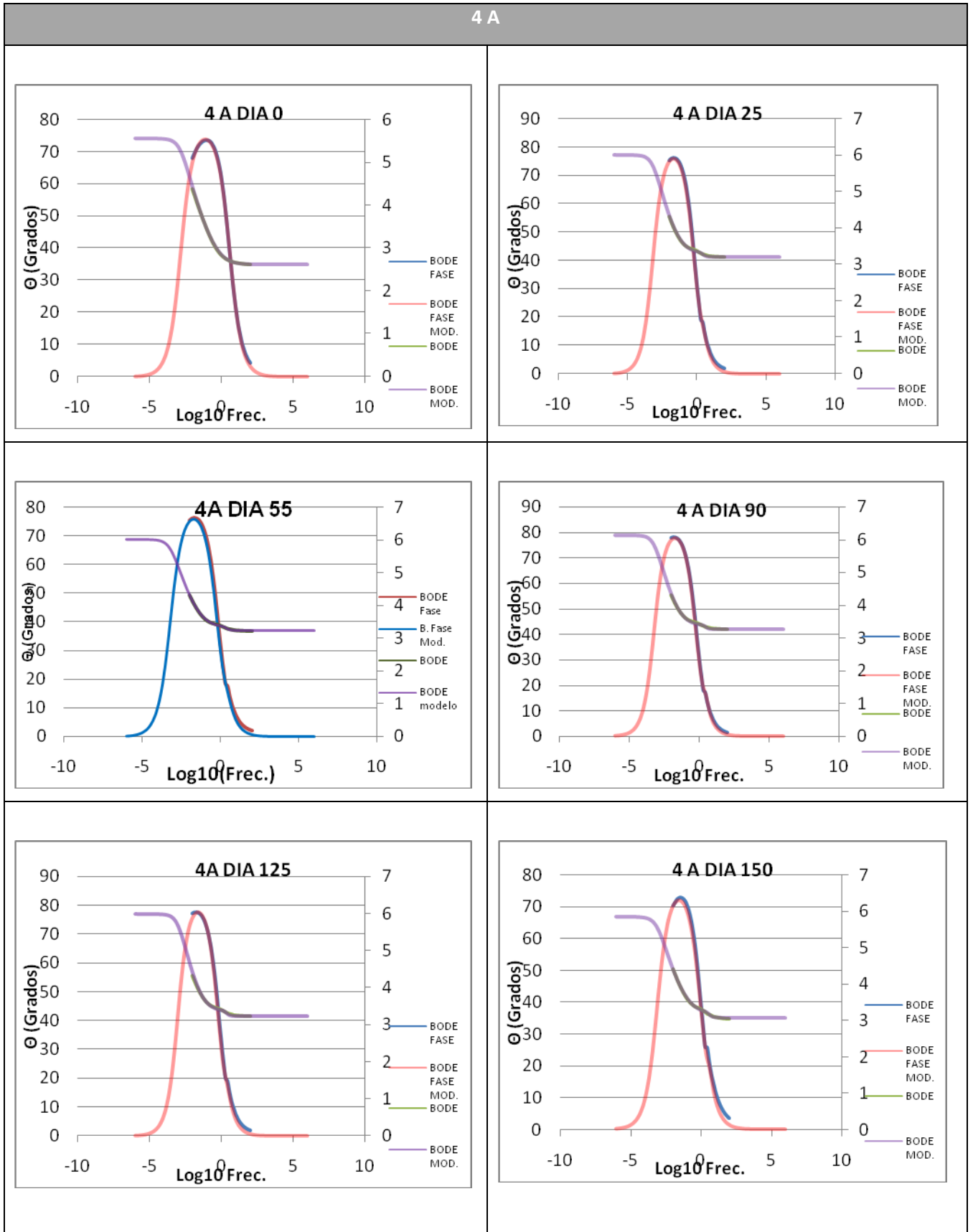


Tabla 34. Diagramas de Nyquist modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión



5 A

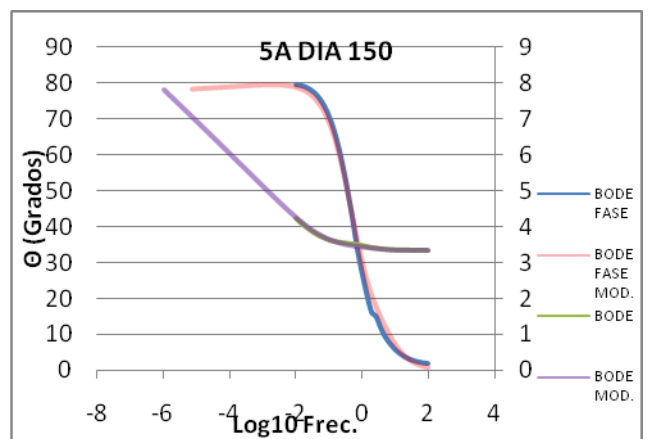
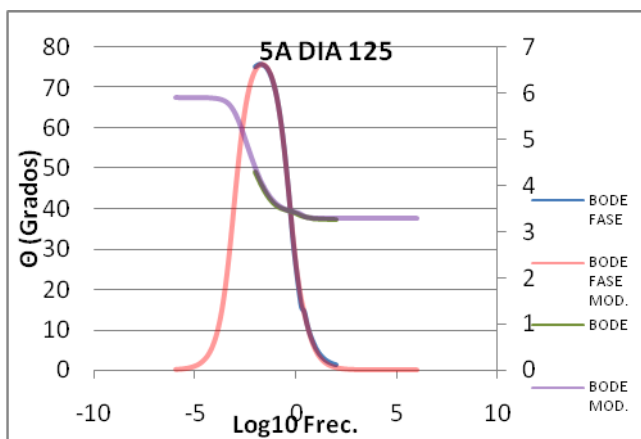
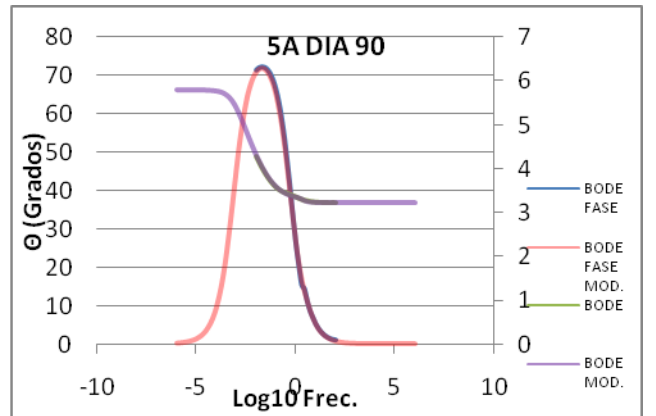
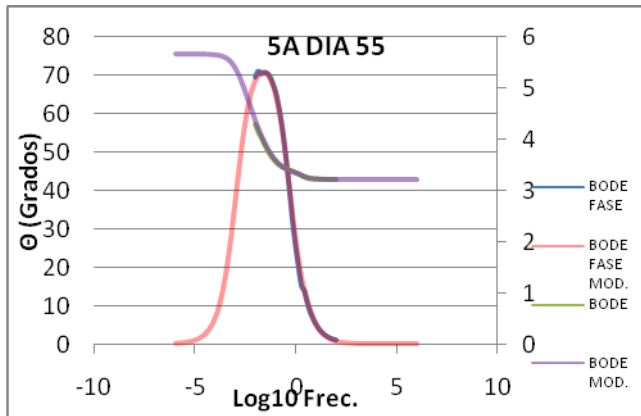
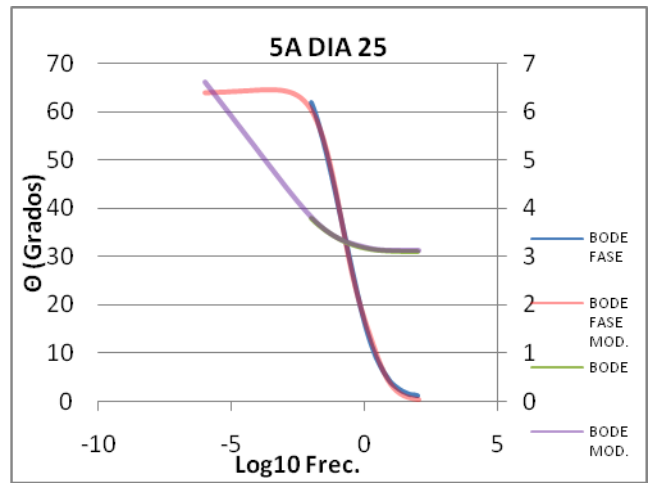
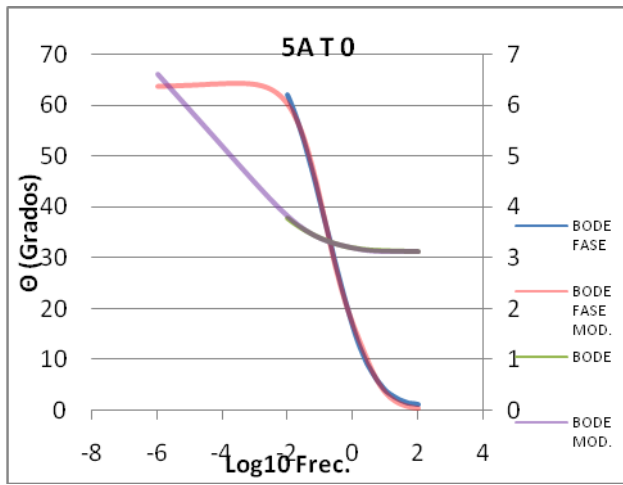


Tabla 35 y 36. Diagramas de Bode modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

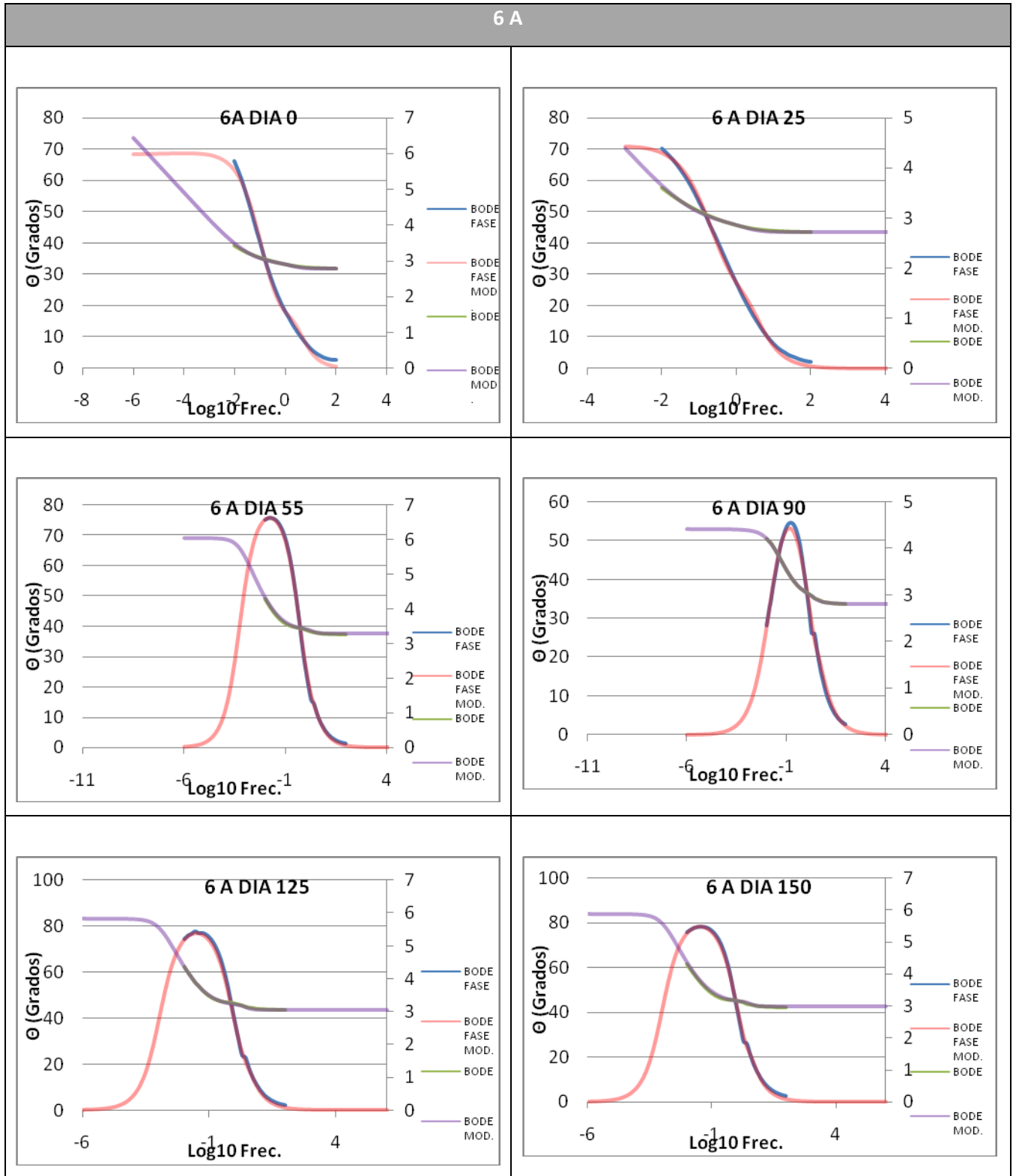


Tabla 37. Diagramas de Bode modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

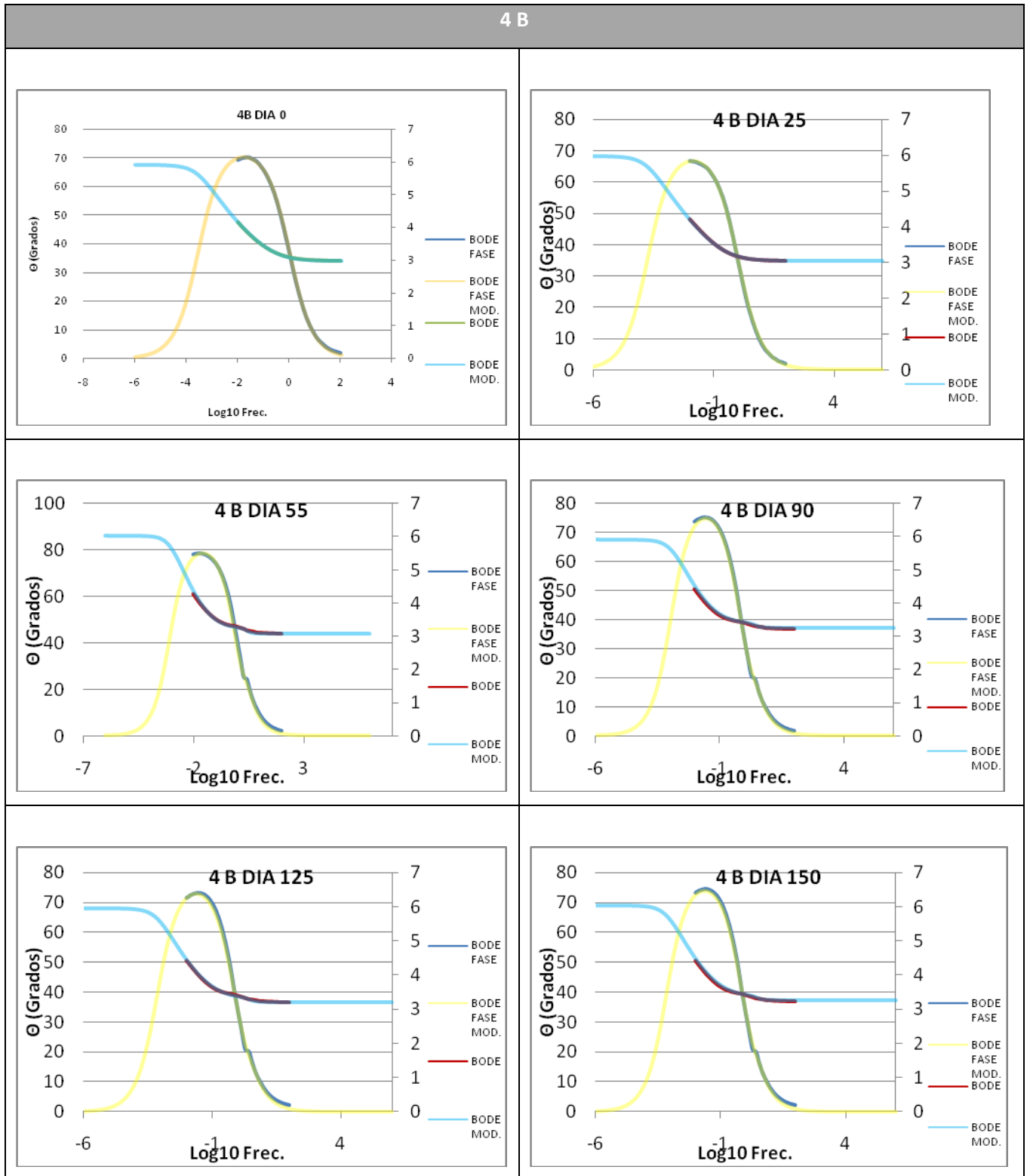


Tabla 38. Diagramas de Bode modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

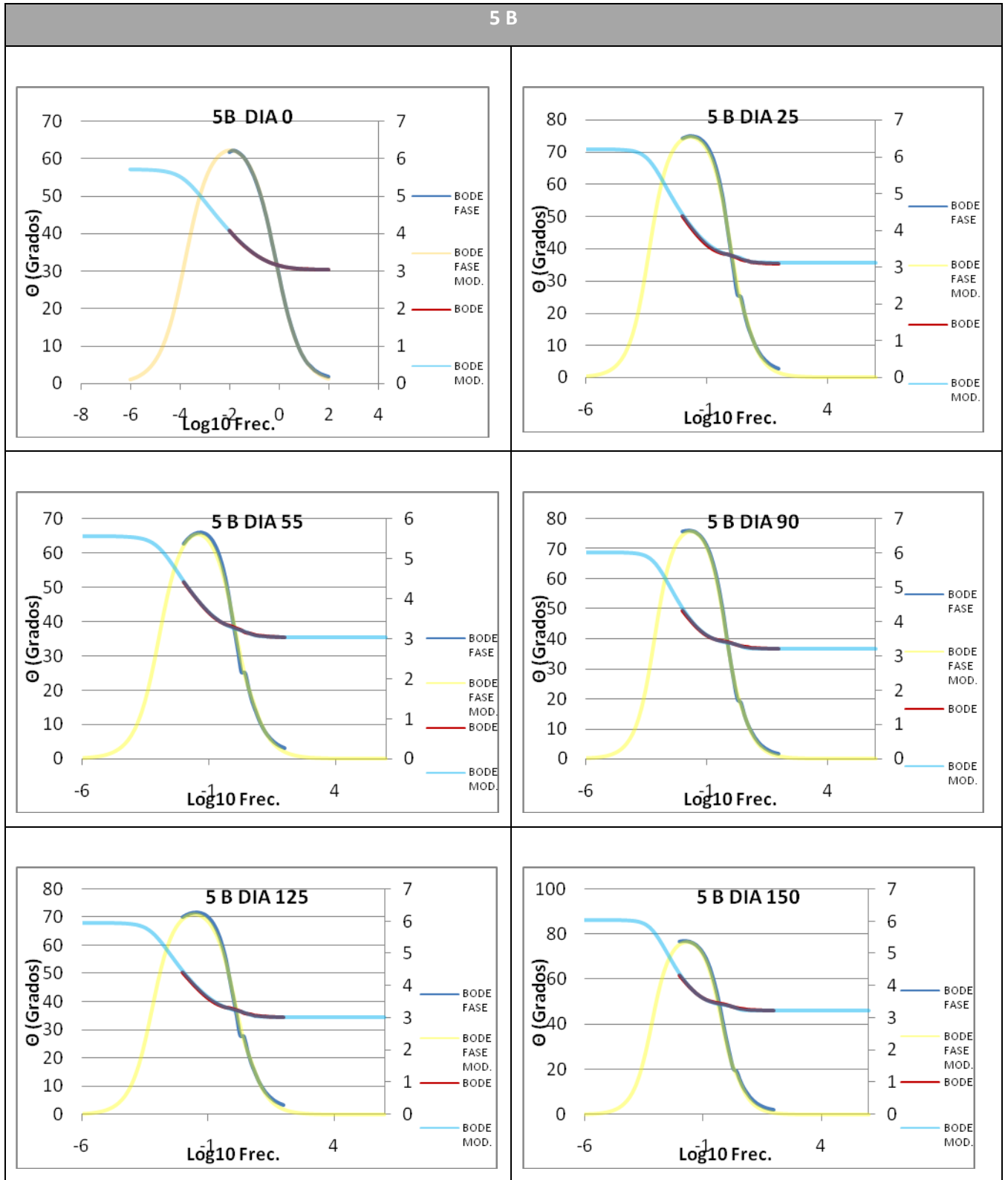


Tabla 39. Diagramas de Bode modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

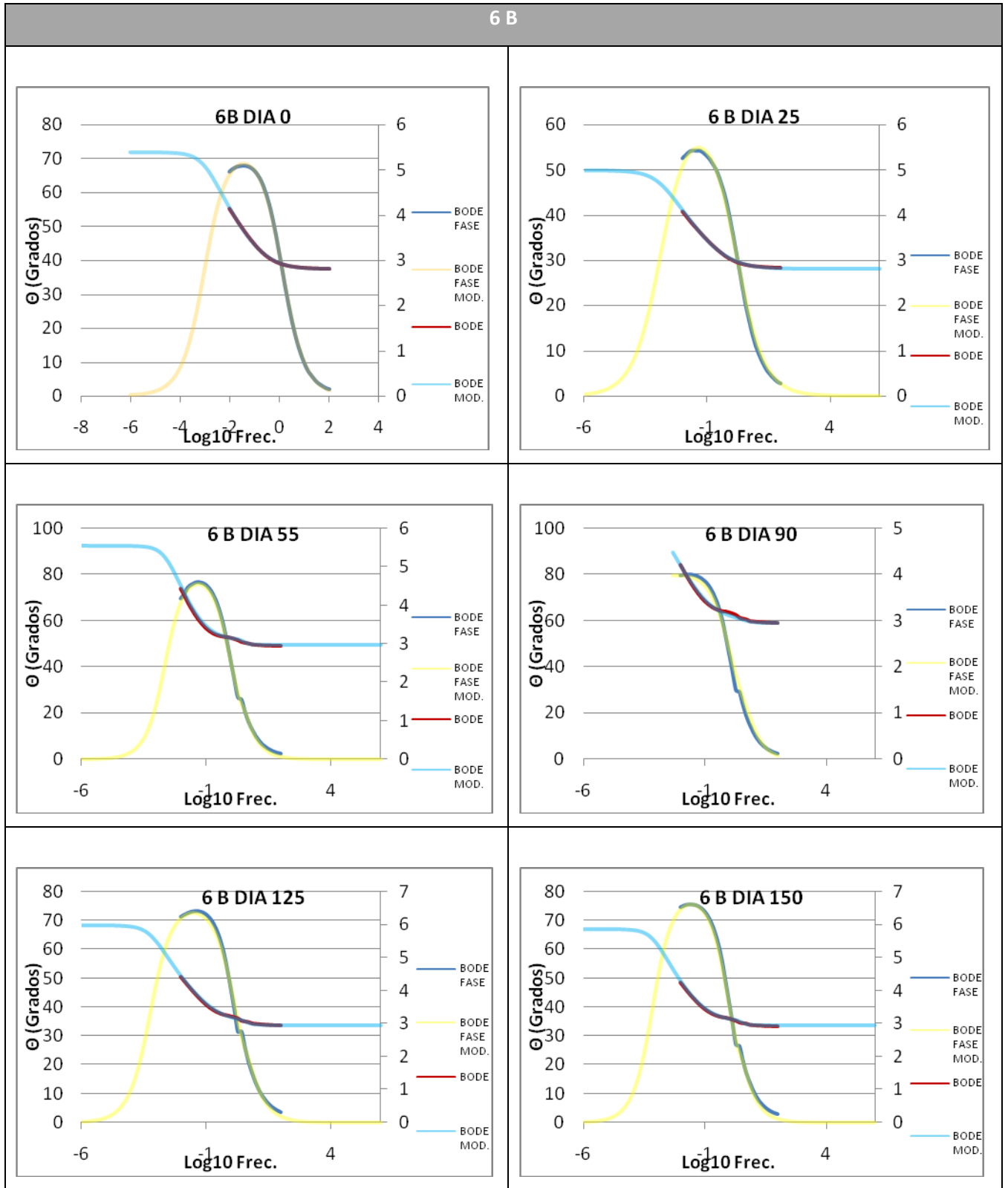


Tabla 40. Diagramas de Bode modelados por Zview en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

DIA	Tipo de mezcla	Rs	CPE	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)
0	4 A	404,5	-	-	1,58E-4	353840
	5 A	1316	1,98E-4	667,5	4,99E-4	> 10E8
	6 A	614,5	2,62E-4	376,4	1,14E-3	> 10E8
	4 B	952,7	-	-	2,24E-4	824830
	5 B	1054	-	-	3,1E-4	533170
	6 B	648,5	-	-	2,71E-4	247100

Tabla 41. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 0 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	CPE	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)
25	4 A	1577	1,89E-8	455,6	1,4E-4	1020300
	5 A	1317	2E-4	682	4,99	> 10E8
	6 A	521,3	4,88E-4	2031	2,96E-4	> 10E8
	4 B	1148	-	-	2E-4	979470
	5 B	1286	9,89E-9	403,2	1,16E-4	1581300
	6 B	658,9	-	-	3,14E-4	95158

Tabla 42. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 25 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	CPE	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)
55	4 A	1679	3,87E-8	469,6	1,4E-4	1031900
	5 A	1664	1,28E-7	369,4	1,8E-4	457470
	6 A	1919	1,09E-7	489	1,48E-4	1122900
	4 B	1240	1,83E-8	514,7	1,22E-4	1062000
	5 B	1081	1.12E-8	255	1,47E-4	371340
	6 B	918,2	1,14E-8	314	1,49E-4	344920

Tabla 43. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 55 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	CPE	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)
90	4 A	1883	6,11E-9	571,6	1,24E-4	1355200
	5 A	1728	1,51E-7	379,9	1,7E-4	647040
	6 A	630	6,12E-7	138,2	2,42E-4	25723
	4 B	1796	1,79E-8	589,1	1,13E-4	813010
	5 B	1627	3,49E-8	510,7	1,3E-4	1037600
	6 B	911,1	5,87E-5	1226	7,69E-5	> 10E8

Tabla 44. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 90 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	CPE	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)
125	4 A	1715	2,82E-8	624,3	1,24E-4	943600
	5 A	1924	1,09E-7	536,6	1,5E-4	826080
	6 A	1150	3,46E-8	379,8	1,38E-4	678950
	4 B	1638	3,5E-8	465,5	1,21E-4	904460
	5 B	1061	1,07E-8	316,1	1,25E-4	885900
	6 B	888,1	8,93E-8	277,3	1,24E-4	968240

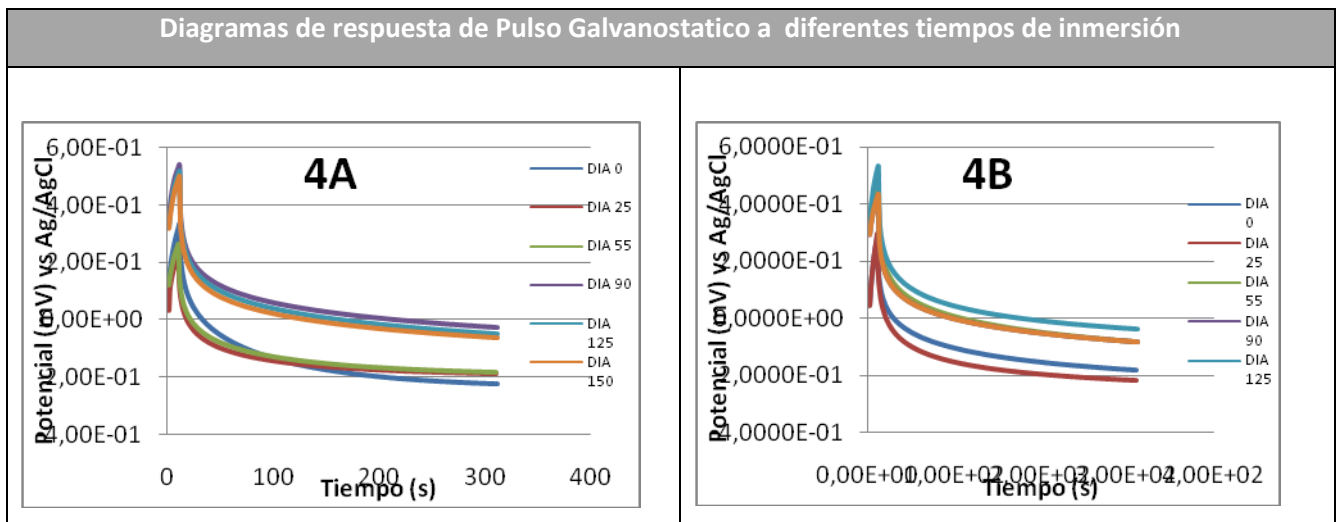
Tabla 45. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 125 días.

DIA	Tipo de mezcla	Rs	CPE	ROM/CONCRETO	CPE	RO/M
		(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)	(X10 ⁻⁶ F/cm ²)	(ohm-cm ²)
150	4 A	1167	2,83E-9	430,5	1,27E-4	726120
	5 A	2189	5,05E-5	1498	7,75E-4	> 10E8
	6 A	974,6	7,7E-9	315,5	1,38E-4	769950
	4 B	1774	2,28E-9	528,7	1,14E-4	1087000
	5 B	1705	2,46E-8	566,5	1,24E-7	1094200
	6 B	859,2	6,52E-5	1186	1.1E-4	574090

4) Pulso Galvanostático.

Dada la tendencia los sistemas acero/concreto a ser influenciados por gradientes de concentración, se ha sugerido recientemente que las medidas instantáneas de corrosión se deben realizar en un lapso de tiempo lo más corto posible; a este respecto, los datos de EIS son muy difíciles de interpretar para el caso del acero en el concreto, proporcionando algunas veces datos incompletos y que no se pueden agrupar en un único circuito equivalente. Consecuentemente, se ha adoptado una metodología para una rápida determinación del estado electroquímico del sistema bajo la cual es una técnica transiente que consiste en interpretar la respuesta de potencial del acero a la aplicación de un pulso de corriente y esta es Pulso Galvanostático de corta duración, además nos permite desechar la respuesta dada por el electrolito logrando así una manera casi precisa de medir la respuesta en la doble capa que cubre al acero.

Tabla 46. Valores de los parámetros utilizados para ajuste de los datos a 150 días.



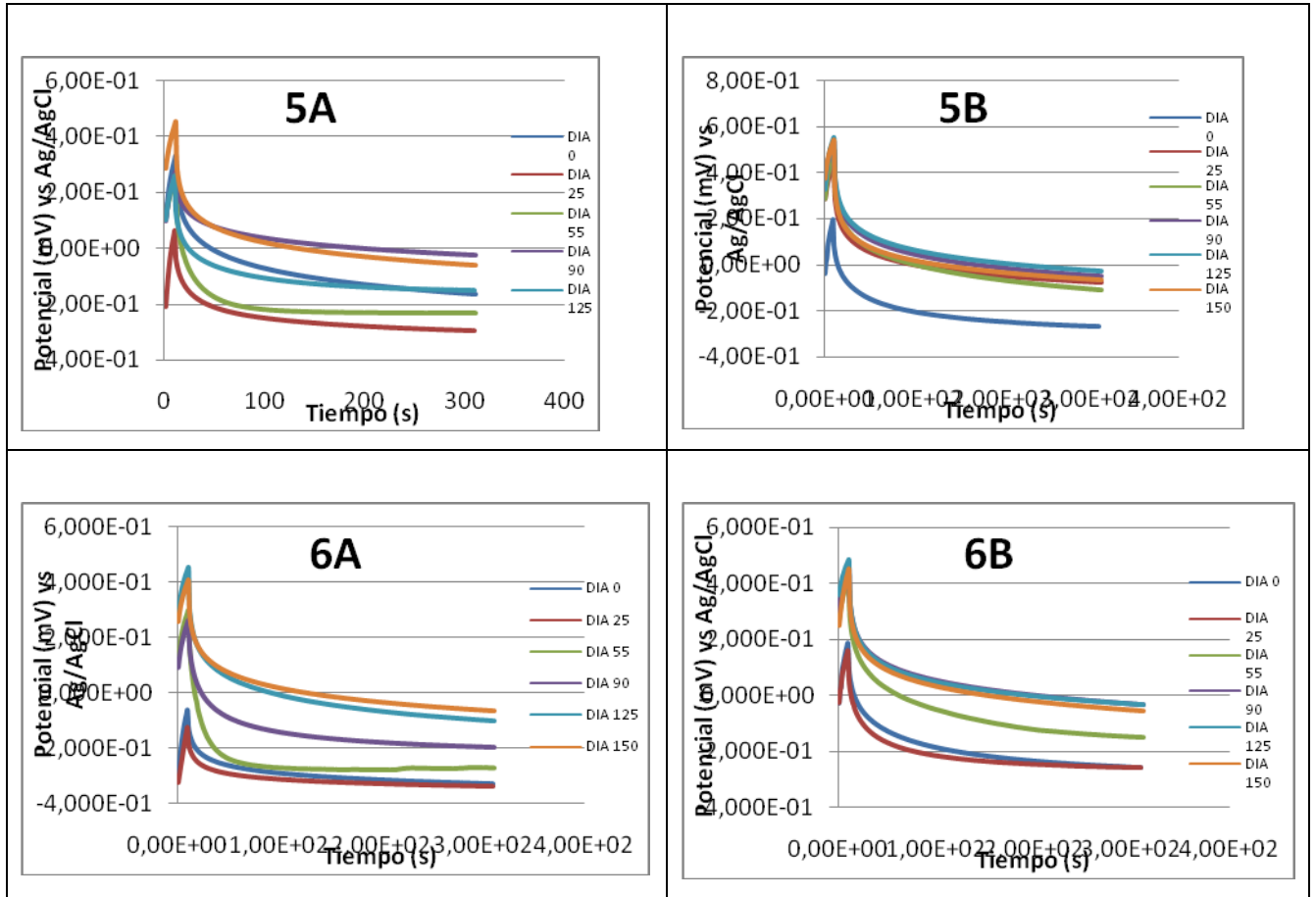


Tabla 47 Diagramas obtenidos Pulso Galvanostatico en los diferentes tiempos de ciclos inmersión

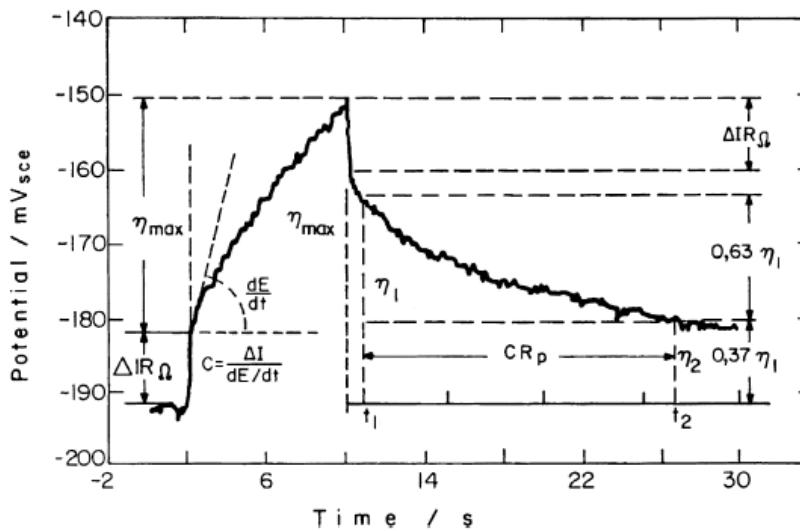


Figura 14. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial

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

$$\eta_T = \Delta IR_{\Omega} + \Delta IR_p (1 - \exp(-\frac{t}{CR_p})) \quad (11)$$

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

Una vez la corriente es interrumpida, la carga adquirida por la doble capa es usada gradualmente en la reacción de corrosión. Si no es aplicada una corriente más adelante, entonces el potencial decae exponencialmente con el tiempo, esto es (ec. 12):

$$\frac{\eta_t}{\eta_{\max}} = \exp(-\frac{t}{CR_p}) \quad (12)$$

Donde η_{\max} es la polarización máxima para el tiempo cuando la corriente es interrumpida, y η_t es la polarización para un tiempo t desde la interrupción de la corriente. Un análisis de la ecuación (21) proporciona un procedimiento para calcular R_p . Este se basa en las medidas directas de la constante de tiempo para el proceso de corrosión. De la ec. (21), se infiere que (ecs. 13 -14),

$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp(-\frac{\Delta t}{CR_p}) \quad (13)$$

Y, para:

$$\Delta t = CR_p \quad (14)$$

$$\frac{\eta_{t1}}{\eta_{t2}} = \exp(-1) \approx 0.37 \quad (15)$$

Por lo tanto, la constante de tiempo para el proceso de corrosión, $\tau = CR_p$, puede ser determinada directamente midiendo el intervalo de tiempo necesario que requiere η_t para caer al 37% del valor inicial $0.37\eta_{t1}$ o para el 63% de haber ocurrido la caída (Figura 17).

A continuación se muestran los parámetros encontrados a través de la técnica de Pulso Galvanostático.

Tabla 48. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 0 días de exposición.

DIA 0	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)
4 A	26901	1970,24	53
4 B	31752	9385,24	298
5 A	36533,7	8457,94	309
5 B	23284,8	2576,9	60
6 A	18144	16149,59	293
6 B	24784,2	3469,95	86

Tabla 49. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 25 días de exposición.

DIA 25	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)
4 A	10691	4209,15	45
4 B	25691,4	2919,26	75
5 A	20412	5976,88	122
5 B	27316,8	2708,96	74
6 A	13771,8	29621,85	284
6 B	16739,1	1493,57	37

Tabla 49. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 55 días de exposición.

DIA 55	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)
4 A	18326,7	1964,37	36
4 B	27052,2	3179,04	86
5 A	21577,5	926,89	20
5 B	34524	1564,13	54
6 A	27083,7	553,84	15
6 B	28457,1	2600,41	74

Tabla 50. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 90 días de exposición.

DIA 90	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)
4 A	29131,2	4290,93	125
4 B	26560,8	2371,92	63
5 A	20544,3	10173,14	209
5 B	33194,7	4277,79	142
6 A	23706,9	2024,73	48
6 B	27447,3	4444,88	122

Tabla 51. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 125 días de exposición.

DIA 125	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)
4 A	30328,2	5374,54	163
4 B	30019,5	4197,27	126
5 A	21798,02	2110,28	46
5 B	32763,3	4547,77	149
6 A	28677,6	3452,17	99
6 B	29603,7	5134,49	152

Tabla 52. Parámetros obtenidos por la técnica de pulso galvanostático para los diferentes tipos de mezclas a los 150 días de exposición.

DIA 150	Rp (ohm.cm ²)	Cdl (μF/cm ²)	τ(s)
4 A	27027	3589	97
4 B	22988,7	2827,48	65
5 A	25080,3	3747,96	94
5 B	25354,6	3070,8	84
6 A	26094,6	4828,58	114
6 B	31157	6354,91	198

ANEXO D. EQUIPOS UTILIZADOS

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