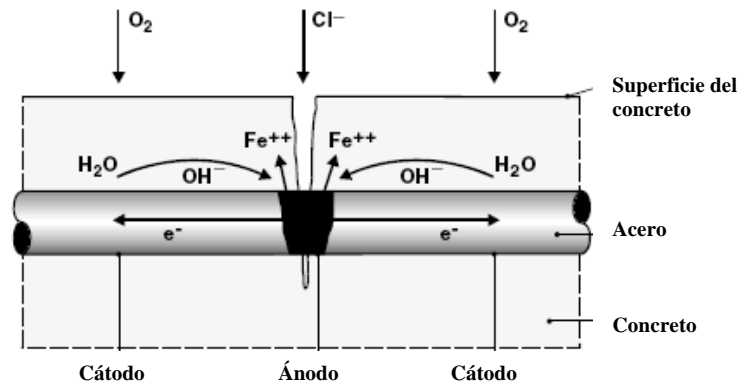


**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN INDUCIDA
POR CLORUROS EN HORMIGÓN ARMADO CON ADITIVO POR
MEDIO DE PULSO GALVANOSTÁTICO**



LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2008**

**EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN INDUCIDA
POR CLORUROS EN HORMIGÓN ARMADO CON ADITIVO POR
MEDIO DE PULSO GALVANOSTÁTICO**

LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ
Ingeniero Civil, Investigador

TESIS

Para optar al título profesional de:

MAGISTER EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO
Ingeniero Metalúrgico, Ms.C, Director

HUGO ESTUPIÑÁN
Ingeniero Metalúrgico, Ms.C, Codirector

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2008**

A mis padres, Flor Elva y Eduardo, por su apoyo incondicional. A Carolina, por estar al lado mío en aquellos momentos de oscuridad.

LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ

AGRADECIMIENTOS

La exitosa culminación de la tesis se debe a esfuerzos de muchos profesionales comprometidos. Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al profesor Custodio Vásquez Quintero por darme la oportunidad de emprender este difícil, pero gratificante camino de la investigación en materiales y corrosión, así como a los aportes técnicos y logísticos del Ms.C Hugo Estupiñan y al doctor Darío Yesid Peña Ballesteros.

Agradezco también a mi amigo y paisano, Ms.C Libardo Villamizar Montes por su inigualable y desinteresada ayuda en la programación en Matlab, así como a mis colegas del grupo de investigaciones en corrosión (GIC) y a los compañeros y director del seminario de investigación por las muchas sugerencias y por sus significativos aportes que permitieron hacer de este trabajo una investigación más completa.

LUIS EDUARDO ZAPATA ORDUZ

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
Objetivo General	2
Objetivos Específicos	2
ALCANCES	3
HIPÓTESIS	3
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1 CONCRETO REFORZADO	4
1.2 CEMENTO Y CONCRETO	4
1.2.1 Fraguado	5
1.2.2 Curado	6
1.2.3 Agregados	7
1.2.4 Aditivos	7
1.3 ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN	8
1.3.1 Celda electroquímica	8
1.3.2 Doble capa eléctrica	9
1.3.3 Cinética electroquímica	11
1.3.4 Ecuación de Butler-Volmer	12
1.3.5 Relación de Tafel	13
1.3.6 Ecuación de Stern-Geary	13
1.4 CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO	14
1.4.1 Difusión del ión cloruro	15
1.4.2 Reacciones electroquímicas	16
1.4.3 Técnicas electroquímicas aplicadas a los concretos	17
1.4.3.1 <i>Medidas del potencial de semi-celda (HCP)</i>	17
1.4.3.2 <i>Método de resistencia a la polarización lineal (LPR)</i>	17
1.4.3.3 <i>Extrapolación de Tafel</i>	18
1.4.3.4 <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)</i>	18
1.4.3.5 <i>Pulso galvanostático</i>	20

2. METODOLOGÍA	23
2.1 MATERIALES	23
2.1.1 Acero estructural	23
2.1.2 Humo de sílice	24
2.1.3 Inhibidor de corrosión	24
2.1.4 Cemento tipo I	25
2.1.5 Agregados	25
2.2 PROCEDIMIENTO	26
2.2.1 Preparación de muestras	26
2.2.2 Celda de prueba	28
2.2.3 Determinación de variables	29
2.2.4 Diseño experimental	29
2.3 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS	31
2.3.1 Medidas de potencial en circuito abierto	31
2.3.2 Medidas de resistencia a la polarización lineal	31
2.3.3 Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica	31
2.3.4 Medidas de pulso galvanostático corto	32
2.3.5 Análisis de difracción de rayos X	32
2.3.6 Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS DEL SISTEMA ACERO/CONCRETO	33
3.1.1 Medidas de potencial en circuito abierto (OCP)	33
3.1.2 Medidas de resistencia a la polarización lineal (LPR)	44
3.1.3 Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	52
3.1.4 Medidas de pulso galvanostático corto (GPM)	68
3.2 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS POR EL MÉTODO DE PULSO	71
3.2.1 Respuesta gráfica de pulso galvanostático corto	71
3.2.2 Circuito equivalente en pulso galvanostático	75
3.2.3 Investigación de las propiedades interfaciales	81
3.2.3.1 <i>Capacitancia de la doble capa por GPM</i>	81
3.2.3.2 <i>Resistencia a la polarización por GPM</i>	87
3.2.3.3 <i>Resistencia del concreto por GPM</i>	93

3.2.3.4 <i>Determinación de i_{corr} por medio de Pulso Galvanostático</i>	100
3.3 CORRELACIONES ENTRE LAS MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS CON LOS ANÁLISIS SEM Y XRD	116
3.3.1 Análisis XRD	116
3.3.2 Análisis SEM	129
4. CONCLUSIONES	137
5. RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS	141
BIBLIOGRAFÍA	143

TABLAS

	pág.
Tabla 1. Componentes del cemento	5
Tabla 2. Tipos de cemento Pórtland	5
Tabla 3. Norma ASTM C876-91 (Vs. electrodo Cu/CuSO ₄): Criterio de velocidad de corrosión	17
Tabla 4. Porcentajes máximos de elementos para un acero estructural en Colombia	23
Tabla 5. Datos técnicos del producto SikaFume utilizado en la investigación	24
Tabla 6. Información química del cemento Boyacá	25
Tabla 7. Resultados de los análisis de gravimetría para los agregados empleados en la investigación	26
Tabla 8. Probetas contaminadas con cloruros de forma directa e indirecta y con dos porcentajes de aditivos: 5 y 10%	27
Tabla 9. Probetas no contaminadas empleadas como testigos (contrastes) sin cloruros y sin aditivos	27
Tabla 10. Esquema de variables definidas	29
Tabla 11. Matriz de pruebas de los especímenes	30
Tabla 12. Diseño experimental empleado en el análisis estadístico de datos	30
Tabla 13. Probabilidades de corrosión según ASTM C876-91	34
Tabla 14. Resultados del análisis estadístico del módulo de impedancia real de EIS en la región de baja frecuencia como una función del potencial de corrosión en circuito abierto para las diferentes probetas activas por corrosión	39

Tabla 15. Resistividad eléctrica media en alta frecuencia (1 kHz) para diferentes condiciones de concreto con relación a/c = 0.6 para 1100 días de exposición	40
Tabla 16. Resistividad eléctrica media del concreto en la región de alta frecuencia (1 kHz) en diferentes relaciones a/c = 0.4, 0.5 y 0.6 para 180 días de exposición en diferentes condiciones de curado	41
Tabla 17. Valores de resistencia a la polarización y densidad de corriente de corrosión para las probetas testigo registradas por los métodos GPM, EIS y LPR	46
Tabla 18. Valores de resistencia a la polarización y densidad de corriente de corrosión para las probetas activas indirectas registradas por los métodos GPM, EIS y LPR	47
Tabla 19. Valores de resistencia a la polarización y densidad de corriente de corrosión para las probetas activas directas registradas por los métodos GPM, EIS y LPR	48
Tabla 20. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas testigo	76
Tabla 21. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas indirectas con 5% de adición de microsilíce	77
Tabla 22. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas indirectas con 10% de adición de microsilíce	78
Tabla 23. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas directas con 5% de adición de microsilíce	79
Tabla 24. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas directas con 10% de adición de microsilíce	79
Tabla 25. Análisis de Varianza (ANOVA) para la capacitancia de la doble capa eléctrica obtenida por Statgraphics Plus®	85

Tabla 26. Análisis de Varianza (ANOVA) para la resistencia a la polarización obtenida por Statgraphics Plus®	88
Tabla 27. Análisis de Varianza (ANOVA) para la resistencia del concreto obtenida por Statgraphics Plus®	94
Tabla 28. Resultados estadísticos de la relación entre los valores de la constante de tiempo obtenida por ajuste de circuitos equivalentes por GPM, los valores de potencial en circuito abierto (E_{corr}) por OCP y la resistencia a la polarización (R_p) por GPM	103
Tabla 29. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros testigo (BT) con relación a/c = 0.5	118
Tabla 30. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B5I) con relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y tipo de contaminación indirecta	118
Tabla 31. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B10I) con relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y tipo de contaminación indirecta	119
Tabla 32. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B5D) con relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y tipo de contaminación directa	119
Tabla 33. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B10D) con relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y tipo de contaminación directa	120

FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura del gel de cemento	6
Figura 2. Celda electroquímica general	8
Figura 3. Modelo de doble capa eléctrica	9
Figura 4. Circuito equivalente que representa la respuesta del sistema acero-concreto a través del espectro completo de frecuencias	11
Figura 5. Respuesta de polarización de un sistema	12
Figura 6. Curva de extrapolación de Tafel	19
Figura 7. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial	22
Figura 8. Esquema de probeta para prueba electroquímica	28
Figura 9. Valores de potencial de corrosión en circuito abierto, tomados respecto al electrodo de cobre – sulfato de cobre	35
Figura 10. Componente real de los valores de impedancia en 1 mHz como una función de los potenciales de electrodo	37
Figura 11. Modelo ajustado para la correlación entre la impedancia real como una función del potencial de corrosión (E_{corr}) en la familia 5I	39
Figura 12. Modelo ajustado para la correlación entre la impedancia real como una función del potencial de corrosión (E_{corr}) en la familia 10D	40
Figura 13. Potencial de corrosión (replicado) como una función del tiempo para concretos con el 1% de NaCl y 15% de adición de microsílíce	43
Figura 14. Esquema de los montajes experimentales donde se ilustran los métodos GCE (derecha) y UnCE (izquierda)	45

Figura 15. Cocientes de densidades de corrosión para las probetas con relación $a/c = 0.4$ obtenidas por las técnicas de pulso galvanostático corto y espectroscopía de impedancia electroquímica versus resistencia a la polarización lineal	48
Figura 16. Cocientes de densidades de corrosión para las probetas con relación $a/c = 0.5$ obtenidas por las técnicas de pulso galvanostático corto y espectroscopía de impedancia electroquímica versus resistencia a la polarización lineal	49
Figura 17. Cocientes de densidades de corrosión para las probetas con relación $a/c = 0.6$ obtenidas por las técnicas de pulso galvanostático corto y espectroscopía de impedancia electroquímica versus resistencia a la polarización lineal	50
Figura 18. Resistencia del electrolito y del seno del concreto por medio de ajustes en circuitos eléctricos equivalentes a los datos de pulso galvanostático	50
Figura 19. Gráfica Bode para el módulo de impedancia en la familia de relación $a/c = 0.4$ y tipo de contaminación directo	54
Figura 20. Gráfica Bode para el ángulo de fase en la familia de relación $a/c = 0.4$	55
Figura 21. Gráfica Bode para el módulo de la familia de relación $a/c = 0.5$	57
Figura 22. Gráfica Bode para el ángulo de fase en la familia de relación $a/c = 0.5$	57
Figura 23. Gráfica Bode para el módulo de la familia de relación $a/c = 0.6$	58
Figura 24. Gráfica Bode para el ángulo de fase en la familia relación $a/c = 0.6$	59
Figura 25. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas testigo	62
Figura 26. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 51	63

Figura 27. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 10I	64
Figura 28. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 5D	65
Figura 29. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 10D	66
Figura 30. Circuito equivalente tipo Randles empleado para modelar la respuesta del sistema electroquímico acero/concreto ante la excitación con pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad sostenido durante 10 s	69
Figura 31. Circuito usado para interpretar la respuesta de un pulso en un concreto reforzado	70
Figura 32. Respuesta a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s en especímenes tipo A en estado activo y pasivo	71
Figura 33. Respuesta a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s en especímenes tipo B en estado activo y pasivo	73
Figura 34. Respuesta a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s en especímenes tipo C en estado activo y pasivo	74
Figura 35. Circuito equivalente en serie tipo Randles de orden II empleado para modelar la respuesta del sistema electroquímico acero/concreto ante la excitación con pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s	75
Figura 36. Representación gráfica de un ajuste de orden I por circuito equivalente a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración	77
Figura 37. Representación gráfica de un ajuste de orden II por circuito equivalente a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración	78

Figura 38. Valores de capacitancia de la doble capa eléctrica por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica	84
Figura 39. Valores de capacitancia de la doble capa eléctrica obtenidos por medio de ajuste de circuitos equivalentes a los datos de potencial ante excitación galvánica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración	84
Figura 40. Correspondencia entre medias del factor relación a/c y capacitancia interfacial con datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático	85
Figura 41. Relación entre medias del tipo de contaminación y capacitancia interfacial con datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático	86
Figura 42. Efecto de interacción entre la relación a/c y la doble capa eléctrica con datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático	87
Figura 43. Valores de resistencia a la polarización lineal obtenidos por medio de ajuste de circuitos equivalentes a los datos de potencial ante excitación galvánica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración	89
Figura 44. Correspondencia entre medias del factor relación a/c y la resistencia a la polarización	89
Figura 45. Relación estadística entre el tipo de contaminación y la resistencia a la polarización	91
Figura 46. Efecto de interacción entre la relación a/c y la resistencia a la polarización	92
Figura 47. Relación entre medias del tipo del porcentaje de aditivo y la resistencia del concreto	95
Figura 48. Relación entre medias de la resistencia del concreto y la relación a/c	95
Figura 49. Relación entre medias de la resistencia del concreto y el tipo de contaminación	96

Figura 50. Efecto de interacción entre el porcentaje de aditivo y la resistencia del concreto	97
Figura 51. Efecto de interacción entre la relación a/c y la resistencia a la polarización	98
Figura 52. Valores de resistencia del concreto obtenidos por medio de ajuste de circuitos equivalentes a los datos de potencial ante excitación galvánica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración	99
Figura 53. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO ₄) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5I	102
Figura 54. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm ²) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5I	103
Figura 55. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO ₄) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10I	104
Figura 56. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm ²) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10I	105
Figura 57. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO ₄) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5D	106
Figura 58. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm ²) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5D	107
Figura 59. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO ₄) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10D	107
Figura 60. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm ²) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10D	108
Figura 61. Potencial de corrosión versus el logaritmo de la constante de tiempo para prismas de concreto en diferentes condiciones de exposición	110
Figura 62. Resistencia a la polarización (R_p) versus la constante de tiempo (k) para diversos prismas de concreto reforzado	111

Figura 63. Valores de densidad de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.4 registrada por LPR, EIS y GPM	113
Figura 64. Valores de densidad de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.5 registrada por LPR, EIS y GPM	113
Figura 65. Valores de densidad de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.6 registrada por LPR, EIS y GPM	115
Figura 66. Resultados de análisis de difracción de rayos X	120
Figura 67. Difracción de rayos X para espécimen representativo testigo con relación a/c = 0.5	122
Figura 68. Difracción de rayos X para espécimen representativo B5I: relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y contaminado en forma indirecta	123
Figura 69. Difracción de rayos X para espécimen representativo B10I: relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y contaminado en forma indirecta	125
Figura 70. Difracción de rayos X para espécimen representativo B5D: relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y contaminado en forma directa	126
Figura 71. Difracción de rayos X para espécimen representativo B10D: relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y contaminado en forma directa	127
Figura 72. Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B5I donde se destaca la fase AF _m	130
Figura 73. Detalles en la Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B5I	132
Figura 74. Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B5D	133
Figura 75. Productos de corrosión en la superficie de la varilla de refuerzo para especímenes tipo B5D	134
Figura 76. Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B10D	135
Figura 77. Detalles en la Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B10D	136

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN INDUCIDA POR CLORUROS EN HORMIGÓN ARMADO CON ADITIVOS POR MEDIO DE PULSO GALVANOSTÁTICO*

AUTOR: Luis Eduardo Zapata Orduz**

PALABRAS CLAVE: pulso galvanostático, hormigón armado, corrosión, cloruros, aditivos.

DESCRIPCIÓN: El concreto reforzado es uno de los materiales de construcción más empleados a nivel mundial, siendo la corrosión del acero de refuerzo la fuente más importante de deterioro en las estructuras. La presente investigación estudia el empleo de pulso galvanostático (GPM) en concretos con y sin aditivos, diferentes ambientes de contaminación y relaciones a/c, ya que en la literatura no se encuentran registros directos del método con alteración del seno del material y según fundamentación teórica esto no debería interferir. Para entender el comportamiento del método, éste se comparó con técnicas clásicas como: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), resistencia a la polarización lineal (LPR) y potencial de corrosión (OCP).

El objetivo principal de la investigación es determinar la distorsión sufrida en las lecturas de velocidad de corrosión por medio de GPM con aditivo puzolánico en la matriz cementicia. La implementación de la técnica se basa en aplicar las ecuaciones de perturbación-relajación electródica y la teoría de ajuste con circuitos equivalentes tipo Randles.

Los experimentos se llevaron a cabo en un montaje de celda externo aplicado a tres familias de probetas: tipo testigo (exenta de aditivos y cloruros), contaminadas indirectas (cloruro por difusión) y contaminadas directas (cloruros en la mezcla), los especímenes fueron cilíndricos de 7.5 x 15 cm, con acero de refuerzo central. Las medidas electroquímicas se tomaron en un GAMRY con electrodo de Cu/CuSO₄ como referencia y SS-A36 como auxiliar.

Los resultados estadísticos indican que las medidas de velocidad de corrosión con GPM no son afectadas por el incremento en el porcentaje de aditivo. Sólo se encuentran diferencias significativas entre las familias de probetas por los factores "tipo de contaminación" y "relación a/c". Finalmente se demuestra que la técnica aplicada es satisfactoria para el monitoreo de la corrosión en campo con la intensidad y tiempo de la señal adecuados.

* Tesis de maestría

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, maestría en Ingeniería de Materiales, director: Ms.C Custodio Vásquez Quintero

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CORROSION VELOCITY INDUCED BY CHLORIDES IN REINFORCED CONCRETE WITH ADDITIVES THROUGH GALVANOSTATIC PULSE*

AUTHOR: Luis Eduardo Zapata Orduz**

KEY WORDS: galvanostatic pulse, reinforced concrete, corrosion, chlorides, additives.

DESCRIPTION: The reinforced concrete is one of the building materials more employees worldwide, with the corrosion of steel reinforcing the most important source of deterioration in the structures. This research examines the use of galvanostatic pulse (GPM) in concrete with and without additives, different contaminated environments and a/c relationships, as in the literature are not records of the direct method with matrix alteration of the material and it should not interfere as substantiation theory revisited. To understand the method's behavior, it was compared with conventional techniques such as Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Linear Polarization Resistance (LPR) and Corrosion Potential (OCP).

The main objective of the investigation is to determine the distortion suffered in the speed readings of corrosion through GPM with pozzolanic additive in the cement matrix. The implementation of the technique is based on applying the equations of electrode disturbance-relaxation and the adjustment theory with equivalent Randles circuit type.

The experiments were conducted in a mounting external cell applied to three cylinder families: control type (free from additives and chlorides), indirect contaminated (chloride by diffusion) and direct contaminated (chlorides in the mixture), the specimens were cylindrical of 7.5 x 15 cm, with central reinforcing steel. The electrochemical measurements were taken in a GAMRY with Cu/CuSO₄ electrode as a reference and SS-A36 as auxiliary.

The statistical results indicate that speed of corrosion measures with GPM are not affected by the increase in the percentage of additive. Significant differences were only found among families of cylinders by the factors "contamination type" and "a/c relationships ". Finally, it shows that the technology is successfully applied for monitoring corrosion in the field with the adequate intensity and duration of the signal.

* Master Thesis

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, maestría en Ingeniería de Materiales, director: Custodio Vásquez Quintero, M.Sc.

INTRODUCCIÓN

La confiabilidad operativa de las obras civiles está empezando a ser un factor de considerable interés en los países tercer mundistas¹. El incremento en el número de edificios y puentes de concreto reforzado que muestran signos de deterioro producto del ambiente al que están expuestos, ha planteado la necesidad de utilizar métodos más precisos para predecir la disminución de resistencia y su confiabilidad operativa². Muchos de los colapsos de estructuras en servicio, reportados en países industrializados como los Estados Unidos, Japón y Europa, se atribuyeron a la degradación de la resistencia de diseño de la estructura como producto de los agentes ambientales³. Aunque son diversos los mecanismos de deterioro presentes en las estructuras –por ejemplo, ataque por sulfatos, corrosión, reacción álcali-agregado y ciclos de hielo-deshielo. – el más común reportado en la literatura es el debido a la corrosión de la armadura metálica⁴.

Si bien este panorama es alarmante, las estadísticas que dan muestra de ello sólo se realizan en los países desarrollados⁵, no por el hecho que sean ellos los mayores afectados, sino porque responde a políticas bien formuladas y desarrolladas para mejorar la economía con un fuerte apoyo en aquellos sectores más representativos del rubro nacional, como lo es la construcción civil. Desafortunadamente, esta situación es contraria a las políticas de los países tercer mundistas, y Colombia no es la excepción en tal sentido; debido a ello, no aparecen reportes oficiales de datos que cuantifiquen el daño efectivo o el daño potencial ocasionado por la corrosión del acero en la infraestructura civil.

La corrosión del acero de refuerzo embebido en el concreto es reconocida como uno de los mayores problemas en las obras de construcción civil, convirtiéndose en un tema que requiere la atención de los ingenieros de mantenimiento de estructuras de concreto, tales como carreteras, puentes y presas⁶. Es por esto que el deterioro de las estructuras de concreto reforzado ha sido un tema de gran relevancia para la industria de la construcción en los últimos años ya que en cifras, se calcula un costo de 300,000 millones de dólares por fallas en la infraestructura sólo en los Estados Unidos de América⁷. Así mismo, se estima que de esa cantidad, es posible evitar pérdidas por año alrededor de 100,000 millones de dólares siempre y cuando se tomen medidas efectivas de prevención contra la corrosión⁷.

En resumen, se puede considerar que el fenómeno de oxidación del refuerzo metálico afecta significativamente las características funcionales del concreto

armado como la adherencia, además de inducir la formación de agrietamientos y desprendimientos de secciones de concreto, comprometiéndose no sólo la integridad estructural, sino la vida misma de las personas que las ocupan⁸. En este sentido estará dirigida la presente investigación, como una contribución al estudio de una técnica de aplicación relativamente nueva en los concretos, conocida como pulso galvanostático corto, que promete constituirse como una herramienta fundamental a la hora de tomar decisiones sobre el estado de la corrosión en las construcciones *in situ* en forma rápida, sencilla y sobre todo confiable.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar por medio del método de pulso galvanostático la densidad de corriente de corrosión inducida por cloruros en hormigón armado diseñado en cemento Portland modificado con aditivos, comparando los resultados con las técnicas convencionales de Espectroscopía de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal.

Objetivos Específicos

- Evaluar mediante la excitación con pulsos galvanostáticos, parámetros electroquímicos de capacitancia y resistencia a la transferencia de carga en la interfaz del sistema acero en concreto convencional modificado con aditivos.
- Determinar los valores de capacitancia y resistencia a la transferencia de carga, por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en el sistema acero-concreto con aditivos-cloruros.
- Evaluar la densidad de corriente de corrosión del sistema acero-concreto en ambientes con y sin cloruros y en presencia y ausencia de aditivos por medio de Resistencia a la polarización lineal, Espectroscopía de Impedancia electroquímica y Pulso galvanostático.
- Proponer un circuito equivalente por el método de pulso galvanostático que describa el fenómeno de corrosión producido por cloruros en el

sistema acero-concreto en mezclas cementicias modificadas con aditivos.

ALCANCES

Con el presente proyecto:

- Se determinará el grado de influencia que presenta la modificación del concreto convencional con el uso de aditivos empleados en la construcción civil en cuanto al fenómeno de la corrosión inducida por cloruros en el acero estructural 1020. En la presente investigación se entiende por concreto convencional, aquel fabricado con cemento Portland tipo I; el concreto modificado con aditivos, se refiere al fabricado con un determinado porcentaje (5% o 10%) de SILICA FUME (humo de sílice) como reemplazo de cemento tipo I.
- Se aportará literatura a la comunidad científica del área electroquímica y de la construcción de obras civiles, respecto a los datos obtenidos en la investigación, sobre valores del tiempo característico de corrosión (t_{ao}) en concretos modificados en su matriz cementicia. Para este fin, se publicará un artículo en una revista indexada a Colciencias o se hará una ponencia en un Congreso Internacional sobre el área o afín, donde se dará a conocer el contenido de la tesis y los resultados encontrados con el presente proyecto.

HIPÓTESIS

Las mayores densidades de corriente de corrosión inducida por cloruros en el acero de refuerzo se encuentran en el concreto con el menor porcentaje de aditivo (5%) y se obtienen mediante la técnica de pulso galvanostático, cuando se compara la velocidad con los métodos de espectroscopía de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CONCRETO REFORZADO⁷

El concreto, llamado también hormigón, es una mezcla de dos componentes: pasta y agregados. La pasta se compone de cemento, agua, aditivos y aire atrapado y/o incluido. Los agregados son conocidos como finos (arena) y gruesos (grava). 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 sismoresistencia. El cemento puede describirse como un material con propiedades tanto adhesivas como cohesivas, las cuales le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto.

1.2 CEMENTO Y CONCRETO⁹

El cemento es un ligante hidráulico, es decir, una sustancia que mezclada con el agua está en condiciones de endurecer tanto al aire, como debajo del agua. El cemento mezclado con agua reacciona hidratándose. Esta reacción libera una cierta cantidad de calor y provoca el progresivo endurecimiento de la pasta de cemento.

La hidratación proporciona esencialmente dos productos principales:

- Agujas de lento crecimiento (silicatos de calcio hidratado o geles de CSH) con tendencia pronunciada a la compactación, responsable de la formación de una matriz densa y resistente.
- Pequeñas placas de hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), muy alcalinas, sin aporte a la resistencia pero adecuadas para proteger termodinámicamente a la armadura de la corrosión.

El cemento se fabrica a partir de:

- Sulfato de calcio di-hidratado (yeso)
- Óxido de calcio (cal libre)
- Magnesita (periclasa)

- Álcalis
- Clínter.

El Clínter es el producto de la fusión a 1,500°C de la mezcla de caliza (CaCO₃) y arcilla (Al₂O₃, Fe₂O₃ + sílica). Todos estos compuestos reaccionan dando como resultado nuevas especies químicas que son los principales componentes del cemento (Tabla 1).

Existen diferentes tipos de cemento Portland en el mercado (tabla 2), los cuales están clasificados de acuerdo a la norma C 150 de la ASTM (American Society for Testing and Materials).

Tabla 1. Componentes del cemento

Componente	Fórmula	Forma Abreviada
Silicato dicálcico (belita).	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Silicato tricálcico (alita).	3CaO.Si O ₂	C ₃ S
Aluminato tricálcico.	3CaO. Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferrialuminato tetracálcico.	4CaO. Al ₂ O ₃	C ₄ AF

Fuente: autor del proyecto.

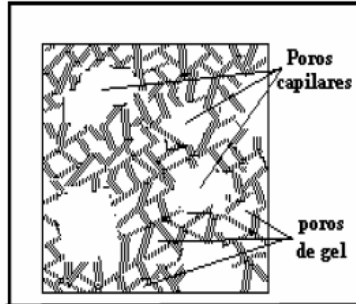
Tabla 2. Tipos de cemento Pórtland

CEMENTO	USO
TIPO I	Cemento de uso general.
TIPO II	Genera menor calor de hidratación que el tipo I y es más resistente a los sulfatos.
TIPO III	Cemento de alta resistencia a temprana edad y rápido fraguado.
TIPO IV	Presenta calor de hidratación mas bajo que el tipo III. Apto para uso masivo.
TIPO V	Alta resistencia a la acción de los sulfatos (aguas freáticas y domesticas).

Fuente: autor del proyecto.

1.2.1 **Fraguado**⁷. La pasta de cemento pasa por dos etapas: el fraguado y el curado, que es donde se lleva a cabo la hidratación, lo cual es de vital importancia en una estructura de concreto porque le ayuda a alcanzar mejores propiedades químicas y mecánicas. En términos generales el fraguado se refiere a un cambio del estado fluido al estado rígido.

Figura 1. Estructura del gel de cemento



Fuente: VALLE M, A; PÉREZ L, T; y MARTÍNEZ M, M. Op. cit. pp. 33.

La pasta de cemento fresco es una red de partículas del material en agua, pero una vez que la pasta ha fraguado, su volumen permanece constante. En cualquier etapa de hidratación la pasta endurecida consta de hidratos de varios compuestos, denominados colectivamente como gel de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, algunos componentes menores, cemento no hidratado y residuos de los espacios rellenos de agua en la pasta fresca. Estos huecos se denominan poros capilares, pero dentro del gel mismo existen huecos intersticiales llamados poros de gel. Por lo tanto, en una pasta deshidratada hay dos clases distintas de poros como se muestra en la figura 1.

Los poros capilares representan la parte de volumen bruto que no ha sido llenado por los productos de hidratación. El volumen del sistema capilar se reduce a medida que avanza la hidratación. Por lo tanto, la porosidad capilar de la pasta depende tanto de la relación agua/cemento de la mezcla como del grado de hidratación y las condiciones del fraguado y el curado.

1.2.2 Curado¹⁰. Se entiende por curado el conjunto de medidas que tienen la función de proteger el hormigón, desde el momento de la colocación hasta el desarrollo de resistencias suficientes, mejorando así la calidad. Uno de los mayores peligros para el hormigón fresco es la deshidratación precoz: ésta se inicia en su superficie y se propaga en profundidad impidiendo una buena hidratación de la pasta de cemento. En mezclas con escases de material cementante se genera una fuerte tendencia a la porosidad, en cambio, si se posee una densidad de cemento elevada se obtiene una porosidad mínima, sobre todo en las zonas directamente bajo la superficie. Sólo así, la pasta de cemento está en condiciones de oponer resistencia a las agresiones externas como el ataque de cloruros y a la carbonatación para evitar que alcancen la armadura de refuerzo en tiempos de vida útil.

1.2.3 **Agregados**¹⁰. Generalmente se entiende por agregado a la mezcla de arena y grava de granulometría variable. El hormigón es un material compuesto básicamente por agregados y pasta cementicia, elementos con comportamientos bien diferenciados:

- Los agregados conforman el esqueleto granular del hormigón y son el elemento mayoritario ya que representan entre el 80 - 90% del peso total de hormigón, por lo que son responsables de gran parte de las características del mismo.
- La pasta cementicia (mezcla de cemento y agua) es el material activo dentro de la masa de hormigón y como tal es en gran medida responsable de la resistencia, variaciones volumétricas y durabilidad del hormigón. Es la matriz que une los elementos del esqueleto granular entre ellos.

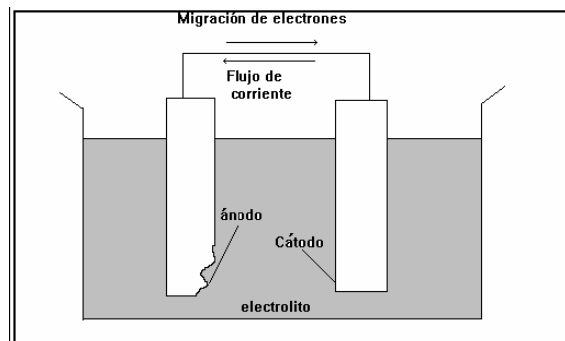
1.2.4 **Aditivos**¹¹. Los aditivos son sustancias químicas naturales o manufacturadas que se adicionan al concreto antes o durante el mezclado del mismo. Estos son agregados generalmente en forma líquida en pequeñas cantidades, en el momento del mezclado; sin embargo, también los hay en forma de polvo y se adicionan en la preparación de la mezcla en un porcentaje en peso con respecto al cemento situado habitualmente entre 0,2% y 5%. Normalmente, cuando estos materiales se emplean en más de 5% se les conoce como adiciones.

Los aditivos se emplean para aportar propiedades especiales al concreto fresco o endurecido y éstos pueden mejorar las características de durabilidad, trabajabilidad o resistencia de una mezcla dada de concreto. Éstos se emplean frecuentemente para vencer situaciones difíciles en la construcción como son los colados en climas caliente o frío, los requerimientos de bombeado, los requerimientos de resistencia temprana, o para mejorar las condiciones de durabilidad, como son los aditivos o adiciones puzolánicas. En este último sentido, se trabajará en la presente investigación, por medio de un aditivo de tipo puzolánico que tendrá como objetivo reducir la permeabilidad del concreto.

1.3 ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN

1.3.1 Celda Electroquímica⁷. La corrosión metálica en medio ambiente húmedo es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, ocasionando el deterioro del material metálico y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica (Figura 2).

Figura 2. Celda electroquímica general



Fuente: VALLE M, A; PÉREZ L, T; y MARTÍNEZ M, M. Op. cit. pp. 5.

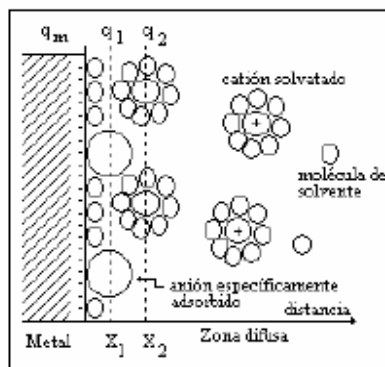
En una celda electroquímica son indispensables los siguientes elementos²:

- **Ánodo.** Porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. En este proceso hay una pérdida o liberación de electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica, que se representa con la reacción general, $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
- **Cátodo.** Porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. En este proceso hay una ganancia de electrones y la reacción general que acompaña al proceso es, $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$
- **Electrolito.** Sustancia a través de la cual las cargas eléctricas son transportadas por un flujo de iones. En el concreto esta función la desempeña la solución intersticial de poro.

- *Conductor Metálico.* Cable externo que conecta eléctricamente los electrodos (conduce los electrones desde el ánodo hacia el cátodo). Durante el proceso de corrosión en estructuras de concreto, la zona anódica y la zona catódica están localizadas en la superficie del acero de refuerzo, mientras que el concreto actúa como el electrolito, completándose así los elementos que se requieren para formar la celda electroquímica.

1.3.2 Doble Capa Eléctrica⁷. La frontera entre un metal y un electrolito recibe el nombre de interfaz y es la región en la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. Si la interfaz es vista como la porción de una celda galvánica, es la zona comprendida entre la superficie del electrodo metálico y la disolución electrolítica o electrolito. La diferencia de potencial en una interfaz es la que existe entre los potenciales de la fase metálica y de la fase disolución. A la reacción química heterogénea que ocurre en la interfaz metal/disolución, con la consecuente transferencia electrónica con producción neta de corriente, se le denomina proceso electródico. En la disolución se forman tres zonas iónicas, esto es para compensar el exceso de cargas en el electrodo metálico, un esquema lo proporciona la siguiente grafica (Figura 3).

Figura 3. Modelo de doble capa eléctrica.



Fuente. VALLE M, A; PÉREZ L, T; y MARTÍNEZ M, M. Op. cit. p. 23.

La distribución se hace de la siguiente manera:

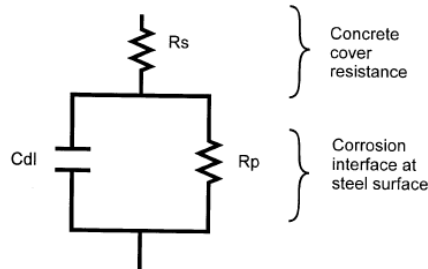
- 1) Una capa de iones, que se encuentran adsorbidos en la superficie del electrodo metálico es el plano de la mayor aproximación, llamado plano interno de Helmholtz (IHP) (q_1).
- 2) La siguiente capa, es donde se encuentra la mayoría de los cationes y algunos aniones. Este plano pasa por los centros de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica y es llamado plano externo de Helmholtz (OHP) (q_2).
- 3) La otra capa contiene cargas mixtas que se extienden dentro del cuerpo de la solución y se le denomina zona difusa (q_d).

La suma de cargas q de estas tres capas de la solución debe ser igual, pero de signo opuesto a la carga del electrodo metálico q_m . A la carga de la capa difusa se le denomina q_d , mientras que la q_i es una densidad de carga adsorbida en la zona interna y colocada sobre la superficie metálica, la cual es una densidad superficial expresada en unidades de C/cm^2 .

Una interfaz electrificada como la ilustrada en la figura 3, se desarrolla debido a la formación de una multitud de sitios superficiales cargados y la acumulación de contracargas con el fin de preservar la electroneutralidad. De esta forma la superficie del acero de refuerzo adquiere un potencial eléctrico, diferente desde los demás puntos del concreto en el cual está inmerso. Fenómenos como la distribución de cargas en la doble capa eléctrica y el decaimiento del potencial desde la superficie hacia el seno de la solución (concreto) dependen de la calidad y cantidad de las especies disueltas, tanto propias como ajenas a la pasta original de cemento y las inherentes a la varilla de refuerzo¹².

Por lo regular, para el estudio de las estructuras de hormigón armado se usa la teoría de circuitos eléctricos y el sistema real que se pretende simbolizar se expresa por medio de un circuito equivalente, el cual representa la celda electroquímica y la corriente que por éste transita; ésta debe ser la corriente del sistema real según se describe en la literatura (Figura 4). Generalmente, para representar al sistema acero-concreto se usa un circuito eléctrico tipo Randles, un esquema de dicho circuito se presenta en la figura 4¹³.

Figura 4. Circuito equivalente que representa la respuesta del sistema acero-concreto a través del espectro completo de frecuencias.



Fuente: Millard et al. Op. cit. pp. 410.

Aquí, R_s simboliza la resistencia eléctrica del electrolito o de la solución, para el caso en cuestión, es el concreto; R_p representa la resistencia eléctrica del metal, en este caso la varilla de acero de refuerzo y C_{dl} simboliza la doble capa compacta en los límites de las fases.

1.3.3 Cinética Electroquímica⁷. La cinética electroquímica estudia la velocidad con que ocurre un proceso de corrosión, es decir, qué cantidad de un metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado. En electroquímica, al flujo de electrones generado en las reacciones de oxidación, que es igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, se le llama densidad de corriente de intercambio i_0 y generalmente para el concreto se expresa en A/cm^2 , siendo ésta una característica de un metal en equilibrio dinámico. Estas reacciones ocurren en forma continua y simultánea siendo iguales en la magnitud de la carga transferida, aunque de sentido contrario. La velocidad con que se disuelve el metal de la pieza es igual a la velocidad con que el metal en disolución se deposita. En resumen, en el equilibrio, no existe flujo neto de electrones.

Cada interfaz tendrá una i_0 característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfaz metal-disolución para ceder y aceptar electrones. A mayor i_0 , mayor facilidad de transferencia de carga y viceversa. La magnitud de i_0 depende de consideraciones cinéticas como temperatura, concentración iónica y agitación. Por lo tanto, como las velocidades de oxidación y reducción son iguales en magnitud, pero de signo opuesto, no habrá un flujo neto de electrones fuera del sistema y, por lo tanto, es imposible medir la i_0 en cualquier instrumento eléctrico o electrónico.

En el equilibrio, la corriente anódica i_a es igual a la corriente catódica i_c , como se muestra en la ecuación (ec.)1:

$$i_0 = |i_a| = |i_c| \quad (1)$$

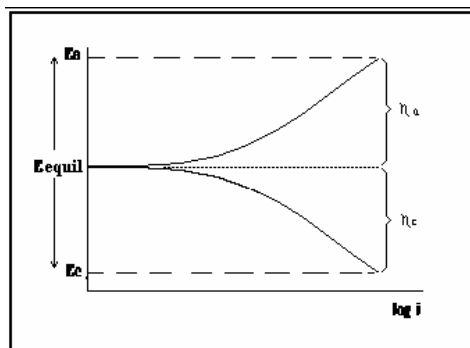
Cualquier desviación que exista de la condición de equilibrio, desplazará el potencial de electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas produciéndose un flujo neto de electrones. El flujo así establecido, propicia que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que se conoce con el término de polarización; es decir, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de electrones.

1.3.4 Ecuación de Butler-Volmer¹³. Butler y Volmer desarrollaron la teoría cinética electroquímica a partir de la teoría de los procesos de cinética química, obteniendo una expresión para la velocidad de la reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico, a partir de la velocidad de la reacción química bajo la condición de un campo eléctrico. La relación que se conoce como ecuación de Butler-Volmer (ec. 2), constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos:

$$i = i_0 (\exp(1 - \alpha)hF / RT) - \exp(-\alpha)hF / RT) \quad (2)$$

Donde, i es la corriente neta; i_0 es la corriente de intercambio; η es el sobrepotencial; α el coeficiente de simetría; F la constante de Faraday; R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Figura 5. Respuesta de polarización de un sistema



Fuente: VALLE M, A; PÉREZ L, T; y MARTÍNEZ M, M. Op. cit. p. 18.

La ecuación de Butler-Volmer muestra que para cambios pequeños en el campo eléctrico se producen grandes cambios en la corriente. Esta ecuación se puede representar en una gráfica de potencial en función de la corriente, conocida como curva de polarización, la cual permite observar el efecto de los cambios en los diferentes parámetros de la ecuación. La figura 5 describe el fenómeno antes explicado y es por este mismo medio que se llevarán a cabo los registros en esta investigación.

1.3.5 Relación de Tafel¹⁴. A principios de siglo XIX, 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 ecuación 3:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}} \quad (3)$$

Ésta es una ecuación análoga a la de una recta, donde η es el sobrepotencial, 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 (i_{neta}). 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 "sobrepotencial" 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 .

1.3.6 Ecuación de Stern-Geary¹⁵. Experimentalmente se ha demostrado que en sobrepotenciales de 20 mV o menos con respecto al potencial de corrosión, hay una relación lineal entre el cambio del voltaje aplicado y la corriente. Esta polarización inicial se denomina *polarización lineal*. Stern y Geary establecieron que hay una buena base teórica para esta observación experimental, basados en la suposición de que la corrosión se encuentra frecuentemente controlada por el sobrepotencial de activación. Sin embargo, el método puede usarse aún cuando la polarización por concentración sea la que controle el proceso de corrosión.

La densidad de corriente de corrosión i_{corr} puede ser calculada desde la ecuación de Stern-Geary usando la ecuación 4,

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4)$$

Donde,

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (5)$$

Aquí B es llamada la "constante de Stern-Geary", b_a y b_c son las pendientes de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas, respectivamente. La R_p representa el valor ajustado de resistencia global de la corrosión en la superficie del acero, R_p puede ser reemplazado por R_{ct} el cual es determinado desde el mejor ajuste del espectro en el análisis con circuitos equivalentes. El valor de B usualmente se toma como 26 mV y 52 mV para superficies de acero activas por corrosión y para superficies pasivas, respectivamente.

1.4 CORROSIÓN EN HORMIGÓN ARMADO¹⁶

La corrosión de la armadura de acero en el concreto, es un proceso electroquímico que requiere de una reacción de oxidación, otra de reducción y la circulación de iones a través del electrolito, de esta manera se presentan dos áreas sobre la superficie del metal, una de las cuales actúa como ánodo y la otra como cátodo. El concreto funciona como ion electrolítico dentro de un circuito cerrado, fenómeno que se produce por procesos de carbonatación o, por penetración del ion cloruro, el cual será el considerado en el presente trabajo de maestría.

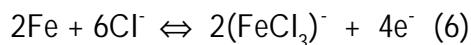
En términos generales, para que se produzca la corrosión en el concreto se necesitan las siguientes condiciones:

- a. La presencia de un ánodo que produce los electrones.
- b. El cátodo en la superficie donde se efectúa la reducción.
- c. La disponibilidad de oxígeno en correspondencia con el cátodo.
- d. La disponibilidad de agua (humedad) en la ubicación del cátodo.

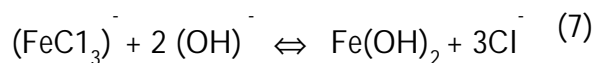
- e. Una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo que permita la transferencia de electrones.

En el caso de la corrosión por cloruros, cabe destacar que el agua de mar contiene sales disueltas, que resultan agresivas para el concreto, entre las cuales se cuentan, por ejemplo, el cloruro sódico (NaCl), el cloruro magnésico (MgCl₂), el sulfato magnésico (MgSO₄), el sulfato cálcico (CaSO₄), el cloruro potásico (KCl) y el sulfato potásico (K₂SO₄). La composición del agua respecto a cada uno de estos compuestos varía de una zona geográfica a otra, presentándose mayores concentraciones de sulfatos en algunas localidades, o mayores concentraciones de cloruros al comparar con otros lugares del mundo. En cualquier caso se tiene como regla general, que en el medio marino se aceleran los procesos de corrosión en las estructuras de concreto armado, por la acción directa del mar o la actividad de la brisa y/o la niebla marina.

La corrosión por cloruros, típica de los ambientes marinos, se debe al ión cloruro presente en el agua o en la niebla marina, el cual actúa como un catalizador para la oxidación tomando parte activa en la reacción. Al oxidar al acero para formar el ión complejo *cloruro férrico*, (FeCl₃)⁻, se arrastra este ión inestable en la solución, donde reacciona con los iones hidroxilo disponibles para formar *hidróxido de hierro*, Fe(OH)₂ que libera iones cloro y consume iones hidroxilo como se esquematiza en las siguientes reacciones (ecs. 6 y 7):



Seguido por,



Los electrones liberados en la reacción de oxidación fluyen a través del acero hasta la superficie catódica. De este proceso resulta una concentración de ión cloruro y una reducción del pH que favorece la ruptura continua de la película de óxido pasivante. En el concreto armado se retarda o impide la corrosión del acero, cuando el revestimiento de concreto es impermeable y de espesor suficiente, factores que debilitan la penetración de agentes externos.

1.4.1 Difusión del Ión Cloruro. La velocidad de avance de los cloruros es, en general, una función de la raíz cuadrada del tiempo, ya que por lo regular, tanto

los procesos de difusión pura, como los de absorción capilar, siguen una ley potencial¹³ como la siguiente (ec. 8),

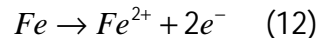
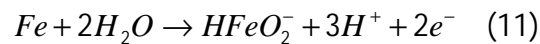
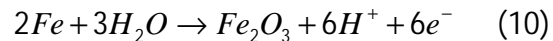
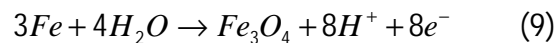
$$X_{Cl^-} = K_{Cl^-} \sqrt{t} \quad (8)$$

Donde,

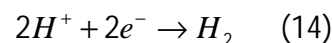
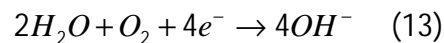
X_{Cl^-} es la profundidad alcanzada por una cierta proporción de cloruros; K_{Cl^-} es una constante dependiente del hormigón y del medio y t es el tiempo.

1.4.2 Reacciones Electroquímicas¹⁷. La corrosión del acero en concreto es un proceso electroquímico, lo cual quiere decir que es una reacción que envuelve la transferencia de carga (electrones) desde una especie a otra. Para que una reacción electroquímica ocurra (en ausencia de una fuente electroquímica externa) deben existir dos reacciones de media celda: una reacción capaz de producir electrones (reacción anódica) y otra reacción capaz de consumir electrones (reacción catódica), sin embargo, las velocidades de producción y consumo deben ser iguales para satisfacer un balance de carga.

Para el acero embebido en el concreto, las reacciones anódicas de interés son (ecs. 9 -12):



Las posibles reacciones catódicas dependen de la disponibilidad de oxígeno y el pH en los alrededores del acero. Las reacciones más comunes son (ecs. 13 y 14),



Para un concreto de buena calidad, en el que el pH es normalmente del orden de 12.5 a 13.5, estas reacciones son las de mayor interés. En ausencia de otros factores, los óxidos Fe_3O_4 y Fe_2O_3 formarán una capa protectora sobre la superficie del acero.

1.4.3 Técnicas Electroquímicas Aplicadas a los Concretos¹⁸. La estimación del estado de corrosión de la armadura metálica se puede estudiar colocando muestras en diferentes condiciones de temperatura, concentración salina, intemperismo, entre otras, y analizar el estado superficial de las varillas. Estos ensayos requieren períodos prolongados y es indispensable remover la cubierta de concreto de la varilla, siendo una prueba destructiva. Por esto, el uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción para el estudio del acero de refuerzo embebido en concreto mediante señales eléctricas y el análisis de la respuesta del sistema, las cuales tienen como ventaja la rapidez de medición y sensibilidad, además de ser pruebas no destructivas. Cada una de ellas aporta información acerca de las condiciones de la interfaz acero-concreto y con ello del grado de corrosión que se presente en la armadura. Entre las más utilizadas se encuentran:

1.4.3.1 Medidas del Potencial de Semi-Celda (HCP)¹⁹. Es la técnica electroquímica más simple (sin querer decir con esto que sea la menos fiable) y de mayor facilidad de manejo. Aunque la medida de un potencial electroquímico no aporta información cuantitativa sobre la velocidad de corrosión, ofrece indicaciones cualitativas que pueden complementarse con otros ensayos. El procedimiento para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto está contenido en la Norma ASTM C876-91, la cual establece criterios que relacionan al potencial de corrosión y su condición de corrosión como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Norma ASTM C876-91 (Vs. electrodo Cu/CuSO₄): Criterio de velocidad de corrosión.

Probabilidad de corrosión para E_{corr} según ASTM C876-91 (Cu/CuSO₄)	
Más positivo que -200 mV	10%
Entre -200 y -350 mV	No hay criterio (50%).
Más negativo que -350 mV	90%

Fuente: autor con base en datos de la ASTM C876-91.

1.4.3.2 Método de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR)²⁰. El método de resistencia a la polarización lineal (LPR) es una técnica que proporciona un método simple para determinar la velocidad de corrosión en las estructuras. El método de LPR se basa en la aplicación de un nivel establecido de corriente, seguido de un monitoreo de potencial (método

galvanostático) o una aplicación de un potencial específico seguido de un monitoreo de corriente (método potencioestático). En cualquier caso el cambio en el potencial se debe mantener como máximo alrededor de ± 25 mV para no salirse de la región lineal de Tafel.

Para calcular la velocidad de corrosión usando el método de LPR, se calcula primero la I_{CORR} con la ecuación (15), la cual está basada en la relación de Stern-Geary (ec.4).

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.303 R_p (b_a + b_c)} \quad (15) \quad I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (4)$$

Aquí R_p es la resistencia a la polarización, en Ωcm^2 , y b_a y b_c son constantes de Tafel, las cuales pueden ser obtenidas de las graficas de Tafel. Para simplificar los cálculos anteriores, algunos investigadores en los concretos usan la ecuación (4), con un valor constante, B, igual a 26 mV para aceros en corrosión y 52 mV para aceros pasivos.

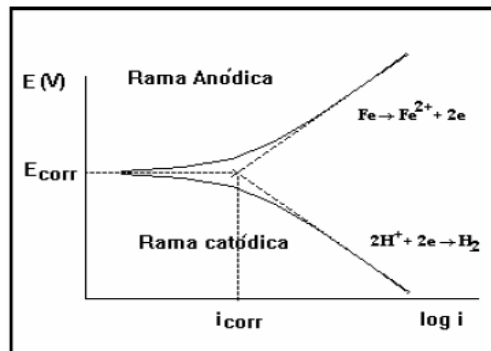
1.4.3.3 Extrapolación de Tafel⁷. Es una polarización de alto campo, en la que se aplican sobrepotenciales de 250 a 300 mV tanto en sentido catódico, como anódico. La figura 6 muestra una curva de polarización, con la extrapolación al potencial de corrosión. La mayor desventaja que presenta esta técnica es que hace parte de las pruebas destructivas.

Con esta técnica se obtiene la i_{corr} por la extrapolación de las regiones catódica y anódica en el potencial de corrosión. Además, es posible calcular las pendientes de Tafel, que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la i_{corr} con R_p . La limitación que tiene es que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuales la rama anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial, haciendo imposible la extrapolación.

1.4.3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)²¹. Es una técnica en corriente alterna, con la ventaja de cubrir varios órdenes de magnitud en frecuencia (desde MHz hasta \bullet Hz). Al variar la frecuencia de una señal senoidal de potencial, la corriente circula por la interfaz. 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 (\bullet) característicos. Esta técnica alcanzó gran aceptación por su característica de señales en función de la frecuencia, lo que permite analizar un sistema de alta impedancia y sus componentes.

Figura 6. Curva de extrapolación de Tafel



Fuente: VALLE M, A; PÉREZ L, T; y MARTÍNEZ M, M. Op. cit. p. 18.

La técnica de impedancia es una herramienta eficaz que ha mostrado ser útil en sistemas donde otras técnicas han tenido limitaciones. La corriente alterna tiene como una ventaja ser función del tiempo y de la frecuencia; cuando se aplican frecuencias de orden de kHz, la onda de tipo senoidal es tan rápida que circula a través de un medio tan resistivo como el concreto como si estuviese en corto circuito. Hoy tiene amplia aceptación, gracias al avance de los sistemas computarizados que facilitan la captura y organización de los datos obtenidos, ya que es necesario para el análisis, un diagrama generado con los datos de la corriente alterna. La analogía con la corriente directa se da como un límite en el que la frecuencia es cero.

Siguiendo la ley de Ohm (ec. 16),

$$R = V / I \quad (16)$$

En corriente alterna, se tiene la ecuación 17:

$$Z = V(\omega) / I(\omega) \quad (17)$$

Z es la impedancia del circuito, V(ω) es el potencial como función de la frecuencia e I(ω) es la corriente como función de la frecuencia. Cuando se aplica una señal de voltaje en corriente alterna, se obtiene una respuesta en corriente de acuerdo a las ecuaciones 18 y 19:

$$V = V \max \sin(\omega t) \quad (18)$$

$$I = I \max \sin(\omega t + \phi) \quad (19)$$

Donde ϕ es el ángulo de fase y es muy útil para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

1.4.3.5 Pulso Galvanostático²². 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 ΔI está dado por la ecuación 20:

$$h_T = \Delta I R_\Omega + \Delta I R_p \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right)\right) \quad (20)$$

Donde h_T es el cambio total en el potencial del electrodo de trabajo, $\Delta I R_\Omega$ es la caída ohmica en el concreto entre el electrodo de referencia (RE) y el electrodo de trabajo (WE), $\Delta I R_p$ 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. 21):

$$\frac{h_t}{h_{\max}} = \exp\left(-\frac{t}{CR_p}\right) \quad (21)$$

Donde h_{\max} es la polarización máxima para el tiempo cuando la corriente es interrumpida, y h_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. 22 -24),

$$\frac{h_{t1}}{h_{t2}} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{CR_p}\right) \quad (22)$$

$$Y, \text{ para } \Delta t = CR_p \quad (23) \quad \frac{h_{t1}}{h_{t2}} = \exp(-1) \approx 0.37 \quad (24)$$

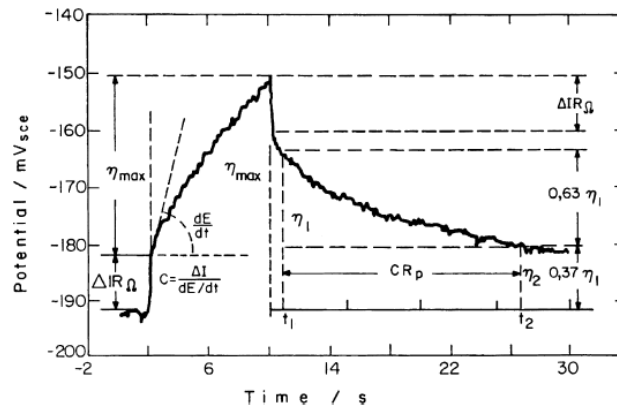
Por lo tanto, la constante de tiempo para el proceso de corrosión, $t = CR_p$ puede ser determinada directamente midiendo el intervalo de tiempo necesario que requiere h_t para caer al 37% del valor inicial $0.37h_{t1}$ o para el 63% de haber ocurrido la caída (Figura 7).

La ventaja de esta perspectiva escogida, en cuanto al cumplimiento del objetivo de la investigación, está relacionada con la siguiente explicación: Un conocimiento de t permite calcular R_p , contando de antemano con el valor de la capacitancia (C_{dl}) obtenida por ajuste de circuitos en datos de pulso por unidad de área. Insertando el valor de R_p en la ecuación de Stern-Geary (ecuación 4) permite encontrar la densidad de corriente de corrosión por unidad de área: i_{corr} .

Entonces, si el valor de C_{dl} por unidad de área es sustituido dentro de t , el valor de R_p , (y de i_{corr}) puede ser estimado cualquiera sea el número o diámetro de las barras de refuerzo afectadas por la señal eléctrica del pulso. El problema es la determinación de la capacitancia por unidad de área en el caso de grandes estructuras de hormigón armado, lo cual no es

normalmente factible. En este respecto, cabe destacar que el anterior análisis no es motivo de investigación en la presente tesis, sino el comportamiento de la técnica en la presencia de adición en la matriz.

Figura 7. Esquema de cálculo para la determinación de la constante de tiempo desde el decaimiento del potencial



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

En síntesis, en el presente proyecto se busca abordar el problema de la determinación de la velocidad de corrosión usando el planteamiento teórico antes expuesto, teniendo como novedad a nivel internacional, el caso cuando la estructura ha sido modificada en su matriz cementicia previamente con aditivos, y se espera obtener literatura sobre la constante de corrosión para estos casos especiales y compararla con los datos obtenidos por métodos electroquímicos convencionales.

2. METODOLOGÍA

2.1 MATERIALES

El presente estudio se llevó a cabo usando acero estructural de diámetro 3/8" con superficie tal y como se obtiene del distribuidor (con calamina), el material cementicio fue cemento Pórtland tipo I y como aditivo se empleo humo de sílice (SF) comercial tipo SIKA. El inhibidor de corrosión empleado para los sitios activos no deseados en la varilla metálica fue Armatec (SikaTop) distribuido comercialmente en Colombia por SIKA; el alambre de conducción asociado a cada probeta metálica fue N° 12 de cobre, y la conexión se hizo por medio de soldadura de bronce en cada probeta de acero. A continuación se describen cada uno de los materiales empleados.

2.1.1 Acero Estructural. Se utilizó acero estructural de módulo de fluencia de 36 ksi de marca DIACO, con diámetro 3/8" y superficie tal y como se obtiene del distribuidor. Dado su distribución comercial, se garantiza que cumplió con las normas existentes en Colombia para tal fin, como lo es la NTC 2289 o la ASTM A 706. Estas normas se revisan en la colada en caliente de la siderúrgica y lo que se garantiza son los contenidos máximos de algunos elementos como se cita en la tabla 4.

Es importante destacar que el acero no recibió ningún tipo de tratamiento al momento de ser embebido en el concreto. Esto se hizo con el fin de representar el proceso natural de degradación del acero con una capa superficial de óxido natural producida por la atmósfera y su posterior comportamiento electroquímico ante el ataque por cloruros, posterior a las condiciones de exposición, de fraguado y de curado.

Tabla 4. Porcentaje máximos de elementos para un acero estructural en Colombia

ELEMENTO	% MAX.
Carbono.	0.3
Manganeso.	1.5
Silicio.	0.5
Azufre.	0.045
Fósforo.	0.035

Fuente: NTC 2289.

2.1.2 Humo de Sílice. Se empleó como aditivo, una adición con base en microsíllica para concretos de alto desempeño de uso comercial en Colombia, distribuida por SIKA (SikaFume). Ésta viene en presentación polvo, de color gris oscuro, fabricado con base en microsíllica, que permite aumentar la resistencia química y mecánica de morteros y concretos. Según el fabricante la adición de este compuesto mejora sustancialmente las propiedades del concreto, garantizando una alta densidad gracias al desarrollo de microestructura con una porosidad de hasta 10 veces más baja que la obtenida con un concreto convencional. Como característica, la disminución de permeabilidad de la matriz del concreto impide la penetración de agentes agresivos alargando significativamente la vida útil del mortero o concreto y protegiendo de ésta forma la varilla de refuerzo²³.

Tabla 5. Datos técnicos del producto SikaFume utilizado en la investigación

Adición a base de microsíllica (SikaFume)	
Aspecto.	Polvo fino gris oscuro.
Contenido de SiO ₂ .	> 90%
Pérdida al fuego.	< 5%
Superficie específica.	> 30 m ² /g
Humedad.	< 5% aprox.
% pasa tamiz 325.	99%
Diámetro medio.	0.5 µm.

Fuente: SIKA.

El fabricante recomienda agregar humo de sílice entre el 2 y 10% p/p de cemento y se recomienda tener especial cuidado en las condiciones de curado, ya que, debido a que la microsíllica es una adición en polvo muy fina por su gran superficie específica, se genera una mayor demanda de agua para una consistencia dada de mezcla. Asimismo, se recomienda que en los morteros o concretos en los que se haya empleado microsíllica deben ser cuidadosamente curados con abundante agua por lo menos durante 7 días. En la tabla 5 se encuentra la principal información del producto proporcionada por el fabricante.

2.1.3 Inhibidor de Corrosión. El inhibidor de corrosión, para evitar los sitios activos no deseados que se pueden presentar en la varilla de acero, tal como las partes terminales o los sitios de conexión eléctrica con el alambre de cobre fue SikaTop-Armatec 108, distribuido por SIKA. Este es un recubrimiento anticorrosivo de dos componentes y contiene resinas acrílicas, el producto es especialmente diseñado para la protección del acero de refuerzo del concreto en

ambientes agresivos. En la presente investigación se empleó en los sitios de soldadura, en la interfaz entre el acero expuesto y el acero embebido en el concreto y en la parte terminal de la varilla de refuerzo ya que estos sitios son de fácil formación de corrosión galvánica lo cual puede interferir en las medias electroquímicas.

2.1.4 Cemento Tipo I. Se utilizó cemento tipo I marca Boyacá, de uso comercial en Colombia. La información química del producto se presenta en la tabla 6.

Tabla 6. Información química del cemento Boyacá

Cemento	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%SO ₃
Boyacá	19.92	6.44	1.16	63.28	0.63	1.09

Fuente: Cementos Boyacá.

Finalmente, el proceso de preparación de las probetas se llevó a cabo conforme a estándares nacionales e internacionales (NTC 2289 y ASTM A 706, respectivamente); el proceso de mezclado del aditivo en la matriz cementicia se procedió como se describe: se colocaron los agregados en la mesa de preparación, se adicionó la cantidad de microsílíce en cada caso (5% o 10%) y se mezcló durante 1 minuto. Se adicionó el cemento según cada diseño de mezcla y se continuó mezclando durante 3 minutos, finalmente se añadió el agua de amasado con y sin cloruros, dependiendo de la familia a obtener; esto es, las tipo I de contaminación por difusión o las tipo D de contaminación directa, en donde se procedió a mezclar por 2 minutos en cada caso y luego se vació en concreto en cada molde para dejarlo en fraguado durante 24 h en ambiente de laboratorio (T ≈ 25 °C y H.R ≈ 80 – 98%).

2.1.5 Agregados. Como agregado grueso se utilizó gravilla de río con tamaño máximo 1" y procedencia de cantera de río local; como agregado fino se utilizó arena de construcción de cantera local con módulo de finura de 1.44. A continuación se resumen los resultados de los análisis de gravimetría realizados a los dos materiales agregados según la norma 77 de la NTC. Los análisis se realizaron en el laboratorio de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander y se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de los análisis de gravimetría para los agregados empleados en la investigación

GRAVEDADES ESPECÍFICAS NORMA NTC 77		
DESCRIPCIÓN.	A. FINO.	A. GRUESO.
Real.	2.68	2.70
Aparente.	2.61	2.61
Aparente S.S.S	2.64	2.64
OTROS ENSAYOS		
Peso unitario suelto.	1.34	1.38
Peso unitario compacto.	1.49	1.56
% absorción.	0.95	1.21
% vacíos.	43.56	40.91

Fuente: autor proyecto.

2.2 PROCEDIMIENTO

2.2.1 Preparación de Muestras. Los especímenes de prueba consistieron en cilindros de concreto reforzado tipo 1:2:3 (agua: cemento: arena) con diámetro de 7.0 cm y longitud de 14 cm, los cuales fueron fabricados de diversas maneras con el fin de generar los diferentes ambientes de exposición y de trabajo necesarios para aplicar la prueba del pulso. Con el objeto de diferenciar los diversos especímenes se empleó la siguiente nomenclatura:

Cada espécimen contaminado fue referenciado por medio de cuatro signos, el primero fue una letra mayúscula (A, B, C), la cual indicó la relación agua/cemento (a/c) de ese espécimen: A = 0.4, B = 0.5 y C = 0.6. Seguido a esto se asignó un dígito desde 1 hasta 4 el cual indicó el número de la réplica, de cada familia se fabricaron 4 réplicas. A continuación se asignaron cualquiera de dos números: 5 o 10, lo cual indicó el porcentaje de aditivo por peso de cemento empleado en la construcción de ese espécimen, solo existieron de dos tipos: 5% y 10% de humo de sílice. Finalmente, se encontraron cualquiera de dos letras mayúsculas: I o D; la primera indica que el modo de contaminación con cloruros fue sólo por medio de difusión a través de la matriz cementicia a las 24 horas de fabricado el espécimen. La letra restante D, indica que el modo de contaminación fue directo, esto es, el espécimen se contaminó durante su fabricación con el agua de amasado (3% en peso) y al igual que el modo indirecto (tipo I), fue sumergido en la solución con cloruros a las 24 horas de fabricado.

Asimismo, los especímenes no contaminados, necesarios para contrastar el comportamiento del pulso ante estructuras sin aditivo y sin cloruros, se referenciaron por medio de tres signos: el primero fue una letra (A, B, C) al igual que en los contaminados, indicando lo siguiente: A = 0.4, B = 0.5 y C = 0.6. Seguido se encontró un dígito desde 1 hasta 4 el cual indicó el número de la réplica y se fabricaron 4 réplicas de cada familia. Finalmente, se siguió con la letra T (testigo), lo cual indicó un espécimen sin ningún tipo de contaminación ni aditivo. Se hizo necesario incluir este tipo de probetas sólo para tener una referencia respecto de la literatura, ya que es muy común reportar los valores de densidad de corriente de corrosión en especímenes contaminados y en especímenes de referencia normalmente contruidos solamente con cemento, arena y en algunas ocasiones con agregados. La matriz experimental resultante se resume en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Probetas contaminadas con cloruros de forma directa e indirecta y con dos porcentajes de aditivos: 5% y 10%

A15I	A25I	A35I	A45I	A110I	A210I	A310I	A410I
B15I	B25I	B35I	B45I	B110I	B210I	B310I	B410I
C15I	C25I	C35I	C45I	C110I	C210I	C310I	C410I

A15D	A25D	A35D	A45D	A110D	A210D	A310D	A410D
B15D	B25D	B35D	B45D	B110D	B210D	B310D	B410D
C15D	C25D	C35D	C45D	C110D	C210D	C310D	C410D

Fuente: autor proyecto.

Tabla 9. Probetas no contaminadas empleadas como testigos (contrastes) sin cloruros y sin aditivos

A1T	A2T	A3T	A4T
B1T	B2T	B3T	B4T
C1T	C2T	C3T	C4T

Fuente: autor proyecto.

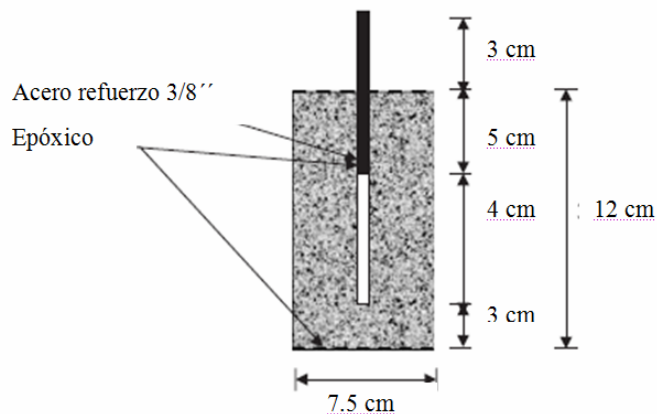
Los concretos cilíndricos fueron fabricados en moldes de polietileno (longitud 150 mm y diámetro 72 mm) y los especímenes de acero fueron embebidos centralmente durante su construcción. El desmolde se llevó a cabo a las 24 horas y todos los especímenes se pasaron al período de curado, con la salvedad que los contaminados (tipo I y tipo D) lo hicieron en agua con cloruros (3%

peso) y los testigos lo hicieron en agua sin cloruros. En cada probeta se ubicó un electrodo de trabajo (acero estructural) de longitud 5 cm y diámetro 3/8" el cual, para evitar la corrosión selectiva, se impregnó con inhibidor tipo SIKA (referencia SikaTop-Armatec 108) en la parte final y en la región de contacto eléctrico con el alambre metálico de conducción para las pruebas electroquímicas. El área neta de acero expuesta en cada probeta fue aproximadamente de 9.42 cm², luego de recubrir con inhibidor los sitios antes especificados.

2.2.2 Celda de Prueba. El montaje para esta investigación fue de tipo externo, este consistió de cuatro contra-electrodos de acero inoxidable (SS) de gran área superficial comparado con el electrodo de trabajo y conectados de tal forma que rodean completamente al espécimen de concreto, con el fin de hacer eficiente la distribución de corriente eléctrica. Las dimensiones de cada electrodo de SS son 15 cm de longitud totalmente lisos y con diámetro de 0.6 cm, lo que conduce a un área de aproximadamente 47 cm² por cada electrodo y un área total de 188.5 cm² aportada por los cuatro contra-electrodos.

El electrodo usado como referencia fue de cobre – sulfato de cobre (Cu/CuSO₄), dada la disponibilidad de datos en la literatura en el campo de los concretos basados en este tipo de electrodo^{19, 20, 22}. En todas las pruebas el electrolito conductor empleado fue una solución con NaCl analítico de 99% de pureza empleado al 1% de concentración en peso de agua.

Figura 8. Esquema de probeta para prueba electroquímica



Fuente: autor proyecto.

Las pruebas se realizaron del siguiente modo:

- Ensayos testigos (ensayo sin aditivos, sin cloruros, curado convencional, sumergida en agua potable y variando sólo la relación a/c).
- Ensayos con aditivos (variando la relación a/c, el tipo de contaminación entre directo e indirecto y el porcentaje de aditivos entre el 5% y el 10%).

2.2.3 Determinación de Variables. En la tabla 10 se presentan las variables definidas para el desarrollo de las pruebas en laboratorio de la presente investigación. En este cuadro se registran los factores más importantes que influyen en el proceso de corrosión por cloruros en las estructuras de concreto reforzado. También aparecen los diferentes equipos donde se realizaron las pruebas para caracterización de los sistemas a estudiar y las distintas técnicas de toma de medidas que se emplearon para la determinación de las velocidades de corrosión.

Tabla 10. Esquema de variables definidas

EQUIPOS	PRUEBAS	RELACIÓN a/c	TIPO CONTAMINACIÓN	% ADITIVO	% PESO CLORURO	OBJETIVOS
Potenciostátoga Ivanostáto (GAMRY)	- LPR.	0.4	- Directa	5	0	<ul style="list-style-type: none"> • Vel. corrosión. • Efecto aditivo. • Efecto tipo de contaminación.
	- EIS.	0.5		10	3	
	- GPM.	0.6	- Indirecta	5	0	
				10	3	

Fuente: autor proyecto.

2.2.4 Diseño Experimental. A continuación se exponen el número y la forma del desarrollo de las pruebas, así como el esquema del análisis estadístico empleado con el fin de encontrar, donde fuera posible, correlación entre los métodos y las variables estudiadas (tablas 11 y 12).

Tabla 11. Matriz de pruebas de los especímenes

RELACIÓN a/c	CONDICIÓN EXPOSICIÓN	N° DE PROBETAS		
		5% ADITIVO	10% ADITIVO	TESTIGOS (varía sólo a/c)
0.4	Directa.	4	4	4
0.5		4	4	
0.6		4	4	
0.4	Indirecta.	4	4	4
0.5		4	4	4
0.6		4	4	
		• = 24	• = 24	• = 12
Total probetas • = 60				

Fuente: autor proyecto.

Tabla 12. Diseño experimental empleado en el análisis estadístico de datos

VARIABLE	RANGO			VARIABLE RESPUESTA
	-1	0	+1	
Relación a/c	0.4	0.5	0.6	velocidad Corrosión (m A/cm ²).
Curado	Directo		Indirecto	
Aditivo	5%		10%	

Fuente: autor proyecto.

Por medio de tratamiento con curvas de operación (ec. 25), empleando una diferencia entre la media real (desconocida) y una media muestral hipotética (μ_0) un $d = \pm 220$ mV (valor típico en los concretos) con una desviación características de $s \approx 130$ mV, se obtiene:

$$d = \frac{|m - m_0|}{s} = \frac{\pm 220}{130} = 1.25 \quad (25)$$

Asumiendo un comportamiento normal del sistema y un error tipo I del 5% (valor característico) y con un valor de error tipo II igual a 0.3, se concluye que el número de muestra requerido es $n = 4$. Es decir, que con un número de 4 replicas, en un 70% de las veces en que la media se desvíe por encima (o por debajo) de este valor, la lectura será rechazada.

2.3 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

2.3.1 Medidas de Potencial en Circuito Abierto. Las medidas de potencial en circuito abierto se realizaron con un potencióstato/galvanostato marca Gamry, siguiendo la norma ASTM C 876-91 "*Standard Test Method For Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*". Para la toma de potenciales, se le permitió al sistema alcanzar un estado estable, situación que en algunas probetas (sobre todo en la familia testigo) se logró solo hasta después de 700 s. Sin embargo, los valores registrados de potencial para todas y cada una de las probetas, son el promedio de dos mediciones o incluso de una tercera cuando la diferencia de potencial entre las medidas superaba los 50 mV en valor absoluto. En todas las medidas el electrodo usado como referencia fue el recomendado por la ASTM C 876-91 para concretos (electrodo de sulfato de cobre, Cu/CuSO₄). Asimismo, todas las medidas se realizaron en condición de inmersión parcial de 2/3 de la probeta con montaje de celda externo y en una solución conductora de NaCl con 1% de concentración en peso de agua.

2.3.2 Medidas de Resistencia a la Polarización Lineal. Las medidas de resistencia a la polarización lineal se obtuvieron con un Gamry, siguiendo la norma ASTM G 59 "*Standard Practice for Potentiodynamics Polarization Resistance Measurements*". Se utilizó una velocidad de barrido de 0.2 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 (ec. 4). El área expuesta del electrodo de trabajo (del acero de refuerzo), fue de 9.42 cm² efectivos sin recubrimiento con epóxico. 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. Asimismo, todas las medidas se realizaron en condición de inmersión parcial de 2/3 de la probeta con montaje de celda externo y en una solución conductora de NaCl con 1% de concentración en peso.

2.3.3 Medidas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Los diagramas de impedancia tipo Nyquist y Bode se obtuvieron por medio de un analizador de espectros de impedancia Gamry. Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia desde 100 kHz hasta 10 mHz, imponiendo una señal sinusoidal AC de 40 mV. Para las medidas con EIS se utilizó al acero de refuerzo como el electrodo de trabajo y en todos los especímenes investigados el área efectiva fue de 9.42 cm². El electrodo de

referencia empleado fue un electrodo de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) y se utilizó un dispositivo de varillas cilíndricas de acero inoxidable A36 como electrodos auxiliares con el fin de garantizar una distribución uniforme de corriente sobre la probeta de concreto. Todas las medidas se realizaron en condición de inmersión parcial de 2/3 de la probeta con montaje de celda externo y en una solución conductora de NaCl con 1% de concentración en peso, garantizándose la conductividad eléctrica del medio.

2.3.4 Medidas de Pulso Galvanostático Corto. Las medidas de pulso galvanostático fueron realizadas por medio de un potencióstato/galvanostato marca Gamry. Se utilizó una amplitud del pulso de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración. Esta es la amplitud recomendada en la literatura internacional sobre la aplicación de pulsos en concretos, 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. El área de las probetas de trabajo fue de 9.42 cm^2 y se emplearon los mismos electrodos descritos anteriormente. Todas las medidas se realizaron en condición de inmersión parcial de 2/3 de la probeta con montaje de celda externo y en una solución conductora de NaCl con 1% de concentración en peso. La determinación de la densidad de corriente de corrosión se desarrolló por medio de la ecuación de Stern-Geary con datos de resistencia a la polarización lineal y de capacitancia interfacial provenientes del mejor ajuste del circuito eléctrico equivalente, desarrollado para tal fin al 5% de tolerancia entre iteraciones.

2.3.5 Análisis de Difracción de Rayos X. La superficie del acero fue investigada para la familia tipo B en presencia y ausencia de aditivo y en los tres tipos de exposición: sin cloruros, con cloruros por difusión y por cloruros de mezcla. Las superficies se examinaron por escaneo de áreas representativas alrededor de 1 cm^2 directamente sobre la superficie.

2.3.6 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) y energía de dispersión de rayos X (EDAX) para analizar las capas de productos de corrosión y secciones de concreto de la región interfacial y del seno de la familia de probetas tipo B con y sin aditivo y en condiciones de exposición a cloruros y libres de ellos (familia testigo).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS DEL SISTEMA ACERO/CONCRETO

Los especímenes usados para las medidas electroquímicas en este estudio fueron especímenes en corrosión, señalados como grupo indirecto (I) y grupo directo (D), y especímenes de referencia denotados como grupo T. El medio de corrosión para el grupo I fue 3% de solución de NaCl (corrosión inducida por cloruros) a las 24 horas de fabricación del espécimen y las probetas de concreto tipo D fueron fabricadas con cloruros al 3% en peso y a la vez sometidas a un proceso de ataque por difusión a las 24 horas de fabricado el espécimen. Los especímenes del grupo T fueron sumergidos en agua potable y no se construyeron con ningún tipo de agente contaminante ni aditivo.

A lo largo del documento se hace una descripción de la tendencia de cada grupo de especímenes bajo las diferentes condiciones de exposición y sometido a las diferentes pruebas electroquímicas. A continuación se empieza por un análisis con la técnica termodinámica de potencial de corrosión, luego se realiza un estudio con la técnica cinética de resistencia a la polarización lineal y se pasa a la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Finalizados los análisis anteriores, se desarrolla de manera completa la técnica de pulso galvanostático y se realiza una comparación sistemica con las tres técnicas anteriores, en orden a estudiar el comportamiento de ésta ultima en los sistemas de experimentación.

3.1.1 Medidas de Potencial en Circuito Abierto (OCP). De acuerdo con la norma ASTM C876-91, el establecimiento de mapeos de potencial de media celda en las estructuras de hormigón armado, es la técnica electroquímica mas comúnmente empleada a nivel mundial para diagnosticar el riesgo de corrosión en las construcciones civiles. Sin embargo, es aceptado generalmente que las medidas de potencial de corrosión (E_{corr}) deben ser complementadas por otros métodos preferiblemente cuantitativos, porque a pesar de la confiable relación entre el potencial de corrosión y velocidad de corrosión que puede ser encontrada en el laboratorio dadas las condiciones bien establecidas, no puede ser generalizado a condiciones de campo, debido a las amplias variaciones en la velocidad de corrosión que son posibles en estrechos rangos de potencial debidas a agentes ambientales cambiantes²⁴.

Como se ha descrito en el párrafo anterior, dentro de los documentos que más frecuentemente citan el método de los potenciales de corrosión se encuentra el ATSM C876-91. De acuerdo con éste estándar, la probabilidad de corrosión en estado activo es mayor al 90% si el potencial es ≤ -350 mV en relación con Cu/CuSO₄, la probabilidad de corrosión es menor al 10% si se registra ≥ -200 mV y es incierta si se encuentra en la región intermedia, como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Probabilidades de corrosión según ASTM C876-91

Probabilidad de corrosión para E_{corr} según ASTM C876-91 (Cu/CuSO₄)	
Más positivo que -200 mV	10%
Entre -200 y -350 mV	No hay criterio (50%).
Más negativo que -350 mV	90%

Fuente: autor proyecto con base en ASTM C876-91.

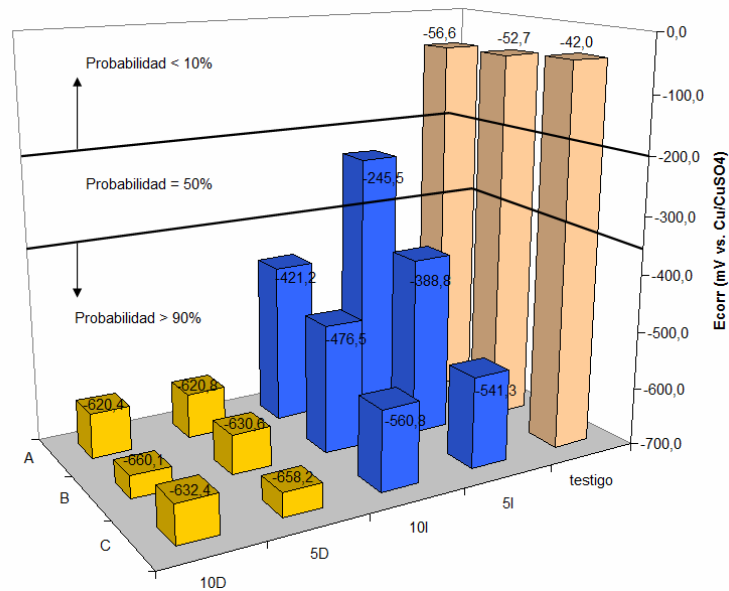
Las medidas de potencial en circuito abierto empleadas en el presente trabajo de investigación, fueron realizadas por medio de un electrodo de cobre-sulfato de cobre, tal y como es recomendado por la norma ASTM C876-91 para el concreto reforzado. Los ambientes de experimentación variaron sólo conforme a las probetas de investigación, es decir que se realizaron medidas en concretos con adición de 5 y 10% de microsílíce con relaciones a/c de 0.4, 0.5 y 0.6 en cemento Portland tipo I, bajo condiciones de completa inmersión en solución salina al 3% (peso) de concentración para los especímenes activos y en agua potable para los especímenes tipo testigo.

Con objeto de no presentar ruido en los resultados que dificultaran la interpretación de los mismos, el dispositivo experimental fue mantenido constante para todos los especímenes de prueba y las tomas de potencial se realizaron bajo condiciones de 2/3 de inmersión al 1% (peso) de concentración de NaCl para las probetas pasivas y activas. El valor de potencial registrado en los cálculos es el promedio de tres medidas y en algunas ocasiones hasta cuatro medidas de potencial una vez alcanzado el estado estable en el sistema electroquímico (Figura 9). Para este mismo fin, todas las medidas de potencial de corrosión y de densidades de corriente de corrosión se realizaron 6 meses después de haberse fabricado los especímenes de experimentación.

Para muchos técnicos en el área de concretos el hecho de determinar el estado de una estructura por medio del potencial (E_{corr}) es prácticamente un dogma²⁵.

En un párrafo de la norma ASTM C876-91 se recomienda que la superficie del concreto sea humedecida cuando la lectura del potencial no sea estable, hasta que la variación sea menor que 20 mV durante un tiempo de 5 minutos, punto en el cual se determina el potencial de registro¹⁹. Este requerimiento es completado durante los primeros minutos de humedecido, pero en algunos casos los valores de potencial continúan cayendo por horas o días, variando hasta por cientos de milivoltios si la inspección se realiza en concretos muy secos. Esto significa que las conclusiones de las lecturas de potencial están fuertemente influenciadas por el estado de humedad del concreto en la cual se llevó a cabo la prueba²⁵. Con base en estos resultados de la literatura, las medidas de potencial en la presente investigación (figura 9) fueron tomadas con los especímenes de concreto en un estado de completa saturación y en todas las lecturas (incluso en las probetas pasivas) se garantizó estado estable tal y como lo establece la norma técnica ASTM C876-91 con lo cual se registró el promedio estadístico de tres o más repeticiones.

Figura 9. Valores de potencial de corrosión en circuito abierto, tomados respecto al electrodo de cobre – sulfato de cobre



Fuente: autor proyecto.

Los valores de potencial registrados en las probetas del presente estudio están en completa armonía conforme al comportamiento esperado, esto es, se esperaba una agresividad en los especímenes contaminados directamente con los cloruros (tipo D) y el valor de potencial de corrosión encontrado para ellos fueron los más bajos de todos los registros (ver especímenes 5D y 10D, Figura

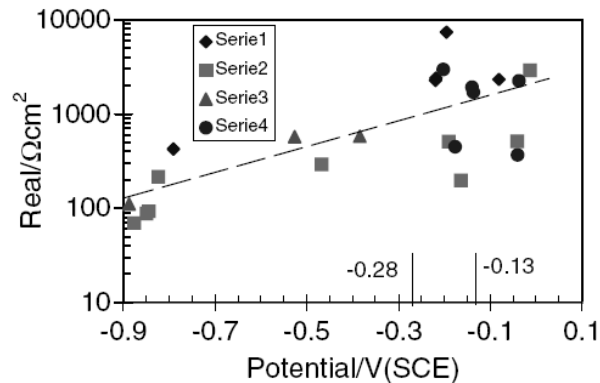
9) catalogándolos según el criterio ASTM C876-91, con una probabilidad de más del 90% de presentar problemas de corrosión. En este mismo rango se encontraron los especímenes tipo I, que si bien presentaron condiciones de exposición menos agresivas, también se encontraron activos por corrosión; sin embargo, los valores promedio de potencial están alrededor de 200 mV de diferencia (-637 mV y -439 mV en promedio para los tipo D y los tipo I, respectivamente) lo que indica un menor grado de severidad en el ataque del proceso de electrodo. Finalmente, la verosimilitud de la prueba realizada en la presente investigación se demuestra con los nobles valores de potencial presentados por los especímenes tipo testigo, los cuales presentaron un valor de -50 mV en promedio para todas las relaciones agua-cemento de experimentación. Este valor tan noble de potencial según el criterio internacionalmente aceptado de la ASTM C876-91, con una probabilidad de menos del 10% de presentar corrosión, reafirma el estado noble del electrodo inmerso en el concreto para las probetas testigos (Figura 9).

Es bien conocido que las adiciones de microsilíce en el concreto reducen la interconectividad de los poros y, por lo tanto, la penetración del cloruro desde la superficie externa hacia el concreto, lo cual lo convierte en un remedio para prevenir la corrosión del hormigón armado en estructuras expuestas a un ambiente marino²⁶. Sin embargo, se ha reportado que esta adición reduce el pH del agua de poro y por lo tanto, es posible que la microsilíce pueda intensificar la corrosión cuando está presente el cloruro en la solución de poro proveniente del agua de mezclado²⁷. Esto puede ser la causa del bajo rendimiento ante corrosión de los especímenes tipo D como se observa en la Figura 9 con E_{corr} (prom.) = -637 mV vs. Cu/CuSO₄ y cuantitativamente en todas las secciones posteriores con las técnicas de resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia y pulso galvanostático. No obstante, el posterior estudio cuantitativo revelará que se afecta más el potencial de corrosión que la densidad de corriente de corrosión, lo que permite pensar en la caída local del pH de la solución de poro, como una hipótesis probable para explicar el comportamiento de los aceros embebidos en concreto tipo D, ya que se espera que éste sea el parámetro más afectado por ser de consideración termodinámica, contrario a la velocidad de corrosión que es un parámetro de origen cinético.

Existen dos posibilidades por las cuales se puede presentar reducción del potencial de corrosión en los concretos reforzados, una es por una rápida velocidad anódica y la segunda es por baja cinética catódica²⁶. Se puede pensar que los concretos con microsilíce, por tener una porosidad reducida, restringen el suplemento de oxígeno y ésto reduce la cinética de la reacción catódica; además, se ha demostrado que los concretos sumergidos tienden a presentar el mismo problema de acceso de oxígeno²⁸ y en este punto se debe tener en cuenta que todos los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de completa

inmersión de los especímenes y con inmersión de 2/3 de la longitud en el dispositivo experimental, al momento de la toma de los datos. Sin embargo, como se verá en secciones posteriores, los experimentos con LPR, EIS y GPM son suficientemente consistentes para concluir que los potenciales de corrosión más anódicos en esta investigación fueron causados por restricción del acceso de oxígeno y no por una rápida corrosión, como puede ser visto por la aplicación de otras técnicas, específicamente en las Figuras 63, 64 y 65. Se han de tener presente también los efectos aunados de posible reducción de pH por la acción de microsilíce y cloruros en forma simultánea.

Figura 10. Componente real de los valores de impedancia en 1 mHz como una función de los potenciales de electrodo*



* Eje ordenadas: Componente real de los valores de impedancia en 1 mHz; Eje abcisas: Potenciales del Electrodo.
Fuente: Videm Ketil. Op. cit. pp. 1709.

En un estudio reciente acerca de potenciales de corrosión en concretos con microsilíce y cloruros, se demostró que existe una tendencia a la linealidad entre el módulo de impedancia en baja frecuencia (1 mHz) en EIS y los potenciales de corrosión en circuito abierto desde OCP²⁶. Esta medida sirvió como indicativo de la severidad del ataque de la corrosión dado que la complejidad del sistema electroquímico impidió tomar lecturas de resistencia a la polarización por ajuste de circuitos equivalentes en la espectroscopía de impedancia. La Figura10 muestra los resultados obtenidos en la investigación citada donde se empleó una relación $a/c = 0.6$ bajo diferentes condiciones de ataque, esto es, serie 1: NaCl 1%; serie 2: NaCl 1% + 15% microsilíce; serie 3: NaCl 1% + 5% microsilíce y serie 4: sin cloruro ni microsilíce. El trabajo citado desafortunadamente no reporta los estadísticos de las pruebas para una

comparación técnica estadística entre los resultados encontrados en el estudio presente con los mostrados en este trabajo²⁶.

Los datos obtenidos de las probetas investigadas en el presente trabajo se muestran en la tabla 14 y en las figuras 11 y 12, donde sólo se registra el comportamiento gráfico de la familia 5I y de la familia 10D, por ser éstos los comportamientos extremos encontrados en el análisis estadístico. Los resultados se obtuvieron utilizando el software especializado STATGRAPHICS PLUS[®], los datos de potencial fueron los registrados por la técnica OCP y los valores de impedancias fueron los obtenidos por EIS (sección 1.4.3).

En la tabla 14 se observa un patrón de alejamiento conforme se avanza desde la familia 5I (la de mejor comportamiento) hasta la familia 10D (la de peor comportamiento electroquímicamente hablando) que concuerda el comportamiento lineal registrado por la literatura²⁶. El alejamiento del comportamiento ideal se evidencia por tres parámetros estadísticos diferentes, al observar que para la clase 5I, el P-value toma un valor de 0.0004, lo que indica una completa relación estadística entre las variables en estudio ($E_{\text{corr}} - Z_{\text{Real}}$) con un 95% de confianza; el coeficiente de correlación es el más alto registrado con un valor de 0.86, lo que indica una relación lineal moderadamente fuerte entre las variables. Finalmente, el coeficiente de ajuste R^2 normalizado para los grados de libertad, presenta también el valor más alto con un 70% de explicación del modelo (tabla 14 y figura 11).

En este sentido se realizó el análisis estadístico de cada familia al ser paulatino el alejamiento de lo registrado en la literatura, conforme se pasa de la clase 5I, 10I, 5D hasta llegar a la 10D, donde el P-value = 0.1709 está indicando una nulidad de relación estadísticamente significativa entre las variables en estudio; el coeficiente de correlación de 0.42 permite concluir, que hay una débil relación lineal en $E_{\text{corr}} - Z_{\text{Real}}$ y finalmente, el estadístico de ajuste señala que el modelo explica en solo un 10% el comportamiento de las variables, lo que técnicamente permite concluir una ausencia de relación lineal (Figura 12). Cabe destacar que pese a la tendencia al deterioro desde la familia 5I hasta la familia 10D, sólo en ésta última el análisis estadístico registró una ausencia de relación lineal entre las variables estudiadas (p-value = 0.1709).

Con los resultados anteriores, se demuestra la complejidad del sistema acero-concreto conforme se altera la matriz cementicia con presencia de adiciones y de cloruros de manera simultánea. Este sencillo ejercicio de linealidad es importante para tener en cuenta, a lo largo de la investigación, el grado de deterioro alcanzado por los especímenes empleados y de este modo poder observar el comportamiento de la técnica de pulso galvanostático ante situaciones de deterioro de la sola matriz cementicia y de la matriz y el

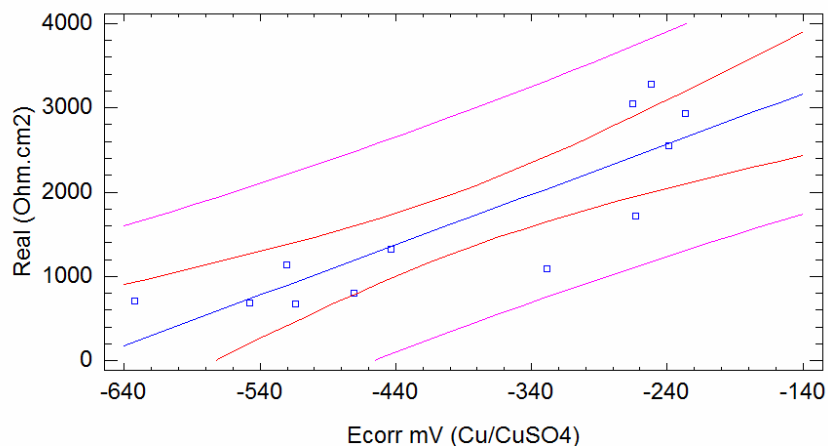
electrodo, como parece ocurrir con las familias tipo I y las familias tipo D respectivamente, cuando se compara con un concreto sin adiciones y sin cloruros como lo es la familia tipo testigo.

Tabla 14. Resultados del análisis estadístico del módulo de impedancia real de EIS en la región de baja frecuencia como una función del potencial de corrosión en circuito abierto para las diferentes probetas activas por corrosión

FAMILIA ($E_{corr} - Z_{Real}$)	P-VALUE	• (coeficiente correlación)	R^2 % (ajustado)
5I	0.0004	0.86	70.50
10I	0.0153	0.68	40.63
5D	0.0559	0.56	25.05
10D	0.1709	0.42	9.66

Fuente: autor proyecto.

Figura 11. Modelo ajustado para la correlación entre la impedancia real como una función del potencial de corrosión (E_{corr}) en la familia 5I



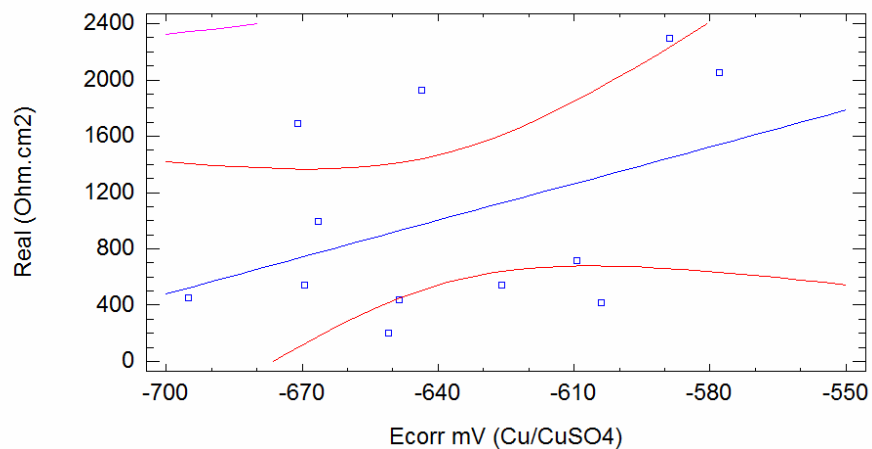
Fuente: autor proyecto.

Además del comportamiento de la técnica de pulso en las situaciones antes enunciadas, se tiene la posibilidad de comparar su comportamiento con otras

técnicas electroquímicas como la resistencia a la polarización lineal (LPR) y la conocida técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), siendo esta última de gran utilidad en la cuantificación de parámetros de corrosión en la interfaz acero-concreto y en la matriz cementicia, como se hará referencia en secciones posteriores²⁶.

En la tabla 15 se reportan los resultados de la investigación anteriormente descrita sobre los efectos de la interconectividad de los poros, medidos en la región de alta frecuencia en EIS por efecto de la adición de microsílíce²⁶ y, de igual manera, en la tabla 16 se reportan los valores obtenidos en el mismo rango de frecuencia en la presente investigación, con el objeto de conocer la posible influencia sobre el ingreso del patógeno y el deterioro de la matriz cementicia.

Figura 12. Modelo ajustado para la correlación entre la impedancia real como una función del potencial de corrosión (E_{corr}) en la familia 10D



Fuente: autor proyecto.

Tabla 15. Resistividad eléctrica promedio en alta frecuencia (1 kHz) para diferentes condiciones de concreto con relación a/c = 0.6 para 1100 días de exposición

Sand cement	1% Cl ⁻	1% Cl ⁻ + 5% micro-silica	1% Cl ⁻ + 15% micro-silica
2670 Ω	1490 Ω	2460 Ω	3150 Ω

Fuente: Videm Ketil. Op. cit. pp. 1709.

La tabla 16 muestra los resultados obtenidos en los especímenes de investigación sin adiciones y sin cloruros (testigo), con 5 y 10% de adición de microsílice contaminados indirectamente (tipo I) y para los especímenes contaminados en forma directa con cloruros al 3% en peso de cemento con 5 y 10% de adición de microsílice (tipo D). Las diferencias numéricas en los valores globales de resistividad se atribuyen a dos situaciones: primero, la tabla 15 tomada de la investigación de Videm et al.²⁶ registra los valores para concretos con 1100 días de edad, en este tiempo las reacciones químicas de hidratación ya se encuentran más consolidadas que en el presente estudio (tabla 16) que cuentan con solo 180 días; segundo, las condiciones experimentales de los concretos de la tabla 15 consistieron de curado en agua potable durante 10 días, mientras que los concretos de la tabla 16 fueron sometidos a un ataque prematuro de cloruros a tan solo 24 horas del fraguado inicial, lo que le produce una condición más desfavorable según criterios de durabilidad del hormigón dada la alteración en la química de las reacciones de hidratación al poco tiempo de fabricación del material. Debido a estas diferencias, no se hace conveniente comparar los valores absolutos entre una y otra investigación, sino analizar las tendencias encontradas en el presente trabajo teniendo como referente la bibliografía de la literatura²⁶.

Tabla 16. Resistividad eléctrica promedio del concreto en la región de alta frecuencia (1 kHz) en diferentes relaciones a/c = 0.4, 0.5 y 0.6 para 180 días de exposición en diferentes condiciones de curado

RELACIÓN a/c	TESTIGO (•)	INDIRECTO (•)		DIRECTO (•)	
		5I	10I	5D	10D
0.4	174	118	118	57	79
0.5	125	49	76	34	40
0.6	97	38	38	20	20

Fuente: autor proyecto.

En la tabla 16 se observa cómo se disminuye la resistividad eléctrica del concreto a medida que se pasa de una relación a/c menor a una mayor, esto no es sorprendente ya que en cualquier medio que no sea necesariamente el concreto, al aumentar el contenido de humedad hay más conductividad eléctrica. Sin embargo, los registros de la literatura en el campo de la patología estructural, revelan que el factor humedad es de extrema importancia al momento de realizar monitoreos en campo²⁹. A diferencia de lo encontrado por Videm²⁶, en la presente investigación (tabla 16) no se reporta una mejoría significativa a este tiempo de fabricación, en las condiciones de

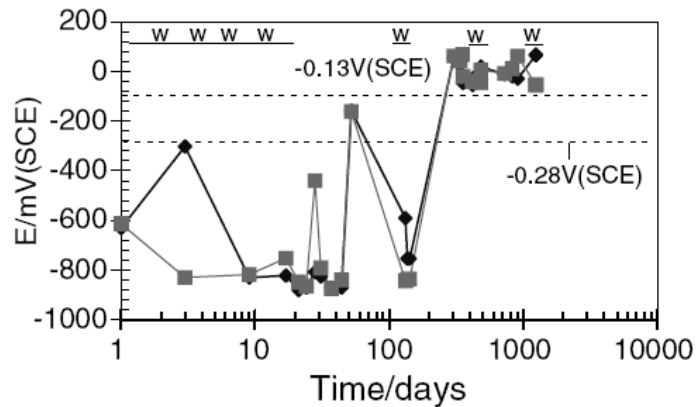
interconectividad del concreto al pasar del 5% al 10% ni en las tipo I ni en las tipo D, siendo la diferencia más pronunciada al variar el tipo de contaminación del patógeno, es decir, al pasar de un tipo I hacia un tipo D.

La misma tendencia anterior se observa en la Figura 9, donde los saltos en el potencial de corrosión están más marcados entre los tipos de contaminación que entre los porcentajes de aditivo presentes, lo que en principio demuestra una relación estrecha entre registros de E_{corr} y microestructura del concreto. Pero lo verdaderamente relevante de esto, es que se confirman los bajos potenciales de corrosión por deterioro del electrodo y no por la restricción de la difusión del oxígeno en la matriz, ya que los potenciales más anódicos se registraron en la familia tipo D (Figura 9) y es en esta familia donde se encontró la mayor interconectividad de la estructura de poros en el seno del concreto (tabla 16). Se podría pensar en una contradicción entre lo expresado aquí y lo consignado párrafos atrás al respecto, pero más adelante en este documento se mostrará que por medio del análisis de difracción de rayos X, es posible concluir que la restricción de oxígeno puede estar ligada a la presencia de capas de productos de corrosión en la superficie del acero y no necesariamente a la restricción del oxígeno por efecto de las condiciones en la matriz cementicia. También se destacará el cambio de orden en el ajuste en el circuito equivalente en los datos de pulso galvanostático desde el orden lineal al cuadrático cuando se pasa de la clase de especímenes desde el tipo I al tipo D, lo que se puede interpretar como un crecimiento de productos de corrosión, que generó una alteración en el circuito lineal tipo Randles, originando la necesidad de pasar a uno de orden mayor para sortear el crecimiento de las densas capas de corrosión sobre el acero.

Otra deducción importante que se hace con los resultados tiene concordancia con lo reportado por Page y Vennesland²⁷ quienes observaron el deterioro sufrido por las probetas de concreto reforzado cuando se adicionaron compuestos puzolánicos como la microsílíce junto con cloruros en el momento de su fabricación. Si bien en la tabla 15 ésto parece contradictorio, una lectura de la obra original permite concluir que durante el primer año de exposición la microsílíce produjo un efecto adverso, es decir, hizo reducir los potenciales de corrosión e incrementó la densidad de corriente de corrosión. Sin embargo, para el 15% de adición de microsílíce después de un año de exposición en condición de inmersión, los valores de potenciales pasaban de la región ASTM de más del 90% de probabilidad de corrosión hacia la región de menos del 10% de probabilidad de corrosión, tal y como se muestra en la figura 13. Con esto se demuestra una vez más, la tendencia nociva de la microsílíce con los cloruros en el agua de mezcla encontrada con la familia tipo D a lo largo de la presente investigación, aunque dado el poco tiempo de fabricación del concreto en el presente estudio (6 meses), sólo se puede decir que está conforme a la literatura

para estos tiempos de registro, y queda abierta la discusión de lo que pueda ocurrir en edades posteriores.

Figura 13. Potencial de corrosión (replicado) como una función del tiempo para concretos con el 1% de NaCl y 15% de adición de microsílíce



Fuente: Videm K. Op. cit. pp. 1705.

Sin embargo, no todos los sectores de la literatura registran los mismos comportamientos aquí presentados, así como tampoco los reportados por Videm²⁶. En un estudio llevado a cabo por Hou y Chung³⁰, se encontró que la adición de microsílíce incrementó hacia valores catódicos el potencial de corrosión y redujo la densidad de corriente de corrosión desde los primeros momentos del test hasta el final al cabo de 6 meses. Este tiempo es el mismo que el de la presente investigación y se encuentra el comportamiento completamente opuesto, pero ha de tenerse en cuenta que en el trabajo de Hou y Chung³⁰ no se emplearon cloruros en la mezcla y los patógenos fueron solamente adicionados por difusión como en el caso de las probetas tipo I. Cabe resaltar ahora en este último punto, que las probetas tipo I de este estudio, pese a presentar contaminación solo por difusión, sufrieron ataque prematuro del cloruro con consecuencias más nocivas para la durabilidad que la difusión luego del periodo de curado en agua potable, como ya se ha dicho en otras partes de este documento, lo cual es confirmado por Glass et al.³¹ cuando establece que la propagación en el daño de la corrosión es dependiente de la acción localizada inicial, lo que permite que se produzca un proceso más sostenible a largo plazo.

3.1.2 Medidas de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). Las medidas de corrosión en las estructuras de concreto reforzado, son generalmente consideradas un proceso electroquímico. En este sentido, la densidad de corriente de corrosión es uno de los parámetros más usados para predecir cuantitativamente la velocidad de corrosión y de este modo, la vida de servicio útil de la estructura así como la necesidad de reparación o de rehabilitación³². Aún hoy en día, es difícil desarrollar dispositivos precisos para el monitoreo de densidades de corriente de corrosión en el concreto reforzado, dada la complejidad de las características del electrolito que rodea al acero en el concreto y la influencia de las condiciones ambientales cambiantes día a día o momento a momento en una estructura en particular³².

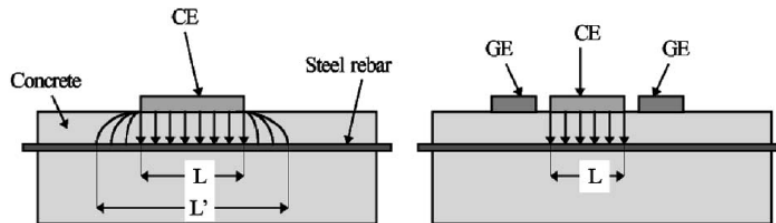
Pese a esto, la técnica de polarización lineal en sus dos modalidades: sin contra-electrodo de guardia (UnCE) y con contra-electrodo de guardia (GCE), han sido usadas para las medidas de densidad de corriente de corrosión del acero en el concreto³³. Sin embargo, no se debe perder de vista que las medidas de densidad de corriente de corrosión por el método de polarización lineal sólo proporcionan una respuesta instantánea a las condiciones de humedad y temperatura del concreto al momento del monitoreo³³. En esta investigación el método de resistencia a la polarización lineal (LPR) fue empleado en condiciones de laboratorio controlado con el dispositivo experimental descrito en 2.2.2 y bajo las mismas condiciones de experimentación de las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y pulso galvanostático. Por la forma de las tomas de las medidas, se puede considerar que se asemeja más al tipo de medidas, denominado en la literatura internacional como “*Linear Polarization Technique as the Guarded Counter Electrode (GCE)*” ya que se empleó un conjunto de varillas de acero SS - A36 como contra electrodo, rodeando de esta forma perfectamente al cilindro en estudio, además, se disponía de antemano del área exacta de acero afectado por la señal eléctrica, situaciones éstas que no son comunes de encontrar en condiciones de monitoreo en campo.

En el trabajo realizado por Liu et al.³³ se encontró que las medidas en registros de 5 años de antigüedad diferían cuando se realizaban por uno u otro método, aquellas registradas usando el método de electrodos de guardia (método GCE) estaban en alrededor de 2 y 4 órdenes de magnitud por debajo de las densidades de corrosión halladas por el método gravimétrico de pérdida de peso. Así mismo, se encontró que las medidas de resistencia a la polarización registradas por el método sin contra electrodos (UnCE) presentaba valores de 1.5 órdenes por encima comparado también con el método gravimétrico.

Lo anterior permite entrever el peligro que se corre con el método GCE, ya que conduce a una toma errónea de decisiones por subestimación del valor más

exacto que es el del método gravimétrico. En la figura 14 se muestran gráficamente los dos procedimientos de medidas en campo por el método de resistencia a la polarización lineal.

Figura 14. Esquema de los montajes experimentales donde se ilustran los métodos GCE (derecha) y UnCE (izquierda)



Fuente: LIU et al. Op. cit. pp. 1094.

En la presente investigación (ver tablas 16-18), los valores de la densidad de corriente de corrosión registrados por el método de resistencia a la polarización lineal en todos los casos de estudio, se encontraron en un orden de magnitud menor con respecto a la técnica de pulso galvanostático, mientras que la diferencia entre resistencia a la polarización y espectroscopía de impedancia se mantuvo entre uno y dos órdenes de magnitud por encima, mostrando mayor variación comparada con la técnica GPM, lo cual se muestra en las figuras 15-17 (para información adicional ver figuras 25-29). No sorprende el hecho de haber encontrado los valores de densidad de corriente de corrosión medidos por LPR por debajo de los registrados por las otras técnicas electroquímicas de GPM y EIS, porque, como ya se ha reportado en la literatura¹⁸, éste es un comportamiento típico de la resistencia a la polarización lineal y especialmente cuando se emplean contra-electrodos para confinamiento de la señal eléctrica, como en el caso presente.

La técnica de resistencia a la polarización lineal tiende a mostrar resultados de velocidad de corrosión más bajos que los obtenidos por otras técnicas electroquímicas y esto se puede atribuir en parte, a la resistencia óhmica que ejerce la cobertura de concreto en el cilindro de prueba. Pese a que en estos ensayos se eliminó la contribución óhmica de manera automática por disposición del Gamry, las medidas se mantienen subestimadas respecto a las técnicas más refinadas de EIS y GPM como lo muestran las figuras 15-17 donde se deja entrever que la técnica GPM se encuentra siempre por encima de las medidas registradas por LPR, pero se mantiene aproximadamente constante

en todas las relaciones a/c, los resultados del cociente de las densidades de corriente de corrosión en promedio son: 11.6, 11.2 y 14.5 para las relaciones 0.4, 0.5 y 0.6, respectivamente. Los anteriores resultados hacen difícil detectar algún patrón de aumento o disminución entre GPM y LPR en presencia de aditivo y de los tres tipos de contaminación, dada la proximidad de los valores en los rangos de relación a/c investigados.

Tabla 17. Valores de resistencia a la polarización y densidad de corriente de corrosión para las probetas testigo registradas por los métodos GPM, EIS y LPR

SERIE EXPERIMENTOS : CONDICIÓN SUMERGIDA.						
Probetas pasivas	GPM		EIS		LPR	
	Rp (Ohmio.cm2)	Icorr (μA/cm2)	Rp m-Bode (Ohmio.cm2)	Icorr (μA/cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Icorr (μA/cm2)
A1T	1703900	0,03052	229080,00	0,113	10471204	0,005
A2T	1613800	0,03222	405000,00	0,064	18285714	0,0028
A3T	1588500	0,03274	422520,00	0,062	19607843	0,0027
A4T	1532900	0,03392	254000,00	0,102	14117647	0,0037
B1T	1163300	0,04470	184520,00	0,141	10607734	0,0049
B2T	1175000	0,04426	155720,00	0,167	8620689	0,006
B3T	1247200	0,04169	280680,00	0,093	15877862	0,0033
B4T	1392200	0,03735	267120,00	0,097	10000000	0,0047
C1T	1672500	0,03109	536880,00	0,048	22471910	0,0023
C2T	1028400	0,05056	155720,00	0,167	13081761	0,004
C3T	1239400	0,04196	309120,00	0,084	13888888	0,0037
C4T	1133100	0,04589	324000,00	0,080	15503876	0,0035

Fuente: autor proyecto.

Cuando se compara el comportamiento de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica con la de resistencia a la polarización lineal, si es posible detectar un comportamiento de descenso en el valor del cociente promedio de densidad de corriente de corrosión cuando aumenta la relación a/c. Los valores promedio encontrados en la presente investigación son los siguientes: 35.2, 21.3 y 13.2, para las relaciones a/c = 0.4, 0.5 y 0.6, respectivamente. Una posible explicación para este comportamiento podría inferirse de la distorsión que produce la mejor calidad del concreto en las relaciones a/c de 0.4 o incluso de 0.5 sin embargo, hay que tener presente que la técnica de EIS es una herramienta electroquímica completa que investiga los fenómenos en todo el dominio de frecuencia, esto es, alta, media y baja y las medidas de pendiente Bode en las cuales se basaron las lecturas de densidad de corrosión son única y exclusivamente en la región de baja frecuencia, donde no intervienen las características de la solución de poro ni de las zonas de

transición interfacial que son parámetros propios del seno del material, lo cual permite concluir que las bajas relaciones a/c, efectivamente protegieron al electrodo de los procesos corrosivos comparado con la nociva relación a/c de 0.6.

Tabla 18. Valores de resistencia a la polarización y densidad de corriente de corrosión para las probetas activas indirectas registradas por los métodos GPM, EIS y LPR

SERIE EXPERIMENTOS I: CONDICIÓN SUMERGIDA.						
Probetas Activas	GPM		EIS		LPR	
	Rp (Ohmio.cm2)	Icorr (μA/cm2)	Rp m-Bode (Ohmio.cm2)	Icorr (μA/cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Icorr (μA/cm2)
A15I	1042800	0,04987	174480,00	0,149	7092198	0,0037
A25I	1118500	0,04649	80120,00	0,325	4184100	0,0062
A35I	1215800	0,04277	174480,00	0,149	8333333	0,0031
A45I	1032400	0,05037	174480,00	0,149	7137546	0,0036
B15I	1042800	0,04987	116520,00	0,223	2570694	0,0101
B25I	1118500	0,04649	69000,00	0,377	1587301	0,0164
B35I	1215800	0,04277	93080,00	0,279	2424242	0,0107
B45I	1032400	0,05037	254000,00	0,102	4882629	0,0053
C15I	151164,2	0,34400	65000,00	0,400	782543	0,0332
C25I	129284,5	0,40221	65000,00	0,400	766773	0,0339
C35I	168584,6	0,30845	67320,00	0,386	761324	0,0342
C45I	161324,6	0,32233	65520,00	0,397	902934	0,0288
A110I	697940,2	0,07450	65280,00	0,398	3052464	0,0085
A210I	1332800	0,03902	138720,00	0,187	8032128	0,0032
A310I	461601,9	0,11265	66080,00	0,393	4192140	0,0062
A410I	535687,6	0,09707	64920,00	0,400	4106776	0,0063
B110I	367055,6	0,14167	84000,00	0,310	2644628	0,0098
B210I	509268,6	0,10211	64920,00	0,400	2824858	0,0092
B310I	488895,3	0,10636	64920,00	0,400	2252252	0,0115
B410I	370886,1	0,14020	69000,00	0,377	2609786	0,01
C110I	219221,6	0,23720	65280,00	0,398	936128	0,0278
C210I	138239,4	0,37616	66480,00	0,391	744474	0,0349
C310I	222032,1	0,23420	64920,00	0,400	1164822	0,0223
C410I	148396,1	0,35041	65000,00	0,400	686940	0,0378

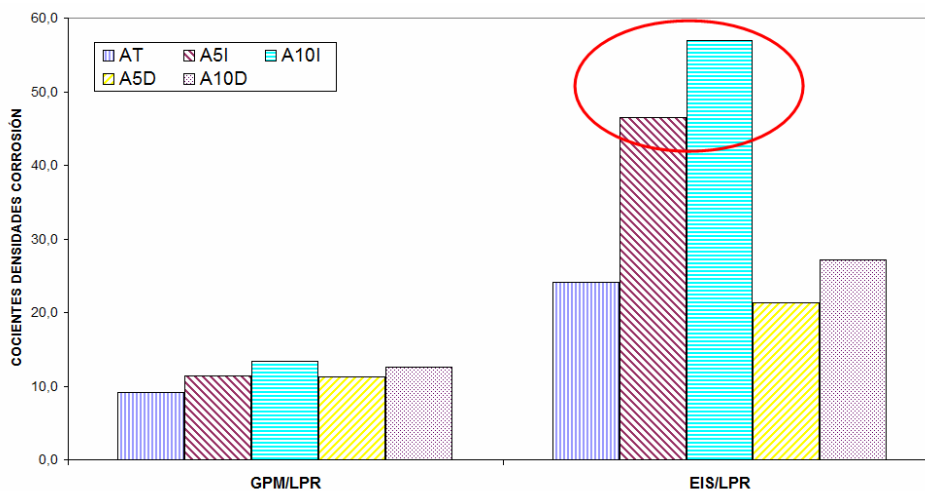
Fuente: autor proyecto.

Tabla 19. Valores de resistencia a la polarización y densidad de corriente de corrosión para las probetas activas directas registradas por los métodos GPM, EIS y LPR

SERIE EXPERIMENTOS I: CONDICIÓN SUMERGIDA.						
Probetas Activas	GPM		EIS		LPR	
	Rp (Ohmio.cm2)	Icorr (µA/cm2)	Rp m-Bode (Ohmio.cm2)	Icorr (µA/cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Icorr (µA/cm2)
A15D	328740	0,15818	64920,00	0,400	1585365	0,0164
A25D	440129,5	0,11815	65520,00	0,397	2020202	0,0129
A35D	247326,9	0,21025	65000,00	0,400	1700735	0,0153
A45D	144502	0,35986	64920,00	0,400	859960	0,0302
B15D	174815,2	0,29746	67320,00	0,386	984251	0,0264
B25D	77570,7	0,67036	65000,00	0,400	555555	0,0468
B35D	168117,1	0,30931	67320,00	0,386	1070663	0,0243
B45D	71387,5	0,72842	64920,00	0,400	518918	0,0501
C15D	41607,6	1,24977	65520,00	0,397	431965	0,0602
C25D	47217	1,10130	65520,00	0,397	420168	0,0619
C35D	91623,4	0,56754	65280,00	0,398	619354	0,0420
C45D	75322,3	0,69037	67320,00	0,386	574712	0,0452
A110D	292377,6	0,17785	69720,00	0,373	2178650	0,0119
A210D	263084,8	0,19765	65520,00	0,397	1731890	0,0150
A310D	311319,6	0,16703	85520,00	0,304	1876172	0,0139
A410D	377173,5	0,13787	66080,00	0,393	1955034	0,0133
B110D	46668	1,11425	67880,00	0,383	515021	0,0505
B210D	53962,2	0,96364	65000,00	0,400	477445	0,0545
B310D	193926,8	0,26814	66080,00	0,393	1209921	0,0215
B410D	132657,2	0,39199	65280,00	0,398	776409	0,0335
C110D	71407,6	0,72821	64920,00	0,400	414414	0,0627
C210D	83777,4	0,62069	65280,00	0,398	594891	0,0437
C310D	14614,8	3,55804	66480,00	0,391	197906	0,1314
C410D	27551	1,88741	72000,00	0,361	389452	0,0668

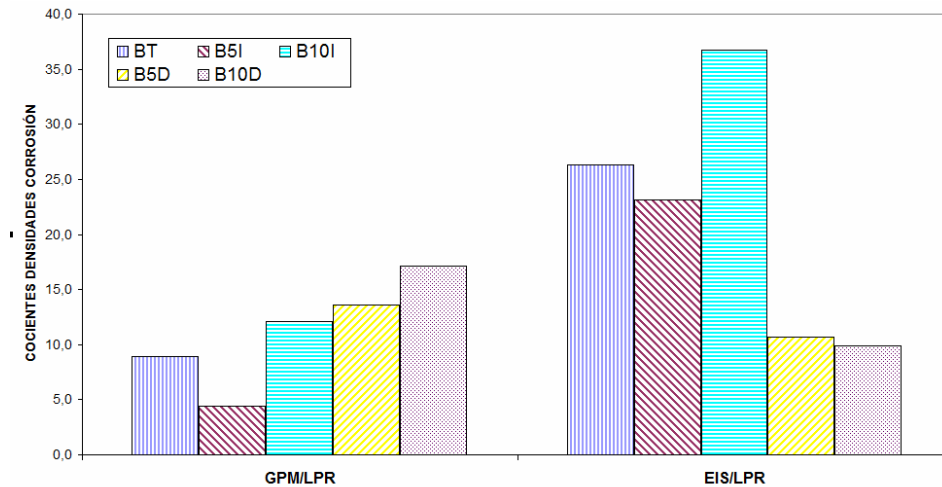
Fuente: autor proyecto.

Figura 15. Cocientes de densidades de corrosión para las probetas con relación $a/c = 0.4$ obtenidas por las técnicas de pulso galvanostático corto y espectroscopía de impedancia electroquímica versus resistencia a la polarización lineal*



* Valores de cocientes más extremos registrados
Fuente: autor proyecto.

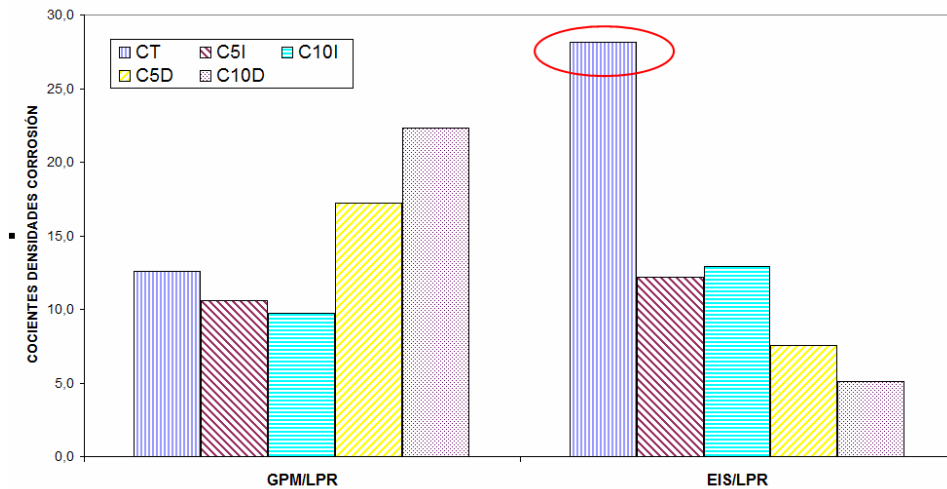
Figura 16. Cocientes de densidades de corrosión para las probetas con relación $a/c = 0.5$ obtenidas por las técnicas de pulso galvanostático corto y espectroscopía de impedancia electroquímica versus resistencia a la polarización lineal



Fuente: autor proyecto.

Los dos valores más extremos registrados se presentaron en la familia de probetas 5I y 10I por medio de espectroscopía de impedancia versus resistencia a la polarización (figuras. 15-17, parte derecha). Este comportamiento es perfectamente esperado, ya que las dos familias en mención son las que deben presentar las mayores resistencias en el seno del material, dada la presencia de aditivo puzolánico en el bulk y el patógeno sólo por difusión. Esta situación es acorde con los resultados obtenidos por el ajuste de circuitos equivalentes para la resistencia del concreto, en los datos registrados por la técnica de pulso galvanostático en el dispositivo potencióstato/galvanostato. Los resultados de los ajustes se presentan en la figura 18 y se detallarán en la sección 3.2.2, por ahora solamente es relevante la comparación numérica con el método LPR. De igual manera, una observación de la parte derecha en la figura 17 (círculo rojo), permite concluir que se mantiene la tendencia de desacuerdo entre EIS y LPR a medida que se espera una mejor calidad del seno del material cementicio, el valor alcanzado en las probetas tipo C de amplio deterioro por durabilidad es de cerca de 30 en el cociente, siendo éste el menor valor promedio registrado.

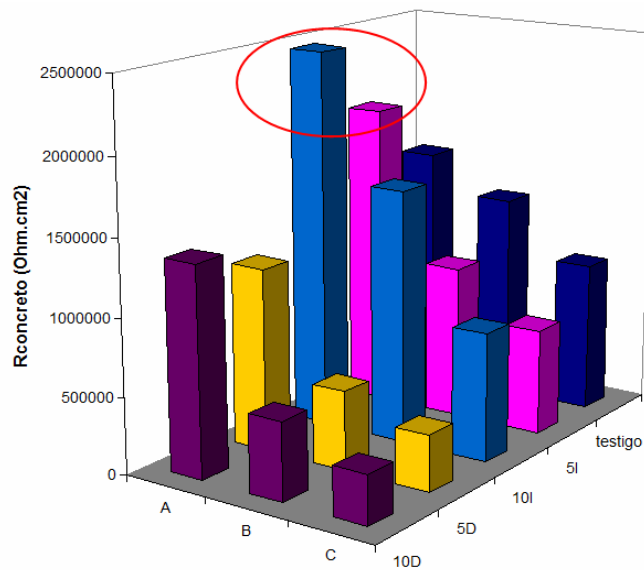
Figura 17. Cocientes de densidades de corrosión para las probetas con relación $a/c = 0.6$ obtenidas por las técnicas de pulso galvanostático corto y espectroscopía de impedancia electroquímica versus resistencia a la polarización lineal*



* Valores de cocientes más extremos registrados

Fuente: autor proyecto.

Figura 18. Resistencia del electrolito y del seno del concreto por medio de ajustes en circuitos eléctricos equivalentes a los datos de pulso galvanostático *



* Valores extremos registrados en las familias A5I y A10I

Fuente: autor proyecto.

El hecho que los valores más altos de resistencia del concreto, se hayan presentado en las familias 5I y 10I y que hubiesen sido registrados por el ajuste de circuitos equivalentes de primer y segundo orden con respecto a la relajación de la respuesta del electrodo de trabajo ante el estímulo con corriente en el método de pulso galvanostático, permite confirmar la suposición inicial de la distorsión que genera el empleo de concreto de mejor calidad como lo es la relación $a/c = 0.4$. Esto evita llegar a pensar que el efecto de distorsión fue producido por la presencia de aditivo en las medidas de resistencia a la polarización por LPR. Sin embargo, no deja de ser importante para la validación de la técnica del pulso en concreto con aditivos, el hecho que el ajuste de circuitos por GPM predijo las mayores resistencias del concreto en las probetas A5I y A10I.

Por otro lado, los valores más altos de cociente de las densidades de corrosión se registraron en las mismas familias 5I y 10I (figura 15) y más aún en las misma relación $a/c = 0.4$ como lo detectó la técnica de pulso por un procedimiento completamente independiente, obteniendo la misma tendencia al interrelacionar las tres técnicas de esta investigación: LPR, EIS y GPM. Sin embargo, no debería esperarse que éste fenómeno de distorsión se hubiese presentado en el cociente GPM/LPR porque la técnica de pulso no debe ser interferida por fenómenos del bulk cuando se encuentra bien definida y sólo trabaja en la doble capa eléctrica, lo que permite concluir que en el presente trabajo se usaron las intensidades de corriente de excitación y la duración del pulso necesarias y suficientes para activar al electrodo en la doble capa, sin sollicitación de transporte de masa del sistema electroquímico.

Desde el punto de vista de la microestructura, el comportamiento se puede explicar como sigue: la hidratación de la pasta de cemento involucra las reacciones de los silicatos tricálcicos (3CaOSiO_2) y de los silicatos bicálcicos (2CaOSiO_2) con el agua libre para formar los silicatos de calcio hidratados (geles de C-S-H) e hidróxido de calcio (CH)³⁴. Esta serie de reacciones promueve la formación de una microestructura rígida y permite lograr avanzados estados de resistencia (mecánica y de durabilidad). Asociado a esto, es bien conocido por la literatura en concretos que los materiales puzolánicos afectan fuertemente los procesos de endurecimiento, debido a las reacciones químicas entre los reactivos silicios de las puzolanas y los componentes de aluminato de los CH generados en la pasta de cemento durante la hidratación^{35,36,37}. De este modo, las propiedades eléctricas relacionadas con la formación adicional de C-S-H reducen la porosidad de la pasta y, al mismo tiempo, atrapa material alcalino tan pronto se forman los geles, lo que conduce a removerlos de la solución de poro³⁷. Así se permite la fuerte caída en la concentración de los principales iones de carga (Na^+ , K^+ y OH^-) mientras las reacciones puzolánicas toman lugar, lo cual se encuentra en completo acuerdo

con los resultados mostrados por el ajuste de circuitos equivalentes desde GPM en la familias A5I y A10I en la figura 18, mostrando los altos valores de resistencia eléctrica del concreto en presencia de aditivo y de poca agua libre para entrar en transporte de iones como lo es la relación $a/c = 0.4$.

Por otro lado, no se esperaba el mismo comportamiento con las familias A5D o A10D, debido a la presencia del ión cloruro en el proceso de fabricación, lo que hace contrarrestar la reducción del transporte de carga por la adición del material puzolánico al poderse desplazar más libremente en la solución de poro, dado que no toda la cantidad de patógeno adicionado hace parte del proceso de mezclado químico, permitiendo que el remanente que queda libre se transporte por el agua de poro y entre en reacción con el acero de refuerzo provocando su despasivación. En parte, el anterior análisis explica por qué no se encontró la misma calidad en el concreto para las probetas tipo I de relación $a/c = 0.4$ con las relaciones $a/c = 0.5$ o 0.6 , ya que todas las probetas fueron sometidas a un ataque prematuro de cloruros a tan sólo 24 h de fabricadas, esto permitió el rápido acceso del patógeno en estas altas relaciones (ver figura 18). Según un estudio de Andrade y Alonso³⁸, se logró demostrar que aproximadamente 1/3 de los cloruros adicionados en la mezcla participan activamente en las reacción de corrosión, lo que quiere decir que 2/3 de ellos no son cloruros libres y están libres para su movilidad iónica.

Más adelante en la sección de pulso galvanostático se produce un resultado controversial en el área de los concretos y es el hecho de si una mayor resistencia del concreto necesariamente implica una menor velocidad de corrosión del electrodo de trabajo. En parte esto ya se ha explicado líneas arriba y se atribuye al enfoque en las diferentes frecuencias de trabajo de cada técnica en particular, pero será más importante la relación que se encuentre entre la microestructura del material y el deterioro de la interfaz acero/concreto en las secciones siguientes.

3.1.3 Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)³⁹.

La técnica de EIS es ampliamente usada para la determinación de parámetros tales como resistencia a la polarización R_p , o la velocidad de corrosión y la densidad de corriente de corrosión haciendo que esta técnica sea de especial aplicación a medios de baja conductividad como el concreto. El concepto básico involucrado en EIS es que una interfaz electroquímica puede ser vista como una combinación de elementos de circuito eléctrico, esto es, resistencias, capacitancias e inductancias; desde este punto de partida hasta nuestros días, la técnica ha encontrado un incremento en sus aplicaciones, llegando a ser una herramienta de fundamental importancia en las investigaciones en corrosión. La EIS proporciona información del mecanismo de las reacciones de corrosión,

formación de capas fílmicas, compuestos adsorbidos en las interfaces, entre otros.

Los procesos electroquímicos en los materiales de base cemento están cercanamente asociados con las alteraciones estructurales que toman lugar en las diferentes interfaces, tales como entre el concreto y el medio agresivo, entre la pasta de cemento y el agregado, y entre el concreto y el acero de refuerzo. Cuando el acero en el concreto llega a ser activo por corrosión debido a la acción de cloruros o por carbonatación, usualmente hay formación de áreas activas en contacto eléctrico con áreas pasivas, conduciendo a la formación de macroceldas y es en estas estructuras reales con corrosión localizada por la acción de cloruros, donde las macroceldas formadas aceleran la velocidad de disolución local del ánodo en una cantidad considerable.

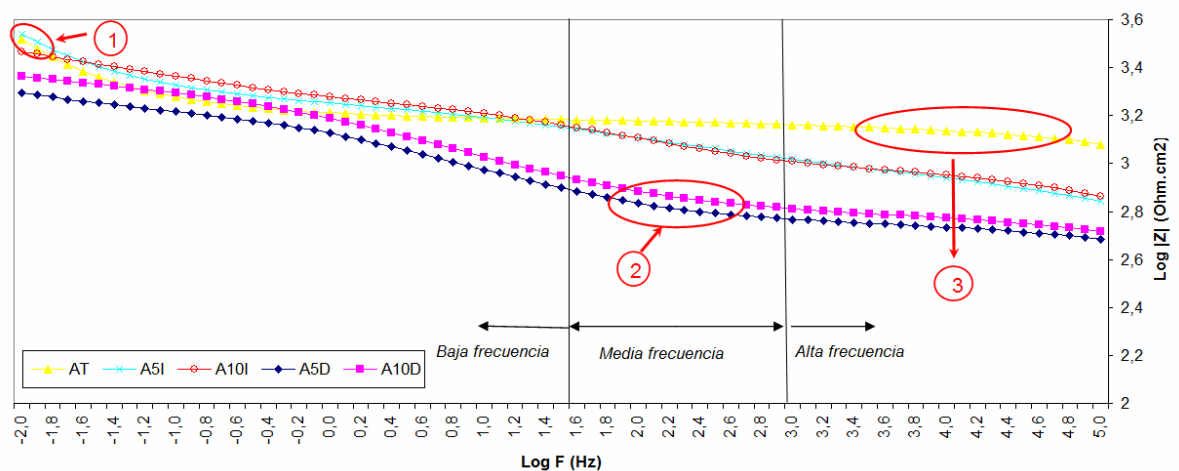
Pese al incremento en los desarrollos de la interpretación del espectro de impedancia de EIS, algunas veces éstos revelan la presencia de elementos que son difíciles de explicar, como por ejemplo la presencia de anomalías en la región de baja frecuencia, es decir, semicírculos con depresiones, y algunas veces aparecen efectos de alta frecuencia. Algunos investigadores como Ford et al.⁴⁰ recomiendan introducir elementos de fase constante (CPE) y parámetros de difusión tipo Warburg, en los circuitos equivalentes que se utilizan para modelar la respuesta del espectro de impedancia. Esto ocurre en algunas situaciones donde es posible extraer información que conduce a incrementar mejoras en la determinación de la resistencia a la polarización y valores de capacitancia de la doble capa eléctrica; esto se tuvo en cuenta en el presente estudio para interpretar la respuesta por EIS de algunos parámetros del sistema, tales como la geometría del espécimen, química local (cloruros), la microestructura (adiciones puzolánicas) y los esquemas de los electrodos (montaje externo). En las graficas tipo Bode se observan grandes diferencias entre cada una de las familias de experimentación con un número de causas posibles, entre ellas: capas pasivas y/o activas formadas sobre el acero, propiedades del bulk y reacciones interfaciales como resistencia a la polarización y capacitancia de la doble capa eléctrica.

Relativo a la presente investigación, la EIS tiende a adentrarse en las propiedades eléctricas de la superficie del acero de refuerzo y de la matriz del concreto. Los diagramas electroquímicos de Bode se emplearon para el acero de refuerzo embebido en todas las condiciones experimentales. El rango de frecuencia empleado fue desde 100 kHz hasta 10 mHz y las propiedades eléctricas de la interfaz acero-concreto y del proceso de corrosión fueron caracterizadas usando el criterio de Simoes-Montemor⁴¹ para estudios de EIS en concreto reforzado, por medio de la respuesta en baja frecuencia de la pendiente Bode y posterior cálculo de R_p . Asimismo, se utilizó información del registro

de impedancia para el cálculo de la capacitancia interfacial y por medio de la morfología de la gráfica obtenida en todo el dominio de frecuencia, se cálculo el ángulo de fase y la impedancia total, sobre todo para caracterizar la respuesta en el seno del material ya que la interfaz acero/concreto se caracterizó con el criterio de la pendiente capacitiva antes descrita. Todas las pruebas electroquímicas fueron desarrolladas en OCP usando un potencióstato/galvanostato marca Gamry, combinado con un módulo analizador de frecuencias.

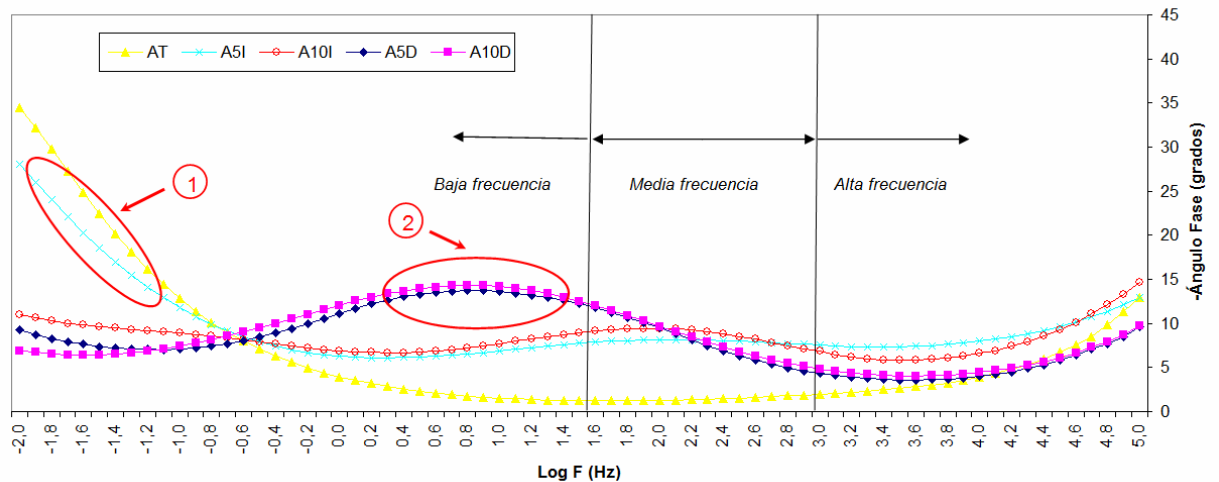
Las gráficas de Bode abajo mostradas presentan la respuesta del sistema en caso de superficie no activa (denominación T) y de superficie activa (denominaciones I y D): la figura 19 para el módulo de los especímenes con relación $a/c = 0.4$ referenciados como grupo A; la Figura 20 muestra el ángulo de fase para los especímenes tipo A; la figura 21 muestra el módulo de los especímenes con relación $a/c = 0.5$ referenciados como grupo B; la figura 22 muestra el ángulo de fase de los especímenes tipo B; la figura 23 muestra el módulo de los especímenes con relación $a/c = 0.6$ referenciados como grupo C; y finalmente, la figura 24 muestra el ángulo de fase de los especímenes tipo C. Se debe tener en cuenta que todos los tipos de especímenes tenían igual geometría, esto es, igual arreglo del dispositivo experimental (Figura 8) e igual área neta de exposición (9.42 cm^2) del acero de refuerzo.

Figura 19. Gráfica Bode para el módulo de impedancia en la familia de relación $a/c = 0.4$ y tipo de contaminación directo



Fuente: autor proyecto.

Figura 20. Gráfica Bode para el ángulo de fase en la familia de relación a/c = 0.4



Fuente: autor proyecto.

Las curvas son significativamente diferentes entre las diversas relaciones a/c y cabe notar el grado de dispersión alcanzado por las respuestas de impedancia total en la región de baja frecuencia, a medida que se pasa de la relación 0.4 (tipo A) hacia la 0.6 (tipo C) (ver figuras 19, 21 y 23). En la figura 19 las respuestas para los diferentes tipos de contaminación y porcentajes de aditivo con una relación a/c = 0.4 se ubican en un rango entre $3.2 - 3.6 \cdot \text{cm}^2$, con el caso interesante pero esperado del comportamiento presentado por los especímenes testigo, ya que prácticamente no presentan variación en el dominio de frecuencia, presentando un levantamiento en el módulo en la región de baja frecuencia (círculo 1) y el mejor comportamiento de los especímenes con relación a/c = 0.4 en la región de alta frecuencia (círculo 3) indicando el buen estado del concreto en esta familia de investigación.

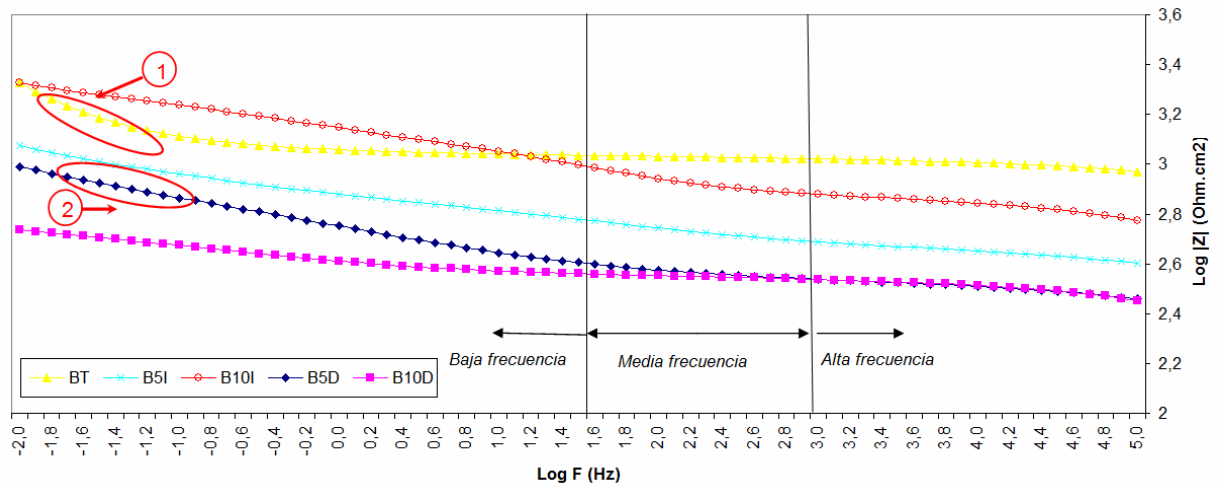
Sin embargo, al observar la figura 20 del ángulo de fase, se aprecian diferencias de comportamiento en la forma de la respuesta entre el voltaje aplicado y la corriente de respuesta, siendo la curva de los especímenes testigo y la familia tipo 5I (círculo 1) las que presentan mejor propensión por presentar un domo con tendencia capacitiva en la región de baja frecuencia, indicando posiblemente un carácter pasivo del acero embebido en el concreto. Sin embargo, no dejan de ser preocupantes los bajos valores de ángulo de fase en los cuales se presenta el fenómeno (alrededor de -35° y de -30° para testigos y tipo 5I, respectivamente) lo que puede interpretarse como una capa pasiva poco compacta y/o poco adherente debido, posiblemente, a la influencia de los óxidos formados por la exposición al ambiente de las varillas de acero antes de

embeberse en el concreto, lo cual no permite una formación adecuada de película protectora en el ambiente alcalino ofrecido por la solución de poro, recordando el proceso constructivo de las probetas donde el acero de refuerzo está exento de cualquier tratamiento superficial previa inmersión en el concreto. Aunque deficiente, éste comportamiento es electroquímicamente diferente al presentado por las familias más desfavorables (10I, 5D y 10D), como es posible notarlo en la morfología de los espectros de impedancia en esta sección, en los valores de las pendientes capacitivas y en los datos de ajuste de circuito equivalentes en la sección de pulso galvanostático (sección 3.2).

De particular interés, resulta la formación de domos con posibles productos de corrosión (círculo 2) indicando el pobre estado electroquímico de las familias 5D y 10D comparadas con las probetas testigo e incluso con las probetas 5I y 10I. Esto puede ser debido al desfavorable ambiente termodinámico de formación de la capa pasiva debido al hecho de caída local del pH por adición de material puzolánico aunado a la presencia de cloruros en el momento de la fabricación de los especímenes. Aunque ya pobre la adherencia entre la capa de óxidos inicialmente presentes en el acero por la exposición al ambiente (el acero de esta investigación no fue tratado superficialmente antes de ser embebido en el concreto) se le ha de sumar la malformación de la película pasiva por acidificación del ambiente debido a los factores antes mencionados, siendo la consecuencia los domos presentados en el espectro de impedancias señalados con el círculo 2 (ver figura 20).

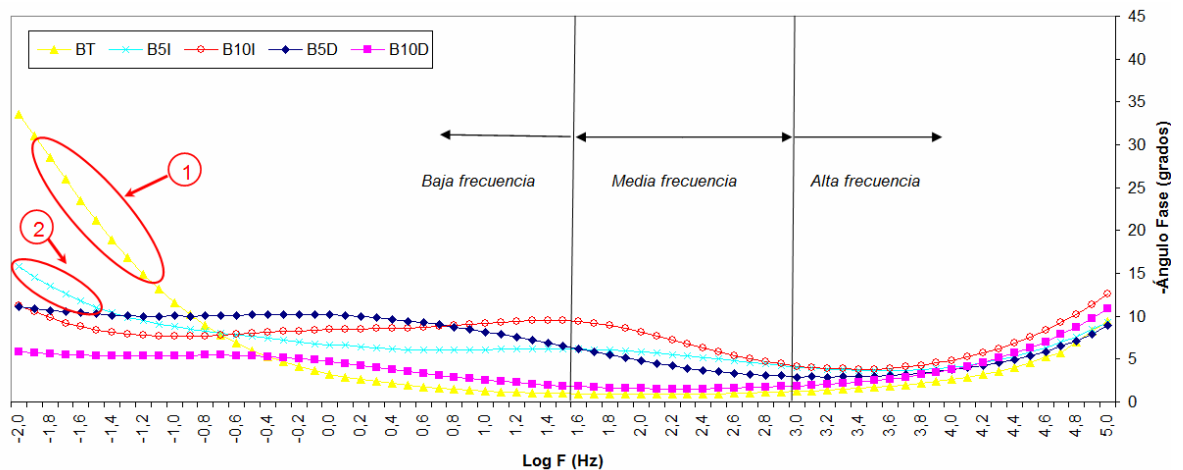
En el caso de la relación $a/c = 0.5$ se amplía el rango de respuesta en la región de baja frecuencia (Fig. 21), se registran valores del módulo de impedancia desde 2.7 hasta $3.3 \cdot \text{cm}^2$. Como era de esperarse, se presenta un descenso en la magnitud del módulo para todos los especímenes investigados con las diferentes adiciones de microsílíce y los diferentes tipos de contaminación (Figs. 21 y 22) y en este caso se destaca la ganancia obtenida por las probetas testigo las cuales en la región de baja frecuencia presentan el valor más alto junto con la familia 10I, sin embargo y pese a la similitud en valor de impedancia total de la morfología del espectro se deduce que las probetas testigo tienden a presentar un valor mayor de pendiente capacitiva y el comportamiento se comprueba con el análisis del ángulo de fase el cual presenta el mayor valor con alrededor de -35° , reflejando el mejor comportamiento en cuanto a estabilidad de la capa de óxidos protectores, no obstante no hay que perder de vista que es un valor bajo de ángulo de fase para un concreto de tipo pasivo (ver Figs. 21 y 22 en ambas el círculo 1).

Figura 21. Gráfica Bode para el módulo de la familia de relación $a/c = 0.5$



Fuente: autor proyecto.

Figura 22. Gráfica Bode para el ángulo de fase en la familia de relación $a/c = 0.5$



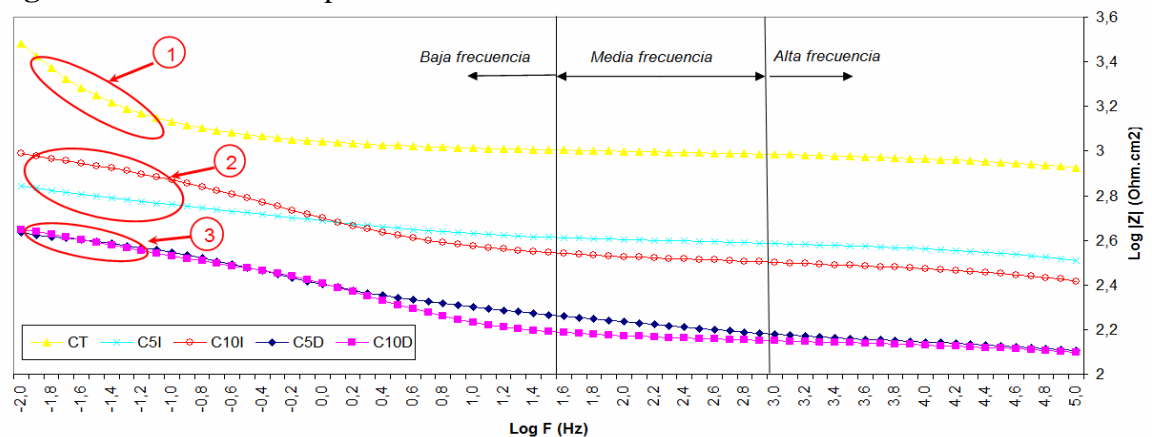
Fuente: autor proyecto.

El caso más crítico de estudio en la presente investigación es la relación $a/c = 0.6$ (tipo C) en el cual, el grado de dispersión que se presenta en la región de baja frecuencia es el mismo al reportado para la relación $a/c = 0.5$, estando entre 2.7 y $3.5 \cdot \text{cm}^2$ (Figura 23). Sin embargo, ahora en el espectro de impedancia se diferencian claramente tres regiones señaladas con los círculos numerados del 1 al 3, donde cada uno representa a las tres formas experimentales: testigo (círculo 1), familia tipo I (círculo 2) y familia tipo D (círculo 3) (ver figura 23).

Para esta desfavorable relación a/c existe una diferencia significativa en el valor obtenido de impedancia total entre una familia y otra, estando el comportamiento dentro de lo esperado con los mayores valores de impedancia para los testigos y los menores valores para la familia tipo D con cloruros y microsílíce en la fabricación, con el agravante de la disponibilidad de más oxígeno y agua para detonar y alimentar el proceso de corrosión con la relación a/c = 0.6.

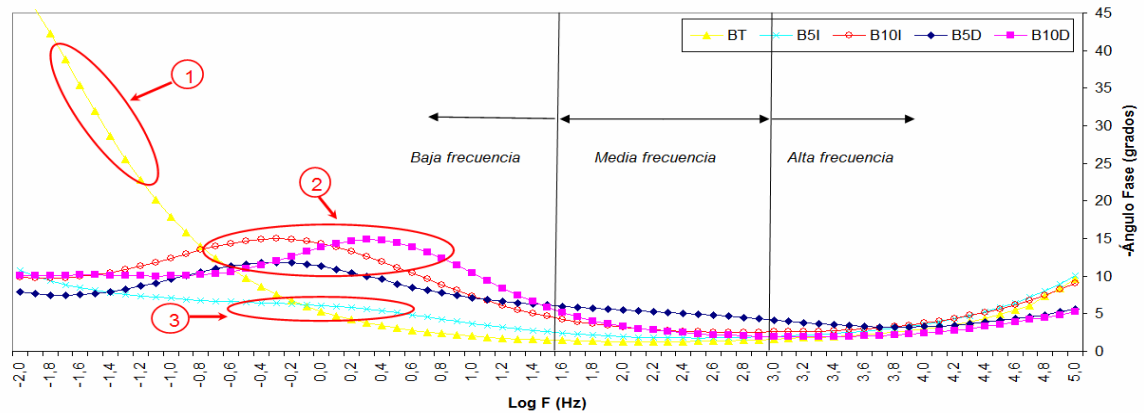
La principal diferencia en estos espectros de impedancia se observa en el comportamiento del ángulo de fase (Figura 24) donde se puede apreciar la presencia de posibles capas de óxidos en la región de baja frecuencia, sobre todo para las familias 10I, 10D y 5D. De nuevo, el mejor comportamiento observado se presentó con la probeta testigo, que al parecer se encuentra libre de constantes como en las dos relaciones a/c anteriores. Para todos los casos de especímenes de referencia y en corrosión, se usó la respuesta en el rango de baja frecuencia para la estimación de la resistencia a la polarización de la superficie del acero empleando el criterio de Simoes-Montemor⁴¹, como también fue hecho por Andrade et al.⁴² y en este caso se confirma el comportamiento global registrado en los anteriores diagramas de Bode, los especímenes testigo son los que presentan las mayores pendientes en baja frecuencia y por ende, presentan las más bajas velocidades de corrosión al emplear la ecuación de Stern-Geary (ec. 4), situación que en parte era previsible siempre y cuando se analizaran en forma conjunta, módulo de impedancia y ángulo de fase.

Figura 23. Gráfica Bode para el módulo de la familia de relación a/c = 0.6



Fuente: autor proyecto.

Figura 24. Gráfica Bode para el ángulo de fase en la familia relación a/c = 0.6



Fuente: autor proyecto.

La respuesta en el rango de alta frecuencia es atribuida a la resistencia del concreto y en este caso, incluye la resistencia del electrolito. La resistencia del concreto es más grande para la familia testigo en todos los casos estudiados (ver figuras 19, 21 y 23); sin embargo, esto no se esperaba ya que los especímenes testigo carecen de adiciones en el seno. En el siguiente orden se presenta la familia tipo I estando muy similar el comportamiento en las dos variedades de porcentaje de aditivo (5% y 10%), finalmente los más bajos valores de resistencia del concreto (y electrolito) se registran en las probetas tipo D. Una posible explicación puede darse por la presencia de cloruros durante el proceso de fabricación de los especímenes ya que, como ha sido reportado en la literatura, los cloruros presentes en los procesos de mezclado tienen la tendencia de acelerar los procesos de hidratación y de reducir el tamaño de grano en el seno del concreto⁴³. Asimismo, se ha registrado que las adiciones puzolánicas reducen las conexiones de poros²⁶, pero estos efectos aunque contradictorios a lo aquí encontrado, no se registraron en la literatura simultáneamente como en el presente trabajo, aspecto que es importante tener en cuenta.

Una situación que desconcierta es el comportamiento en la región de baja frecuencia de los especímenes en corrosión ante la presencia de aditivo, ya que no se observó un patrón claro y contundente al pasar del 5 al 10% de microsílíce en el tipo I o en el tipo D. Por ejemplo, en la relación a/c = 0.4 no se observó diferencia en las familias 5I y 10I, pero la familia tipo 10D presentó mayor valor de impedancia que la tipo 5D. Al observar la figura 20 se permite ver que el ángulo de fase para la tipo 5I es marcadamente diferente a la familia tipo 10I, tanto es así que hay una similitud en el comportamiento en baja frecuencia entre la familia (5I) con la familia testigo (Figura 20). Sin embargo,

en la figura 22 los comportamientos son diferentes y en este caso sólo adquiere características de protección en la región de baja frecuencia la familia testigo comparada con el resto de las demás familias investigadas; pese a esto, la familia tipo 5I sigue presentando la mejor tendencia capacitiva después de las testigos, lo que puede indicar el menos severo de los ataques dentro de las probetas sometidas a los cloruros. Finalmente, en la figura 24 se destaca el buen comportamiento de las probetas testigo junto con la familia tipo 5I, ya que en esta última no se presenta el comportamiento de las familias 10I, 10D y 5D, en las cuales es notoria la formación de domos con posibles productos de corrosión en la región de baja frecuencia (Figura 24, círculo 2).

La literatura ha reportado la presencia de patrones en los espectros de impedancia cuando se adiciona material puzolánico tal como cenizas volantes y/o microsílíce⁴⁰. Sin embargo, en la presente investigación tal situación no se hace evidente tal como se discutió en párrafos anteriores. Una posible explicación es debido al prematuro ingreso del ión cloruro para todos los tipos de probetas excepto las testigos a tan solo 24 h de su fabricación, pero éstas últimas no tienen adiciones de microsílíce en su matriz cementicia. Para la familia tipo D la situación es más desfavorable por el hecho de presentar cloruros y microsílíce simultáneamente a las 0 h desde su fabricación, además de la contaminación por difusión de cloruros a las 24 h de haber sido fabricadas.

Todo lo anterior parece indicar que los fenómenos microestructurales son más complejos en presencia simultánea de aditivos y cloruros en el proceso de mezclado. Una posible razón para explicar los resultados encontrados puede ser atribuida a la química de la hidratación, ya que está demostrado que la presencia de aditivo en los concretos produce una caída local del pH²⁶ y principalmente el uso de silica fume (microsílíce), así como también se le une a este fenómeno la presencia del anión cloruro proveniente del proceso de fabricación en los tipo D y por difusión en las tipo I, lo que resulta en un detrimento de la resistencia del seno del material por las condiciones en que se producen las reacciones de hidratación. Sin embargo, un estudio detallado del fenómeno en torno a la microestructura y la química de hidratación con adiciones simultáneas de material puzolánico y cloruros está fuera del alcance de la presente investigación.

Los resultados experimentales fueron interpretados por medio del criterio de Simões-Montemor⁴¹ con la pendiente de Bode en la región de baja frecuencia. Como se mencionó, la respuesta para el grupo de referencia en la región de baja frecuencia está lejos de mostrar un comportamiento cercano al de capacitancia ideal, situación en la cual la resistencia a la polarización y la resistencia a la transferencia de carga respectivamente, obtenidas por la curva de ajuste a la

pendiente de Bode ($\approx 3 \times 10^5 \cdot \text{cm}^2$) no resultó ser muy alta comparada con la que se debería esperar para un concreto con las presentes características, es decir, sin cloruros y con periodo de curado en agua potable por más de 28 días. El rango de los valores de R_p , obtenidos en la región de baja frecuencia, se presentaron entre $331 - 222 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ para el grupo de referencia, para el tipo de especímenes en corrosión de modo indirecto los valores oscilaron entre $150 - 65 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ y finalmente, se registraron valores entre $71 - 65 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ para el tipo de especímenes en corrosión de modo directo. Lo anterior está numéricamente de acuerdo con la morfología de las gráficas obtenidas del espectro de impedancia en el dominio de frecuencia de $100 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$ y analizadas cualitativamente en los párrafos anteriores, ya que en todas las situaciones la tendencia de mejor a peor comportamiento ante la corrosión siguió el orden: familia testigo, familia indirecta y familia directa. Este mismo patrón fue registrado por las técnicas electroquímicas independientes como LPR (sección 3.1.2) y pulso galvanostático (sección 3.2).

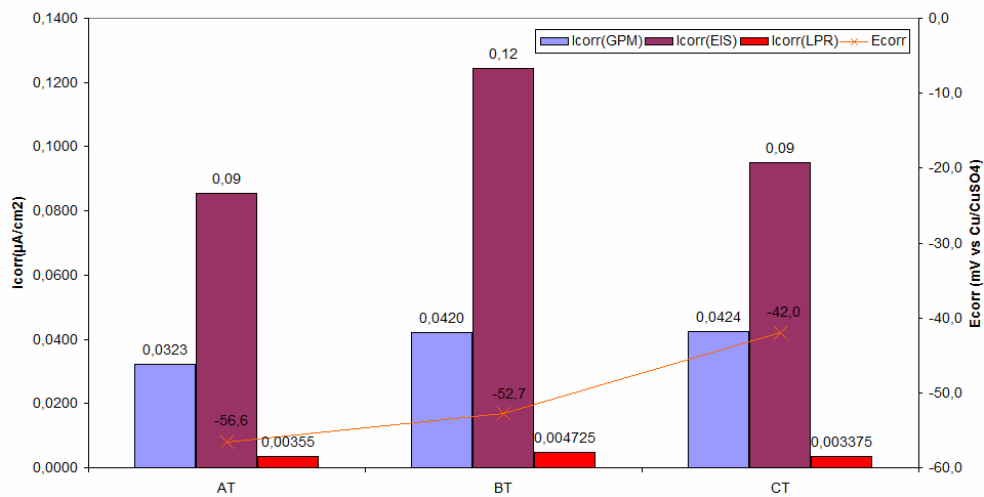
La tendencia a decrecer de la R_p de los especímenes en corrosión, comparado con los testigos es de esperarse, dado que la superficie del acero para los primeros se encontraba en estado activo. De igual manera, la caída de R_p de los especímenes en corrosión desde valores de $150 - 65 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ para el tipo indirecto hasta valores de $71 - 65 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ para los especímenes en modo directo, es atribuible a la presencia del anión cloruro durante el proceso de mezclado, situación ésta que favorece el rompimiento de la capa pasiva que se forma en los primeros momentos en un ambiente alcalino como el que le ofrece el concreto al acero, presentándose áreas de picado en la longitud de la varilla de refuerzo y se genera el proceso corrosivo típico del acero en ambientes con cloruros.

Los procesos anteriores pueden tomar lugar simultáneamente con las reacciones desfavorables de hidratación en el seno del material debido a la presencia simultánea de adición puzolánica y cloruros, lo que genera el ambiente propicio con caída del pH de la solución de poro para desencadenar la posibilidad termodinámica de corrosión activa por picado. Los valores de i_{corr} por EIS se presentaron entre $0.09 - 0.12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el grupo de referencia, para el tipo de especímenes en corrosión de modo indirecto los valores oscilaron entre $0.19 - 0.40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y, finalmente se registraron valores entre $0.37 - 0.40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para el tipo de especímenes en corrosión de modo directo (ver figuras 25-29).

En el anterior sentido, siguiendo la clasificación de Andrade-Alonso⁴ aceptada internacionalmente por los investigadores de corrosión en los concretos, se tienen las siguientes situaciones: la familia testigo se clasifica como de corrosión despreciable – baja, mientras que las familias indirecta y directa se

clasifican inequívocamente como de corrosión baja. Siendo más desfavorable el comportamiento del tipo D, ya que parte de un valor de densidad de corriente de corrosión que es más alto comparado con la familia tipo I, esto es, $0.19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la tipo I (figura 26) y $0.37 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la tipo D (figura 29). Este comportamiento también se presentó en la mayoría de las observaciones registradas de forma independiente, con las técnicas de pulso galvanostático y resistencia a la polarización lineal y se muestran a continuación en las figuras 25-29.

Figura 25. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas testigo*



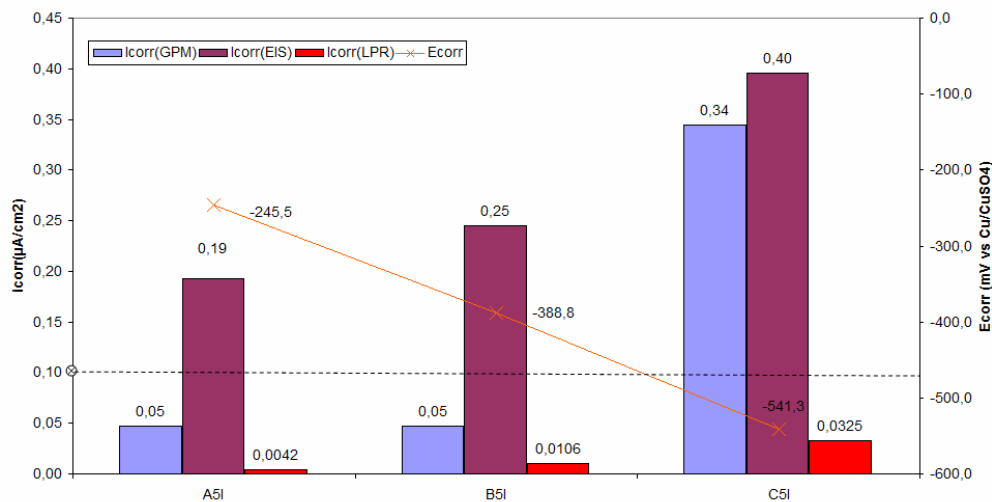
*Se destaca la presencia de bajos valores de densidad de corrosión para los especímenes testigo. Fuente: autor proyecto.

En la figura 26 se aprecia una correspondencia entre el aumento en la velocidad de corrosión conforme aumenta la relación a/c al pasar de 0.4 hasta 0.6 y conforme se aleja el potencial desde valores más catódicos desde -245 hasta -541.3 Vs. Cu/CuSO₄, lo que permite afirmar un completo acuerdo entre la termodinámica y la cinética para esta familia tipo I en estudio, a excepción de la similitud numérica entre GPM y LPR, reduciendo a ésta última en un orden de magnitud.

En general, las medidas registradas por LPR están en un orden de magnitud inferiores a las correspondientes obtenidas por GPM y EIS. Sin embargo, ahora cualitativamente hablando, las familias tipo A5I y B5I se diferenciaron con respecto a si la medida se realiza por EIS o por GPM. En ambos casos la

diferencia radica en pasar del estado de corrosión despreciable (según el criterio de Andrade-Alonso⁴) registrado por GPM al estado de corrosión baja registrado por EIS. En términos de monitoreo de campo, esta diferencia en criterio no sería significativa en cuanto a la toma de decisiones al momento de clasificar una estructura ya que en ambos casos se hace alusión al excelente estado del acero, pero puede poner de manifiesto el efecto del aditivo o de la sola relación a/c al momento de tomar lecturas con la técnica de GPM, comparada con EIS cuando la matriz cementicia no está en un estado de deterioro más avanzado como si ocurre en la relación a/c = 0.6. Aquí, en la familia 5I hay similitud en los valores registrados por ambas técnicas (Figura 26).

Figura 26. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 5I

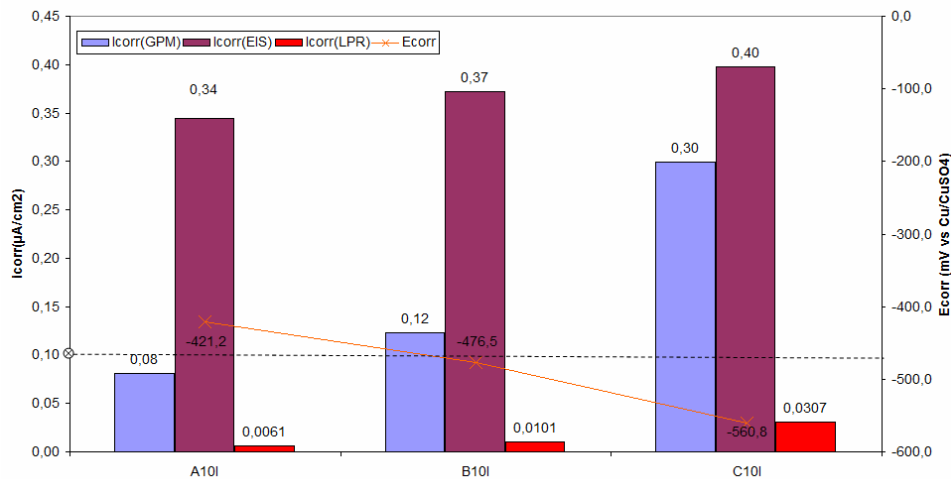


Fuente: autor proyecto.

En la figura 27 nuevamente se destaca el acuerdo entre termodinámica y cinética de corrosión, así como un relativo acuerdo entre GPM y EIS, estando LPR alrededor de un orden de magnitud por debajo con respecto a las anteriores técnicas electroquímicas cuantitativas. Es de notar que, si bien existe cierta discrepancia entre GPM y EIS, ésta no es relevante en cuanto a la toma de decisiones sobre el estado activo o pasivo del acero, ya que las diferencias numéricas permanecen en el rango de corrosión “tipo baja” utilizando el criterio de Andrade y Alonso⁴, presentando sus valores en el rango entre 0.1 – 0.5 μA/cm². Cabe resaltar de nuevo la tendencia en diferir la técnica de pulso con la de espectroscopía en las bajas relaciones a/c. En esta familia 10I que ya está demostrada como de menor calidad comparada con la tipo 5I, por medio de la

morfología de los espectros de impedancia y los datos numéricos del criterio de Simoes-Montemor⁴¹, se reduce la diferencia entre la relación $a/c = 0.4$ con la 0.5, presentándose sólo la diferencia cualitativa de criterio en la primer relación, lo que conduce de nuevo a pensar en la interferencia de la calidad del concreto entre GPM y EIS en cuanto al registro del valor de densidad de corrosión.

Figura 27. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 10I



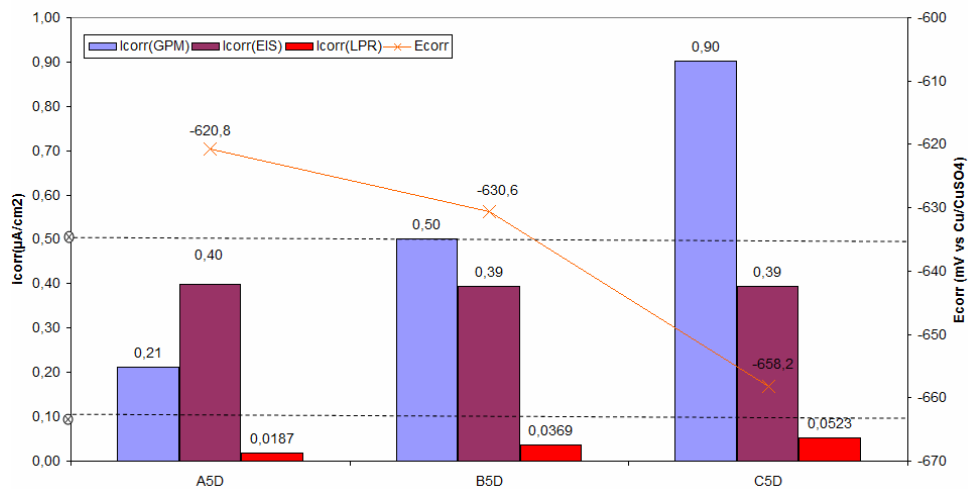
Fuente: autor proyecto.

Por otra parte, en la figura 28 se observa por primera vez un cambio en la tendencia con respecto de los comportamientos anteriores; en este caso, las mayores densidades de corrosión son registradas por la técnica de GPM cuando se compara con la técnica de EIS. Lo anterior se podría interpretar como una menor distorsión de los efectos del seno del material en la cuantificación de los procesos de electrodo, o por el contrario, un mayor deterioro en el electrodo metálico, producto de los cloruros y la microsílíce en este tipo de probetas y en cualquiera de estos casos se confirma el posible efecto de distorsión del bulk en las medidas realizadas con pulso, sobretodo si se destaca que en la relación tipo A5D aún la lectura de pulso permanece por debajo de la lectura de EIS, posiblemente debido a la mejor calidad del concreto en esta relación a/c de 0.4 respecto de las relaciones $a/c = 0.5$ y 0.6.

En esta misma tendencia, se destaca de nuevo correspondencia entre la termodinámica y la cinética de corrosión, ya que al observar la figura 28 se aprecia el aumento en la velocidad de corrosión conforme el potencial en circuito abierto tiende hacia valores más anódicos en dos de las tres técnicas

investigadas (GPM y LPR). Una observación detallada de la tendencia de similitud (sorteando el hecho del orden de magnitud en LPR) en los valores entre GPM y LPR, destaca la concordancia en la relación $a/c = 0.4$ (mejor calidad de concreto), pero más importante aún, se aprecia una tendencia de alejamiento en las relaciones $a/c = 0.5$ y 0.6 , presentándose una relación de 0.50 (GPM) – 0.369 (LPR) para la primera y 0.90 (GPM) – 0.523 (LPR) para la segunda, haciéndose así evidente el alejamiento a la tendencia registrada conforme disminuye la calidad de la matriz cementicia. Sin embargo, las diferencias encontradas en las altas relaciones a/c pueden estar más asociadas efectivamente a una protección del electrodo por buena calidad del concreto, antes que a interferencias en la técnica de pulso por efectos del seno del material.

Figura 28. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 5D*

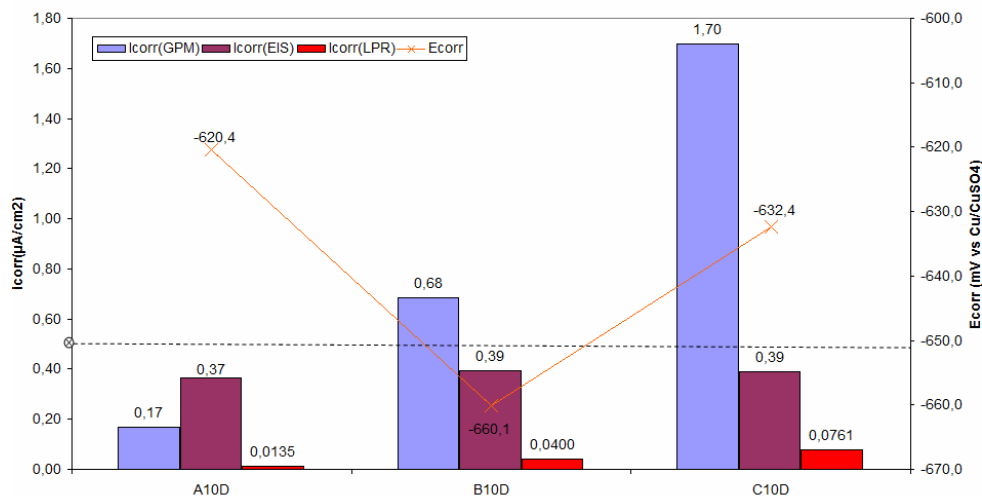


* A diferencia de los comportamientos anteriores, en este caso las mayores densidades de corrosión son registradas por la técnica de GPM comparada contra EIS
Fuente: autor proyecto.

Finalmente, en la figura 29 se conserva la tendencia en el registro de las mayores densidades de corrosión por la técnica de GPM cuando se compara con la técnica de EIS. Cabe destacar el valor extremo de $1.70 \mu A/cm^2$ registrado por la técnica GPM en la familia C10D y en este caso se evidencia el daño sufrido en el electrodo al tener la relación a/c más desfavorable ($a/c = 0.6$) y estar sometida al ataque de cloruros tanto en el proceso de fabricación (mezcla), como a temprana edad por difusión (24 h después de su fabricación). De igual

forma, cabe resaltar que el anterior valor por GPM coincidió con el valor más grande también registrado por la técnica LPR, que al mantener el acuerdo empírico encontrado para los especímenes de la presente investigación de un orden de magnitud por debajo, extrapolando se obtendría un valor de $0.76 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que cataloga a la familia C10D como en estado “moderado” de corrosión siguiendo el criterio de Andrade – Alonso⁴ al estar en el intervalo de $0.5 - 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para esta misma familia de probetas, ahora siguiendo lo obtenido por EIS, se registró un valor de densidad de corrosión de $0.39 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que conduce a clasificarlas en un estado de “corrosión baja”.

Figura 29. Densidades de corrosión y valores de potencial en circuito abierto para la familia de probetas 10D*



* Se destaca el valor extremo de $1.70 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ registrado por la técnica GPM en la familia C10D
Fuente: autor proyecto.

Con el seguimiento de las observaciones realizadas párrafos atrás, se comprueba la sensibilidad de la técnica de pulso ante las características del concreto si se sigue y se acepta en cierta medida la tendencia de un orden de magnitud y similitud numérica una vez aumentada la lectura de LPR o bien, disminuida en un orden de magnitud la lectura de pulso. En otras palabras, se hace una comparación en donde la familia tipo A10D prevalece la lectura de EIS sobre la de pulso, ya que ésta familia en particular es la de mejor calidad del concreto entre las tres de la figura 29, además de la similitud numérica en cuestión entre GPM y LPR que registra 0.17 (GPM) – 0.135 (LPR) casi de común acuerdo manteniendo presente el orden de magnitud en LPR. En las relaciones $a/c = 0.5$ y 0.6 la lectura de pulso prevalece sobre EIS y la similitud numérica, salvo el orden de magnitud atribuida a la caída óhmica en LPR, es de

0.68 (GPM) – 0.40 (LPR) para $a/c = 0.5$ lo que ya muestra un alejamiento numérico y cualitativo, al pasar de tipo corrosión baja por LPR al estado de corrosión moderada por GPM, según criterio de Andrade-Alonso⁴. Para finalizar, la relación $a/c = 0.6$ registra 1.70 (GPM) – 0.761 (LPR), nuevamente con diferencias numéricas y cualitativas significativas pasando del estado avanzado por LPR, al estado de peligro por GPM.

En investigaciones de este tipo que tienen como tema central la corrosión en los concretos, tan pronto se encuentra el valor ajustado de resistencia a la polarización del acero embebido en el concreto, se genera una discusión según reportes hallados en literatura concerniente a la propia implementación de las técnicas electroquímicas, especialmente con estimaciones de EIS y más aún cuando se encuentra la solución de poro y la matriz cementicia afectada por la presencia de material puzolánico o de patógenos en la mezcla de concreto⁴⁴. Sin embargo, en la presente investigación se encuentran simultáneamente los dos efectos aunados a fenómenos difusivos prematuros, que si bien complican la obtención de resultados, se acercan más a las condiciones encontradas en campo en las construcciones civiles sobre todo en los ambientes marinos.

No obstante, los datos obtenidos en este estudio reportan valores que están de acuerdo con investigaciones similares ya que por ejemplo, en los reportes de Sagües et al.⁴⁵, pese a ligeros cambios en el tipo de electrodo de trabajo y en algunas condiciones técnicas (dispositivo experimental) para la toma de medidas, dicha similitud puede conducir a suponer que los valores obtenidos presentan la condición electroquímica real de los presentes sistemas bajo estudio. Más aún, fue posible observar que los datos obtenidos con EIS son en cierta forma consistentes con lo datos obtenidos por la técnica GPM (la cual es presentada en detalle más adelante) por un lado y por el otro, es bien conocido que tales medidas para concreto reforzado son comparativas, el eventual error atribuido a la naturaleza de los especímenes será motivo de investigación en el transcurso del trabajo y por lo tanto la información obtenida por EIS se considera útil y confiable.

En general, la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente de corrosión, y ésta es inversamente proporcional a R_p ; así, la condición de corrosión puede ser evaluada por uno de los parámetros de corrosión. En el presente estudio, la corriente de corrosión fue calculada con base en la resistencia a la polarización (R_p) obtenida por LPR, EIS y por GPM, y los valores están en concordancia excepto los de LPR que difieren en un orden de magnitud. Al hacer una revisión de la literatura se encuentra que también se registra órdenes de diferencia en la magnitud de la densidad de la corriente de corrosión de entre 1 y 2 entre LPR y GPM cuando hay presencia de cloruros en la mezcla⁴⁶. Para todos los casos la corriente de corrosión fue calculada usando

la fórmula de Stern-Geary (ec. 4) con los valores de la constante B tomados de las asunciones empíricas 0.026 V para acero activo y 0.052 V para acero pasivo⁴⁷.

3.1.4 Medidas de Pulso Galvanostático Corto (GPM). La corrosión del acero de refuerzo en el concreto tiene una gran importancia socio-económica en el mundo⁴⁸. Técnicamente hablando, la determinación de la velocidad de corrosión del acero en el concreto ha estado sujeta a grandes cambios y en este sentido, hay técnicas electroquímicas comunes como la polarización potenciodinámica, la extrapolación de Tafel, la resistencia a la polarización lineal y la EIS que han sido empleadas en el estudio de la corrosión de metales inmersos en electrolitos de baja resistividad, lo cual ha arrojado luces para su empleo en el área de los concretos⁴⁶. Sin embargo, la interpretación de dichas técnicas cuando se aplican al sistema acero-concreto es significativamente más compleja y está sujeta a debate continuo en la literatura especializada⁴⁹ lo cual provoca como resultado, una tendencia a presentar dificultades para un entendimiento detallado de la interfaz acero-concreto, de su comportamiento electroquímico y su caracterización.

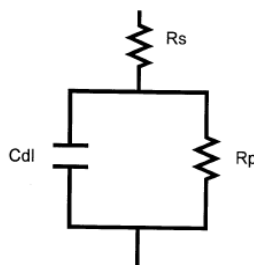
Las técnicas electroquímicas convencionales consideran el sistema acero-concreto como una entidad electroquímica única, v. gr. como una celda electroquímica ambientalmente expuesta en concreto sólido, lo cual no puede aplicarse indiscriminadamente para evaluar la velocidad de corrosión en concretos⁵⁰. Dada la tendencia de los sistemas acero/concreto a ser influenciados por gradientes de concentración, se ha sugerido recientemente⁴⁹ 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. El monitoreo de EIS en el acero de refuerzo requiere la colección de datos en un amplio rango, siendo en el tramo de baja frecuencia donde las medidas conducen a largos períodos de tiempo y, por ende, a significativas alteraciones en las condiciones de electrodo, estas situaciones hacen desfavorable el monitoreo *in situ* con la técnica EIS⁵¹.

Dado que las técnicas electroquímicas convencionales requieren que el sistema bajo estudio obtenga un estado estable en el cambio de potencial, o que sostenga una densidad de corriente, éstas no se pueden llevar a cabo en cortos períodos de monitoreo, especialmente en la técnica de EIS que, como ya se mencionó anteriormente, requiere de largos períodos de tiempo en la región de baja frecuencia^{49, 51}. Consecuentemente, se ha adoptado una metodología para una rápida determinación del estado electroquímico del sistema bajo

investigación, la cual es una técnica transiente que consiste en interpretar la respuesta de potencial del acero a la aplicación de un pulso de corriente que cumple ciertas características⁵². Es así como en el presente trabajo se muestra la aplicación de la técnica a situaciones de acero embebido en concreto convencional, concreto con aditivos y bajo diversas formas de contaminación del ión cloruro.

En esta metodología empleada en el presente proyecto de investigación, los análisis de transientes inducidos galvanostáticamente, necesitan el uso de un circuito equivalente que pueda modelar adecuadamente la respuesta transiente obtenida como resultado de perturbar el electrodo de trabajo⁵³. Dado que no siempre se alcanza una respuesta en estado estable del cambio de potencial durante el monitoreo debido a la rapidez del test en sí mismo, o de fenómenos en la superficie del acero de refuerzo por avanzado estado de corrosión, o por crecimiento de capas pasivas muy resistivas, entonces se lleva a cabo un ajuste de datos en orden a predecir la respuesta proyectada a grandes tiempos de polarización⁵³. De esta manera, en este trabajo se ajustaron datos de transientes de potencial obtenidos en el tiempo de dominio de un circuito eléctrico desarrollado usando el programa matemático-computacional MATLAB[®] que se compone de elementos definidos en el tiempo de dominio y de igual manera se llevó a cabo el análisis de datos de respuesta de los transientes de potencial obtenidos por medio del empleo del circuito presentado en la figura 30.

Figura 30. Circuito equivalente tipo Randles empleado para modelar la respuesta del sistema electroquímico acero/concreto ante la excitación con pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad sostenido durante 10 s



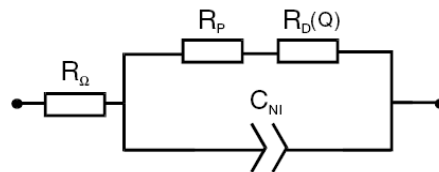
Fuente: Millard et al. Op. cit. pp. 410.

Aquí, R_s simboliza la resistencia eléctrica del electrolito que para el caso en cuestión, es el concreto; el símbolo R_p representa la resistencia a la polarización del metal, en este caso, la varilla de acero de refuerzo y C_{dl} simboliza la doble capa compacta en los límites de las fases¹³. Este sencillo circuito se utilizó en la interpretación de la mayoría de los transientes obtenidos

en este trabajo de investigación y los resultados obtenidos se consideran satisfactorios en cuanto a la concordancia encontrada con otras técnicas completamente independientes como son la resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica, e incluso la técnica termodinámica de medidas de potencial de media celda.

Si se compara el anterior circuito utilizado (figura 30) con otros más complejos y elaborados como el mostrado en la figura 31, se observa que hay ciertas diferencias en cuanto a la estructura del mismo, como la complicada resistencia difusiva señalada como $R_D(Q)$, el cual es un elemento empleado para simular fenómenos de transporte de masa que no se empleó en la presente investigación. La ausencia de este elemento se explica gracias a otros trabajos de investigación de análisis de transientes en los cuales se ha mostrado, que cuando el pulso de corriente aplicada sea bastante pequeño (p. e. $< 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) la perturbación en el electrodo es minimizada, y resistencias significativas debidas a la difusión pueden ser evitadas y entonces estas pruebas rápidas pueden eliminar la necesidad del empleo del elemento $R_D(Q)$ en el análisis del circuito y de este modo no sólo se obtiene sencillez matemática, sino precisión en la estimación de la velocidad de corrosión ya que la técnica en principio no debe solicitar al sistema electroquímico a transporte de masa⁵⁴.

Figura 31. Circuito usado para interpretar la respuesta de un pulso en un concreto reforzado



R_p : resistencia a la polarización, R_\bullet : resistencia del concreto y del electrolito, C_{NI} : capacitancia no ideal y $R_D(Q)$: resistencia difusiva

Fuente: BIRBILIS N, NAIRN K. M, FORSYTH M. et al. Op. cit. pp. 4332.

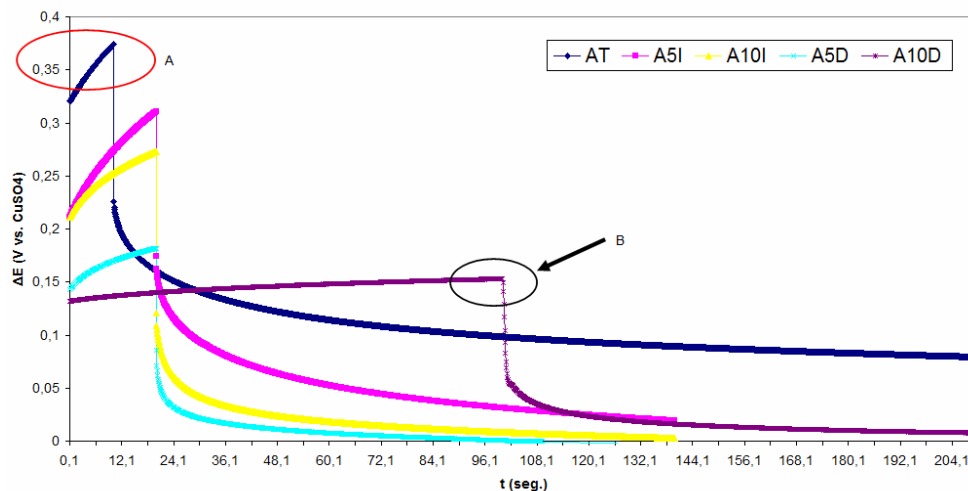
En el presente trabajo de investigación los prismas de concreto para el laboratorio fueron realizados como se describió en la sección 2.2.2 y se diseñaron de modo tal que se estimularan diferentes grados de corrosión en cada familia de probetas experimentales. En todos los casos se empleó un dispositivo de tres electrodos usando un electrodo de referencia de cobre-sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) al cual fueron referenciados todos los potenciales y de contra electrodo se usó acero SS - A36.

Se pasó corriente desde el contra electrodo hasta el electrodo de trabajo (acero de refuerzo) de modo que éste fue polarizado hacia potenciales más negativos y una fuente de corriente variable conectada en serie con un interruptor de señal fue usada para producir el pulso galvanostático. El potencial de repuesta del acero fue monitoreado por medio del electrodo de referencia, y se registraron los valores digitalmente cada 0.5 s, las curvas, como ya se mencionó anteriormente, fueron ajustadas utilizando un programa comercial desarrollado con el software MATLAB[®].

3.2 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS POR EL MÉTODO DE PULSO

3.2.1 Respuesta Gráfica de Pulso Galvanostático Corto. Las figuras 32 a 34 representan los transientes típicos de la respuesta del potencial del acero en concreto a un pulso galvanostático, para las diferentes relaciones a/c y condiciones de exposición al patógeno. Se ha de tener en cuenta que las siguientes figuras fueron obtenidas por el software EXCEL[®] y no con el software MATLAB[®], por el hecho que solamente se interesa mostrar la morfología de la gráfica obtenida y no la obtención de ningún parámetro electroquímico de los datos de pulso.

Figura 32. Respuesta a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s en especímenes tipo A en estado activo y pasivo



Fuente: autor proyecto.

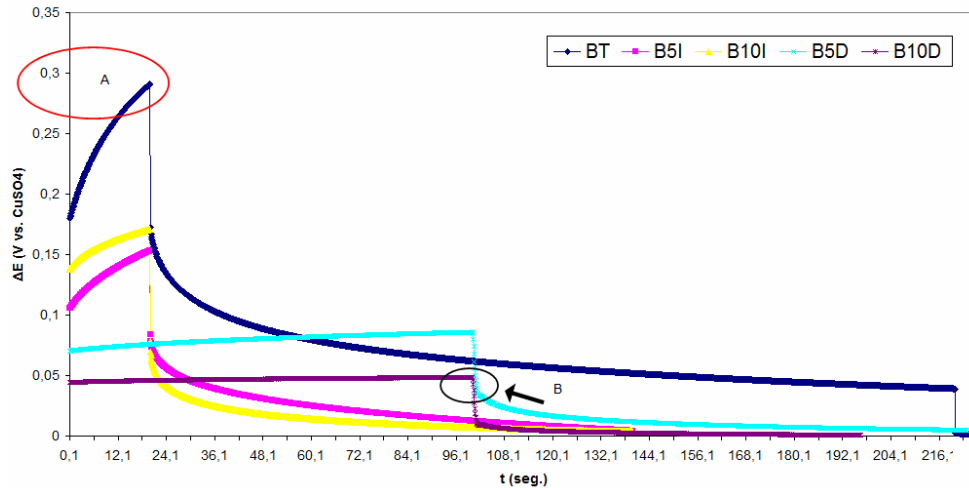
Se puede ver que la forma del componente transiente del espécimen pasivo (Figura 32, círculo A) es marcadamente diferente a las familias de los especímenes activos, lo cual es detectable por, 1) el tiempo de relajación de respuesta del pulso (eje abcisas) y 2) por el grado de polarización alcanzado (eje ordenadas). La escala de tiempo para el potencial de descarga del bloque pasivo (denominado AT) es significativamente más grande que las de los bloques activos, tanto es así que no alcanzó estado estable en el tiempo de monitoreo y cuando los demás especímenes habían alcanzado la relajación y se habían arrollado sobre el eje de las abcisas, la familia AT estaba en un grado de polarización de alrededor de 100 mV de alcanzarlo. Cabe destacar el excelente comportamiento alcanzado por las familias activas 5I y 10I tanto en grado de polarización como en tiempo de relajación (Figura 32), comparado con la familia activa tipo D.

Finalmente, en el círculo B de la figura 32, se marca el bajo valor de polarización alcanzado por la familia 10D, el cual es muy similar al de la familia 5D, valor que tan solo alcanzó alrededor de 150 mV comparado con valores de 280 mV y 380 mV para las familias tipo I y la testigo, respectivamente. El comportamiento registrado por el método de pulso galvanostático en esta familia tipo A está en perfecta concordancia con lo esperado, lo que demuestra la efectividad de la técnica para diferenciar entre estados pasivos y activos en el hormigón armado, tal como lo habían señalado diversos investigadores en el área de los concretos^{49,50,52,53}, sin embargo en el presente caso lo hace en presencia de aditivo puzolánico en la matriz cementicia.

En la figura 33 se puede observar la similitud en el comportamiento alcanzado por los electrodos de acero ante la excitación galvánica. Sin embargo, ahora todo se desarrolla en una escala inferior tanto en grado de polarización alcanzado como en tiempo de relajación del transiente. La familia testigo en círculo A (ahora denominada BT), alcanzó un grado de polarización de 300 mV registrando una pérdida de 50 mV, comparada con la homónima tipo A; las familias tipo I en esta ocasión alcanzaron un bajo grado de polarización de tan sólo 150 mV comparada con los 280 mV alcanzados en el caso A; el valor más crítico se registra de nuevo en la familia tipo D, siendo a su vez los especímenes tipo 10D los que alcanzaron más bajo grado de polarización llegando tan solo a 50 mV, comparado con 150 mV alcanzados en la condición a/c = 0.4 (círculo B en la figura 33). Esto último era esperado, dado que ya había sido previsto por la metodología de prueba alterna descrita en la literatura con el alto grado de desviación alcanzado del comportamiento lineal entre el módulo de impedancia en baja frecuencia por EIS y el potencial de corrosión por OCP²⁶, confirmándose una vez más la efectividad de la técnica de pulso en las predicciones sobre los estados del electrodo tipo D, en este caso por dos

técnicas electroquímicas completamente independientes como son espectroscopía de impedancia electroquímica y potencial en circuito abierto.

Figura 33. Respuesta a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s en especímenes tipo B en estado activo y pasivo

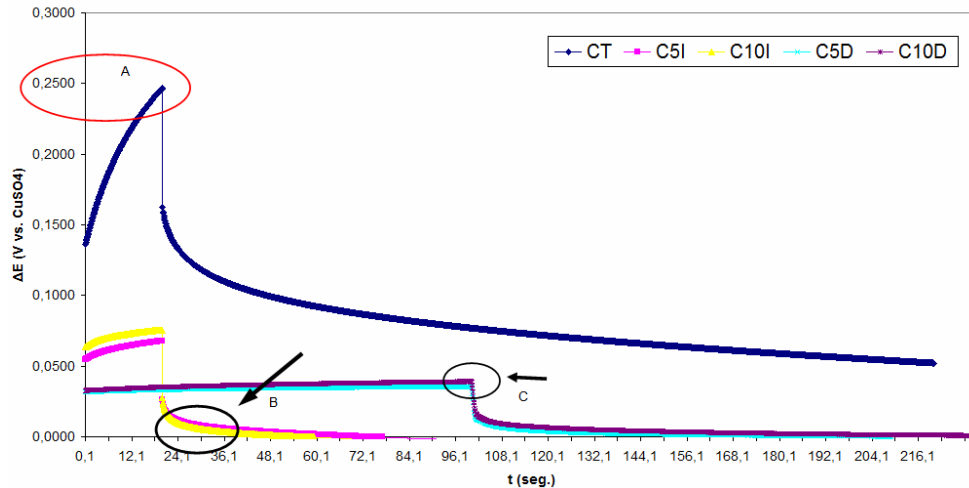


Fuente: autor proyecto.

Los anteriores valores reflejan las pérdidas de resistencia a la polarización soportadas por los aceros de refuerzo al sufrir detrimento de propiedades en el material protector como lo es el concreto para el acero. En la figura 33 se puede observar como decaen las propiedades de durabilidad ante la corrosión, con un paso de la relación a/c desde 0.4 hacia 0.5, donde al final del período de monitoreo, la probeta testigo BT alcanzó una grado de polarización de 50 mV comparado con los 100 mV obtenidos en la condición tipo A para este mismo tiempo de dominio (ver figura 33).

El caso más crítico registrado por pulso galvanostático es, como era de esperarse, el momento en que la relación a/c fue de 0.6. Esta condición representa la peor situación de durabilidad alcanzada por las probetas de la presente investigación, y la técnica de pulso se ajusta perfectamente a los resultados de antemano esperados en cuanto al comportamiento ante la corrosión del acero de refuerzo usado como electrodo de trabajo, reflejando el avanzado estado de deterioro de estos especímenes comparado con los tipo B y sobre todo con los tipo A.

Figura 34. Respuesta a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s en especímenes tipo C en estado activo y pasivo



Fuente: autor proyecto.

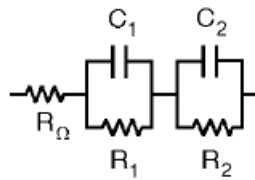
En el círculo A de la figura 34, se señala el valor de polarización alcanzado por la probeta testigo (denominada en este caso CT), la cual presentó un valor de tan sólo 250 mV , lo que la ubica entre 50 y 100 mV por debajo de la condición B y A, respectivamente. La familia tipo I (círculo B) ahora alcanza valores alrededor de 75 mV , situándola a 75 y 205 mV por debajo de las probetas tipo B y tipo A, respectivamente. Así mismo, las probetas tipo D (círculo C) que son las más desfavorables de esta investigación, alcanzaron valores tan bajos como 40 mV de polarización, lo que las ubica entre 40 y 110 mV por debajo de los valores alcanzados en sus homónimas tipo B y tipo A, respectivamente.

El análisis morfológico de las gráficas solamente permite obtener ciertas conclusiones como las antes expuestas sobre el método de pulso galvanostático en cuanto a grado de polarización alcanzado y tiempo de relajación, siendo un método de fácil lectura para determinar de manera preliminar y cualitativa el estado del electrodo por el método de pulso galvanostático. Con todo esto, el parámetro morfológico no es fácil ni adecuado para cuantificar en forma exacta el estado de deterioro en pulso para la toma de decisiones y se requiere de ajustes de circuitos equivalentes para evitar errores de interpretación. Lo positivo de este análisis preliminar es que nos permite dejar ver la factibilidad del método y el ajuste conforme a lo esperado en las probetas de esta investigación, resultado éste que permite seguir en el análisis numérico más complejo sobre la extracción de los parámetros de corrosión que rigen el fenómeno en cada tipo de probetas ante el 5 y 10% de microsílce, con tres

relaciones a/c y ante tres tipos diferentes de contaminación con el anión cloruro, quién es el patógeno de estudio.

3.2.2 Circuito Equivalente en Pulso Galvanostático. El análisis gráfico del transiente de respuesta sólo brinda información relativa a la sobrepolarización alcanzada por el sistema electroquímico ante la excitación con pulso galvanostático y del tiempo de relajación de la respuesta⁵⁵, por esto se requiere del ajuste de los datos a un circuito eléctrico equivalente para extraer los parámetros que rigen a la interfaz acero/concreto en cada familia particular en esta investigación. En las tablas 21-25 están registrados los datos obtenidos en cada una de las probetas de la investigación y cabe destacar que las siguientes familias de probetas se ajustaron a un circuito de primer orden (Figura 30): AT, BT, CT, A5I, B5I y C5I, mientras que las familias restantes se ajustaron a un modelo de II orden (A10I, B10I, C10I, A5D, B5D, C5D, A10D, B10D y C10D en la figura 35). Para los sistemas de orden II sólo se registran en las tablas los valores de los parámetros relativos a la doble capa eléctrica. Este tipo de modelo fue empleado por Law et al.⁵⁶ arrojando excelentes resultados en datos de pulso que no presentaron ajuste a elementos de I orden en un rango de tolerancia del 5%.

Figura 35. Circuito equivalente en serie tipo Randles de orden II empleado para modelar la respuesta del sistema electroquímico acero/concreto ante la excitación con pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad, sostenido durante 10 s



Fuente: LAW D, MILLARD S. G, BUNGEY J. H, CAIRNS J. Op. cit. pp. 50.

Es interesante notar que los especímenes con mejor comportamiento electroquímico registrado por las técnicas electroquímicas OPC, LPR y EIS (Figuras 25 y 26), se ajustaron a un modelo lineal como respuesta a la señal aplicada. No obstante, para una completa concordancia desde el punto de vista numérico, se esperaba la presencia de la familia A10I, B10I y C10I haciendo parte de esta serie de ajuste a un modelo lineal, pero la evidencia encontrada muestra lo contrario. En la figura 36 se muestra un prototipo de ajuste obtenido por las probetas que no respondieron satisfactoriamente a un modelo lineal y en

la figura 37 se muestra un esquema de la respuesta luego de un ajuste de II orden.

El procedimiento realizado en todos los test fue vigilado con respecto al cambio de potencial, para garantizar que estaban en la región lineal de Tafel; para esto, se chequeó constantemente que la perturbación generada oscilara entre 20 y 30 mV desde el potencial de equilibrio, repitiéndose el proceso luego de algunas horas en aquellos especímenes que no cumplieron este rango de polarización. Pese a este meticuloso procedimiento, los especímenes pasivos, dado su mejor comportamiento electroquímico, sufrieron polarizaciones que estaban fuera de los límites de la región lineal y aunque este comportamiento ya ha sido previamente reportado por la literatura internacional^{57,58}, en esta investigación se toma como un reitero de la validez del procedimiento de la técnica de pulso en acero pasivo (ver figuras 32-34).

Tabla 20. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas testigo

Probetas pasivas	Rc (Ohmio.cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Cdl μ F/cm2	Cappa (seg)	Icorr (μ A/cm2)
A1T	1473600	1703900	18,7	31,86	0,0305
A2T	1349600	1613800	23,7	38,25	0,0322
A3T	2107000	1588500	25,9	41,14	0,0327
A4T	1394200	1532900	19,9	30,50	0,0339
B1T	1041700	1163300	31,4	36,53	0,0447
B2T	1064100	1175000	29,7	34,90	0,0443
B3T	1441400	1247200	26,6	33,18	0,0417
B4T	1808200	1392200	23,7	33,00	0,0374
C1T	1188100	1672500	27,4	45,83	0,0311
C2T	888010,4	1028400	39,3	40,42	0,0506
C3T	782508,6	1239400	30,5	37,80	0,0420
C4T	1061100	1133100	34,3	38,87	0,0459

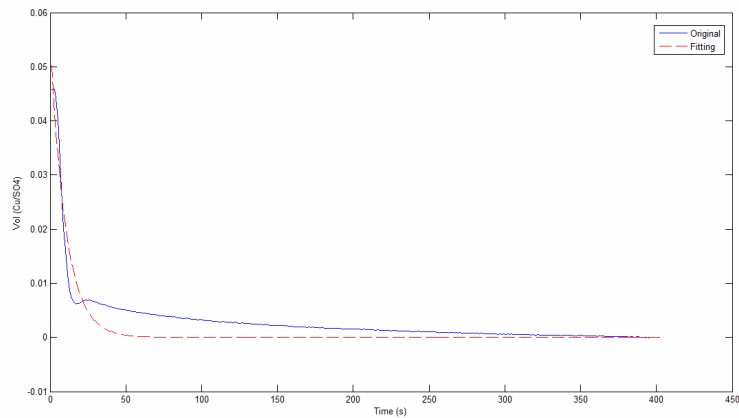
Fuente: autor proyecto.

Tabla 21. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas indirectas con 5% de adición de microsílíce

Probetas activas	Rc (Ohmio.cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Cdl $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Cappa (seg)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A15I	1866100	1042800	30,5	31,81	0,0499
A25I	2154200	1118500	30	33,56	0,0465
A35I	1987500	1215800	29,2	35,50	0,0428
A45I	1934800	1032400	30,3	31,28	0,0504
B15I	835525,2	344105,9	109,1	37,54	0,1511
B25I	993804,5	392350,4	93,8	36,80	0,1325
B35I	1136600	537936	72,4	38,95	0,0967
B45I	1059300	714774,7	51,1	36,52	0,0728
C15I	676024,2	151164,2	271	40,97	0,3440
C25I	672279,5	129284,5	253,4	32,76	0,4022
C35I	655232,1	168584,6	227	38,27	0,3085
C45I	774020,8	161324,6	211	34,04	0,3223

Fuente: autor proyecto.

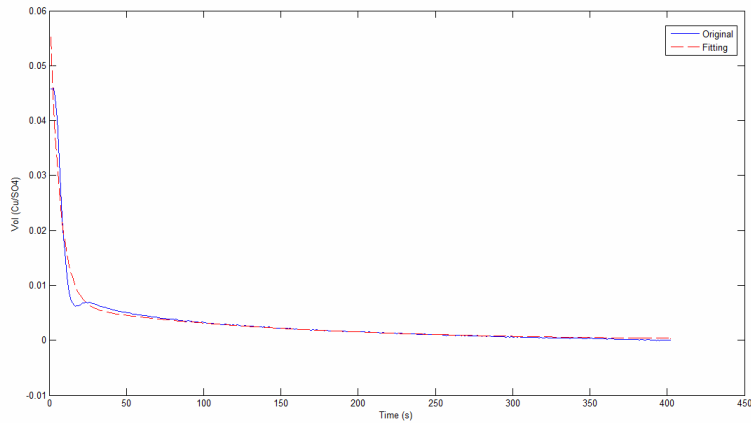
Figura 36. Representación gráfica de un ajuste de orden I por circuito equivalente a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración*



* Se destaca la ausencia de bondad en el ajuste

Fuente: autor proyecto.

Figura 37. Representación gráfica de un ajuste de orden II por circuito equivalente a un pulso galvanostático de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración*



* Se destaca la bondad del ajuste obtenido

Fuente: autor proyecto.

Tabla 22. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas indirectas con 10% de adición de microsílíce

Probetas activas	Rc (Ohmio.cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Cdl $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Cappa (seg)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A110I	2340000	697940,2	36,5	25,47	0,0745
A210I	2324100	1332800	25	33,32	0,0390
A310I	2427200	461601,9	70,7	32,64	0,1127
A410I	2773400	535687,6	53,7	28,77	0,0971
B110I	1514300	367055,6	74,1	27,20	0,1417
B210I	1841500	509268,6	49,5	25,21	0,1021
B310I	1755500	488895,3	59,8	29,24	0,1064
B410I	1502700	370886,1	88,4	32,79	0,1402
C110I	836976,7	219221,6	136,8	29,99	0,2372
C210I	781108,6	138239,4	248,1	34,30	0,3762
C310I	1086000	222032,1	125,2	27,80	0,2342
C410I	653167,9	148396,1	192	28,49	0,3504

Fuente: autor proyecto.

Tabla 23. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas directas con 5% de adición de microsílíce

Probetas activas	Rc (Ohmio.cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Cdl $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Cappa (seg)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A15D	1311600	328740	80,6	26,50	0,1582
A25D	1644200	440129,5	67,1	29,53	0,1181
A35D	1120800	247326,9	24,7	6,11	0,2102
A45D	689336,4	144502	30,1	4,35	0,3599
B15D	658226,8	174815,2	47,9	8,37	0,2975
B25D	437881	77570,7	53	4,11	0,6704
B35D	644355,3	168117,1	8,8	1,48	0,3093
B45D	329394,5	71387,5	44,2	3,16	0,7284
C15D	332298,4	41607,6	163,1	6,79	1,2498
C25D	323211,3	47217	51,1	2,41	1,1013
C35D	440129,5	91623,4	56,2	5,15	0,5675
C45D	376049,3	75322,3	34,2	2,58	0,6904

Fuente: autor proyecto.

Tabla 24. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de pulso galvanostático en las probetas directas con 10% de adición de microsílíce

Probetas activas	Rc (Ohmio.cm2)	Rp (Ohmio.cm2)	Cdl $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	Cappa (seg)	Icorr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
A110D	1720000	292377,6	12,4	3,63	0,1779
A210D	1304100	263084,8	30,7	8,08	0,1977
A310D	1257100	311319,6	25,8	8,03	0,1670
A410D	1197300	377173,5	20,9	7,88	0,1379
B110D	468928,7	46668	22	1,03	1,1143
B210D	364807,2	53962,2	46,1	2,49	0,9636
B310D	715561,7	193926,8	35,8	6,94	0,2681
B410D	487346,4	132657,2	55,3	7,34	0,3920
C110D	318241,8	71407,6	47,2	3,37	0,73
C210D	400894,7	83777,4	61,6	5,16	0,6207
C310D	183246,8	14614,8	134	1,96	3,5580
C410D	380653,1	27551	32,5	0,90	1,8874

Fuente: autor proyecto.

Los datos colectados se analizaron para obtener un circuito eléctrico equivalente usando el procedimiento Randles, en el tiempo de dominio de la respuesta dinámica en voltaje (V_t) a la perturbación aplicada. El procedimiento matemático siguió la siguiente relación (ec. 26):

$$V_t = IR_{\Omega} + IR_{ct} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{R_{ct}C_{dl}}\right) \right] \quad (26)$$

En este circuito, R_{Ω} representa la resistencia óhmica (en las tablas 20-24 se designa como R_C) del concreto entre la superficie de la probeta y la barra de acero; el término C_{dl} representa la capacitancia de la doble capa eléctrica en la superficie del electrodo de trabajo; y R_{ct} representa la resistencia a la transferencia de carga en la superficie de la barra de acero. Cabe destacar que en las tablas 20-24 éste último término se denota como R_p y se denomina resistencia a la polarización, lo cual, en el método de pulso galvanostático es aceptado ya que la técnica no solicita el transporte de masa del sistema electroquímico, lo que evita la presencia de gradientes de concentración o de difusión, quedando sólo el remanente de resistencia a la transferencia de carga.

Después de un determinado tiempo que depende para cada sistema, se logró alcanzar estado estable en los transientes de respuesta en todas las probetas en esta investigación, a pesar que se ha reportado que los pasivos requieren de excesivo tiempo y algunas veces se ha registrado en la literatura que nunca se alcanza⁵⁸. A la condición alcanzada en esta investigación se le conoce como V_{max} y se anota en la ecuación 27:

$$V_{max} = IR_{\Omega} + IR_{ct}; \quad \text{Conforme } t \rightarrow \infty \quad (27)$$

El conocimiento por medio de ajuste iterativo en circuito equivalente de R_{ct} y C_{dl} , permite encontrar las constantes de tiempo, denominadas del griego Kappa (\bullet), asociadas al proceso de corrosión en cada sistema electroquímico. El sistema global fue representado por medio de una serie de resistencias y capacitancias que se asumen, representan los diferentes procesos que ocurren en cada interfaz electroquímica en las diferentes familias de probetas de la presente investigación. En los sistemas de primer orden (AT, BT, CT, A5I, B5I y C5I) estos componentes estaban asociados sólo a fenómenos corrosivos, mientras que en los sistemas de orden II (A10I, B10I, C10I, A5D, B5D, C5D,

A10D, B10D y C10D) no hay garantía de lo mismo y se cree que los elementos de circuito equivalente adicionales representan fenómenos de las propiedades dieléctricas del ambiente, efectos de capas de productos de corrosión o efectos conexos con difusión sin que estén necesariamente relacionados con la actividad de la corrosión⁵⁸.

3.2.3 Investigación de las Propiedades Interfaciales. En la sección gráfica del pulso galvanostático se observaron diferentes morfologías, las cuales reflejan diferentes comportamientos electroquímicos de los electrodos investigados. Con el fin de validar esto y de proporcionar una justificación física para los resultados obtenidos, se investigaron los valores para la capacitancia y la resistencia a la transferencia de carga para todos los especímenes embebidos en concreto de diferentes relaciones a/c, variación en el porcentaje de aditivo y diferentes condiciones de exposición al patógeno por medio de ajustes con circuitos equivalentes desde datos de pulso galvanostático.

Los resultados de densidad de corriente de corrosión obtenidos por medio de pulso galvanostático fueron comparados con las densidades de corrosión encontradas con la aplicación de otras dos técnicas electroquímicas cuantitativas (resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia) y una técnica electroquímica cualitativa (potenciales de media celda). Como ya remencionó, los resultados aquí encontrados provienen del empleo de acero estructural 1020 sin previo tratamiento superficial y con un área neta de 9.42 cm² de exposición, embebidos en cilindros de concreto de diferentes condiciones de fabricación y exposición al patógeno. Al parecer los valores de capacitancia interfacial obtenidos, son insensibles a la presencia de aditivo en el caso activo, por lo que se obtuvo un patrón de comportamiento contrario al presentado por la resistencia a la polarización. No obstante, la resistencia del concreto se comportó conforme a lo esperado y a diferencia de los anteriores parámetros, el seno del material sí fue sensible al aumento en el porcentaje de aditivo en la matriz cementicia.

3.2.3.1 Capacitancia de la Doble Capa por GPM⁵⁹. En términos generales, la capacitancia de la doble capa puede ser considerada como un fenómeno que representa la separación de carga de la interfaz acero-electrolito del concreto. En el caso estudiado aquí y también en representación de otros casos prácticos severos, la capacitancia de la doble capa incrementa en un electrodo con corriente faradaica (corrosión). Como una aproximación, se puede considerar a la capacitancia de la doble capa que está siendo estudiada en este caso como una de tipo Helmholtz conforme se describe en la literatura electroquímica

internacional³², entonces se puede desarrollar un modelo que represente su origen.

El modelo de Helmholtz consiste de varias capas, la primera de las cuales se forma en el plano interno de Helmholtz. Esta capa esta compuesta principalmente de dipolos de agua y se extiende hasta el plano externo de Helmholtz el cual incorpora cationes solvatados; mas allá del plano externo de Helmholtz, existe lo que se conoce como la zona “difusa” de la doble capa y en este sitio se considera que el potencial tiende a cero³². Aunque el modelo de Helmholtz es una sobresimplificación de la interfaz polarizable, se acepta normalmente que el valor de la capacitancia de la doble capa es función de la diferencia de potencial químico a través de los planos de Helmholtz³². Al aceptar la analogía en el sistema de corrosión del acero en el concreto, la diferencia total de potencial a través del plano de Helmholtz, se cree que aumenta conforme avanza el proceso de corrosión, ya que se espera un incremento en la diferencia del potencial químico en la interfaz acero-concreto, y como consecuencia es también natural suponer un incremento de la capacitancia de la doble capa eléctrica. En este sentido, la figura 38 muestra los resultados obtenidos por medio de la técnica de espectroscopía de impedancia en los lazos de impedancia desde gráficas Nyquist y, por otro lado, la figura 39 ilustra en forma gráfica los resultados reportados en las anteriores tablas (tablas 20-24) para los especímenes investigados por medio de la técnica de pulso galvanostático.

Siguiendo la electroquímica clásica, se espera mayor capacitancia a mayor grado de deterioro del electrodo de trabajo^{32,49,50}. Una observación detallada de los resultados encontrados por el método de pulso en la figura 39, revelan que al disminuir la relación a/c también disminuye la capacitancia interfacial, esto se cumple en todos los especímenes excepto en los testigos donde la capacitancia es aproximadamente constante (resultado coherente) y en la familia tipo 5D donde hay una ligera discordancia en las relaciones a/c de 0.4 y 0.5, siendo la relación a/c de 0.4 la más capacitiva. Sin embargo, no se esperaba que las familias tipo D presentaran valores más bajos de capacitancia que los especímenes tipo I (ver círculo en figura 39), dado el mayor grado de deterioro del acero de refuerzo en las probetas que fueron contaminadas en forma directa (tipo D).

Los resultados obtenidos por EIS mantienen la tendencia de lo hallado desde pulso, aunque los valores para los especímenes tipo D, en este caso se encuentran casi a la par con los de tipo I, sobre todo en las dañinas relaciones a/c = 0.6 (Figura 38). Lo anterior es completamente coherente con los registros de densidad de corriente por EIS en la figura 65 donde se pueden observar los más altos valores de densidad de corriente de corrosión, los cuales

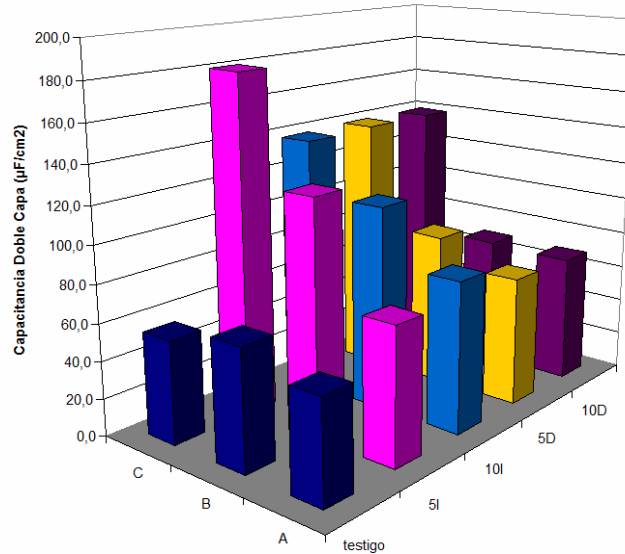
corresponden a la relación $a/c = 0.6$ y se aprecia que todos están por el mismo valor de $0.38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aproximadamente.

Una posible explicación de dicho comportamiento puede ser que dada la presencia de aditivo en la familia tipo I al 5% y 10% y la temprana de exposición de los especímenes a la acción de difusión del ión cloruro a tan solo 24 h de fabricados, se pudo propiciar la caída local del pH en las inmediaciones de la interfaz acero/concreto por la alta presencia de iones cloruro libres en la pasta de cemento que no entraron en reacción inmediata con los procesos de hidratación de los geles, situación que pudo haber sido diferente de la presentada en los especímenes tipo D, ya que el cloruro presente al momento de las primeras reacciones de hidratación (tiempo cero) tienden a ser mezclados químicamente en la formación de los primeros geles C-S-H y por tanto, empiezan a ser parte de la estructura molecular de estos últimos y no participan en la reacción de corrosión.

Otro punto de comparación se obtiene observando los resultados registrados por una técnica electroquímica independiente, entre las cuales la más idónea es EIS en alta, media y baja frecuencia; adicional a esto, es conveniente chequear el proceso desde la termodinámica de la interfaz electrificada. Estos análisis se realizarán posteriormente e inmediatamente en los siguientes párrafos se explicará un desarrollo alternativo para conocer el grado de correlación entre la resistencia a la polarización lineal y la capacitancia de la doble capa eléctrica, ambos valores encontrados por el ajuste de circuitos equivalentes a los datos de pulso galvanostático.

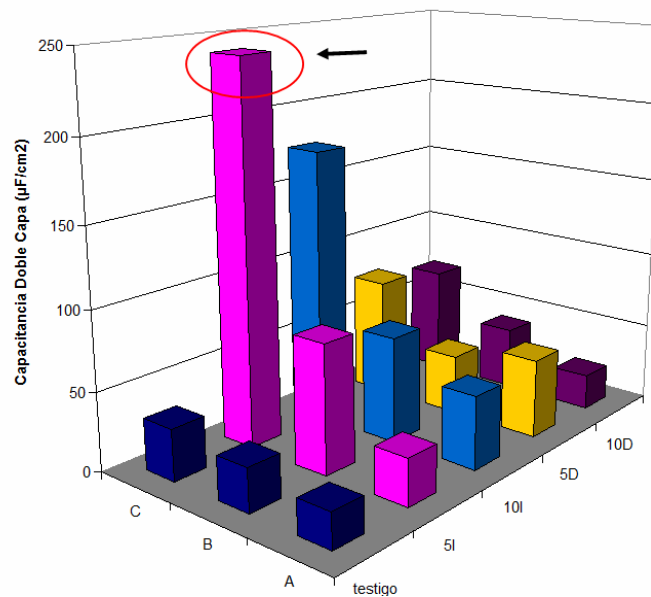
En el análisis estadístico realizado sobre la capacitancia de la doble capa eléctrica a los datos obtenidos por medio del ajuste a circuito equivalente desde la técnica de pulso galvanostático (tabla 25), se detecta al 95% de confianza, que el porcentaje de aditivo empleado en esta investigación no es un factor de variabilidad, situación contraria a lo presentado en los factores relación a/c y tipo de contaminación, así como el efecto de interacción de estos dos; dado el valor de P-value se hace evidente el impacto de estos factores en la presente investigación y se opaca la presencia de aditivo y es precisamente en este sentido donde se destaca la ausencia del efecto del porcentaje de aditivo incluso en las interacciones, ya que no se registraron a este grado de confianza.

Figura 38. Valores de capacitancia de la doble capa eléctrica por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica



Fuente: autor proyecto.

Figura 39. Valores de capacitancia de la doble capa eléctrica obtenidos por medio de ajuste de circuitos equivalentes a los datos de potencial ante excitación galvánica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración



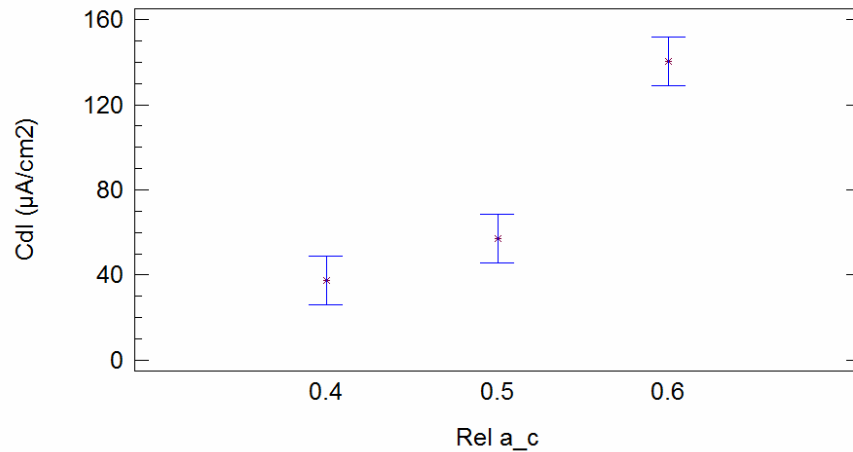
Fuente: autor proyecto.

Tabla 25. Análisis de Varianza (ANOVA) para la capacitancia de la doble capa eléctrica obtenida por Statgraphics Plus®

Fuente *	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
B: Relación a/c	95524,2	2	47762,1	47,23	0,0000
C: Contaminación	39865,0	1	39865,0	39,42	0,0000
INTERACCIONES					
BC	38749,0	2	19374,5	19,16	0,0000
RESIDUOS					
	47491,595	42	1130,75		
TOTAL (CORREGIDO)					
	221630,0	47			

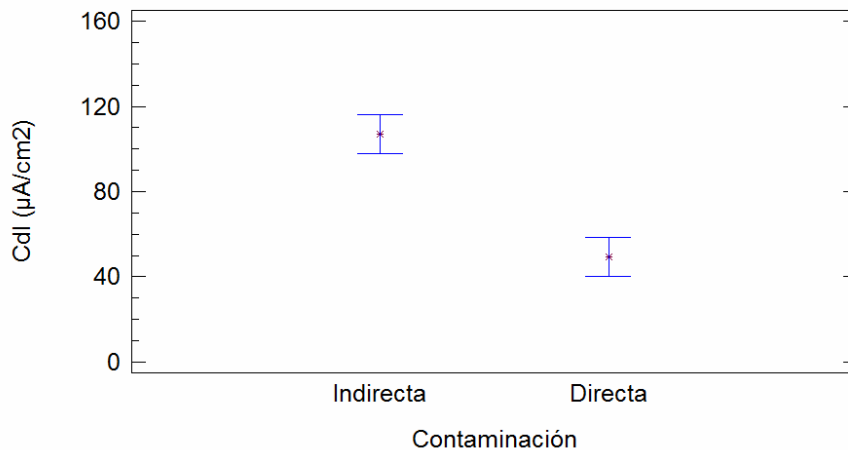
* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en la técnica de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Figura 40. Correspondencia entre medias del factor relación a/c y capacitancia interfacial con datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático



Fuente: autor proyecto.

Figura 41. Relación entre medias del tipo de contaminación y capacitancia interfacial con datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático



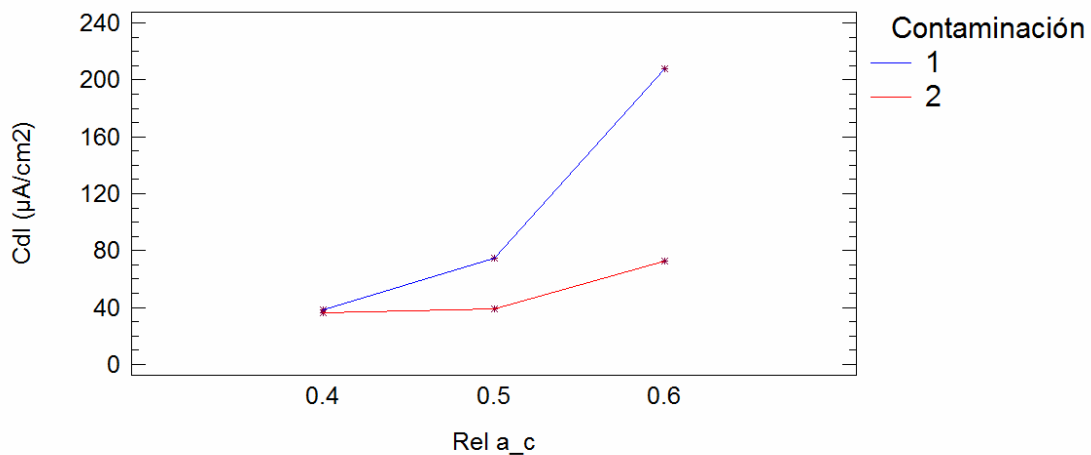
Fuente: autor proyecto.

Un resultado no esperado es el reportado por la figura 41 donde se registra una capacitancia promedio de alrededor de $106 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en los especímenes tipo indirecto, comparados con un valor de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la familia de especímenes tipo directo. Una posible explicación para este comportamiento puede ser la menor cantidad de especies electroquímicas activas en la familia tipo D debido que, en los procesos de hidratación del cemento, una mayor cantidad de cloruros fue atrapado en los procesos de formación de geles y, por ende, se redujo la diferencia en la cantidad de patógeno libre a uno y otro lado de los planos de Helmholtz, lo que hace reducir la diferencia de potencial químico registrado en la capacitancia. Sin embargo, se podría pensar en una contradicción dado los resultados encontrados en las densidades de corrosión, pero en este respecto se puede citar la literatura internacional donde se ha reportado que los procesos de electrodo en los concretos son más afectados por la resistencia a la polarización que por la capacitancia de la doble capa⁶⁰, situación que parece cumplirse aún en el caso de concreto con adiciones en la matriz cementicia como es el caso del presente estudio.

En la figura 42 se muestra el comportamiento de la capacitancia interfacial en interacción con la variación en la relación a/c, en la cual se puede observar la permanencia de un valor casi constante ($38 - 74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para la condición de concreto contaminado directamente (número 2) contra la pronunciada variación ($38 - 208 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) encontrada en la familia indirecta (número 1) en la relación a/c = 0.6. Es de notar cómo al aumentar el contenido de agua en las probetas de investigación tipo I, se aumentan del mismo modo las especies activas que

activan la diferencia de potencial químico en la interfaz produciendo un mayor detrimento en el acero de refuerzo. Esto se atribuye a la mayor cantidad de cloruros libres en esta interfaz comparado, con por ejemplo, con la relación $a/c = 0.4$ que muestra una similitud con el tipo de contaminación directo, ambos con $38 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de capacitancia interfacial.

Figura 42. Efecto de interacción entre la relación a/c y la doble capa eléctrica con datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático



Fuente: autor proyecto.

3.2.3.2 Resistencia a la Polarización por GPM. El registro de los valores de resistencia a la polarización de los especímenes investigados muestra claramente el estado pasivo de los aceros testigos con valores de hasta $1.6 \times 10^6 \cdot \text{cm}^2$ registrados para la relación $a/c = 0.4$ (Figura 43). Al igual que el comportamiento de la capacitancia de la doble capa, donde los valores de dicho parámetro aumentaron conforme aumentó la relación a/c , en este caso también se encuentra conforme a lo esperado, ya que la resistencia a la polarización aumentó conforme disminuyó la relación entre el agua y el cemento. En la figura 43 se pueden observar los mayores valores de R_p registrados los cuales se ubican en la familia testigo (círculo de la figura 43). Pero a diferencia del comportamiento registrado en la figura 39, en la figura 43 sí hay correspondencia entre los valores de resistencia a la polarización y la forma de contaminación de las probetas, esto es, los menores valores registrados de resistencia a la polarización se encontraron en los especímenes contaminados directamente (tipo D) como se muestra en la figura 43. Lo anterior indica el pobre estado electroquímico del acero como consecuencia de la ineficacia en la

protección dado el deterioro químico generalizado y, por ende, físico del recubrimiento en los concretos mezclados con cloruros.

Un resultado de suma importancia registrado por el método de pulso galvanostático (figura 43), son los mayores valores de resistencia a la polarización encontrados en los especímenes testigo ya que pudo haberse esperado en la familia tipo I o incluso tipo D dado la presencia de microsílíce, sobre todo en las probetas con el 10% de adición, en el sentido que a mayor aditivo, mayor barrera protectora ante el ingreso del patógeno, dando a su vez mayor grado de entramamiento alcanzado por el seno del material cementante. Pero en la figura 43 se muestra todo lo contrario ya que incluso la familia tipo 5I registró mayores valores de resistencia a la polarización que la familia tipo 10I, lo que puede inducir a pensar en un mayor detrimento de la pasta de cemento desde el punto de vista químico, en cuanto a las reacciones de hidratación en presencia de cloruro y de microsílíce simultáneamente en la interfaz acero/concreto, sin llegar a generalizar el comportamiento al seno del material (ver figura 18 en la sección de LPR).

En la tabla 26 se muestra el análisis estadístico realizado con los datos de ajuste interactivo a un circuito equivalente, en la técnica de pulso galvanostático. Al igual que el comportamiento encontrado con la capacitancia de la doble capa eléctrica, en la resistencia a la polarización también se descarta el efecto del porcentaje de aditivo en las probetas de la presente investigación y el único efecto de interacción activo encontrado es una combinación de los dos únicos efectos sencillos dominantes: relación a/c y tipo de contaminación.

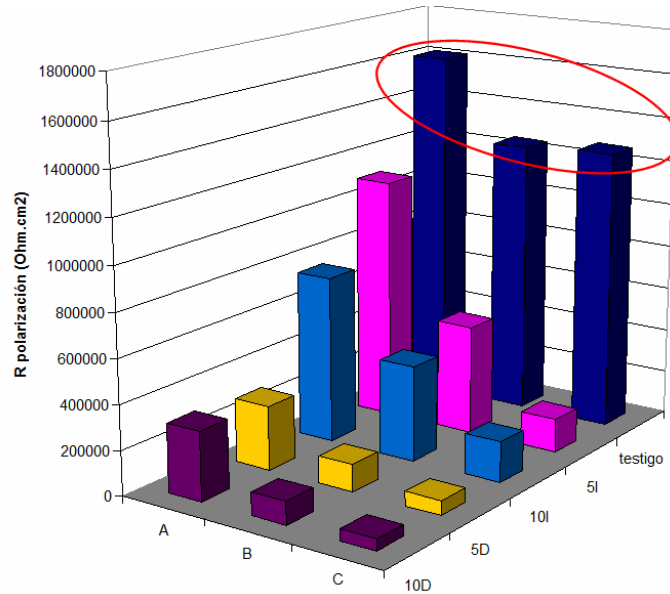
Tabla 26. Análisis de Varianza (ANOVA) para la resistencia a la polarización obtenida por Statgraphics Plus®

Fuente*	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
B: Relación a/c	2,08276E12	2	1,04138E12	54,85	0,0000
C: Contaminación	1,58565E12	1	1,58565E12	83,51	0,0000
INTERACCIONES					
BC	5,38593E11	2	2,69297E11	14,18	0,0000
RESIDUOS					
		9,3361E11	42	2.2228E10	
TOTAL (CORREGIDO)					
		5,14064E12	47		

* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático

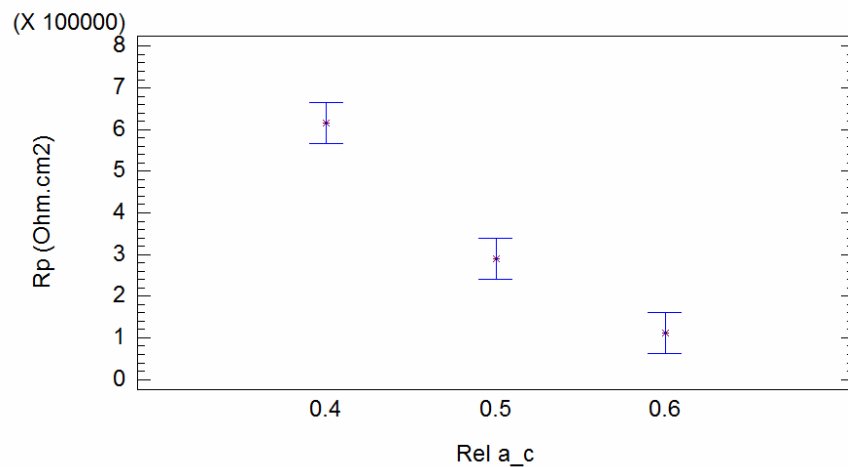
Fuente: autor proyecto.

Figura 43. Valores de resistencia a la polarización lineal obtenidos por medio de ajuste de circuitos equivalentes a los datos de potencial ante excitación galvánica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración



Fuente: autor proyecto.

Figura 44. Correspondencia entre medias del factor relación a/c y la resistencia a la polarización*



* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático

Fuente: autor proyecto.

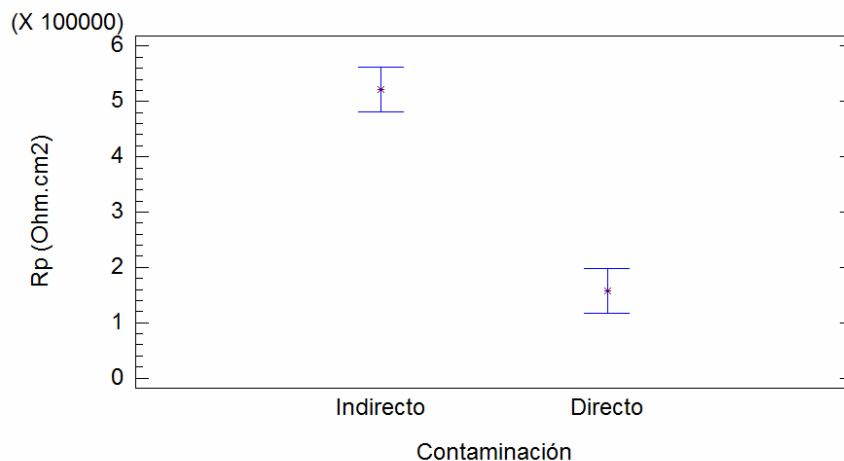
A diferencia del comportamiento registrado para el efecto de la capacitancia de la doble capa eléctrica (Figura 40) en donde sólo se observó diferencia significativa en la relación $a/c = 0.6$ con las relaciones de 0.4 y 0.5, en este caso de resistencia a la polarización (Figura 44), la diferencia estadística es total en las tres relaciones a/c bajo estudio, tal como lo ha sugerido en otros estudios Birbilis et al.⁵⁷, al argumentar que la resistencia a la polarización es un factor más determinante para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión que la capacitancia de la doble capa y esto se puede observar en la figura 44, ya que todas las relaciones a/c afectaron el valor de R_p en una razón alrededor de 3, es decir que para la relación $a/c = 0.4$ se encontró un valor de $R_p = 615.000 \cdot \text{cm}^2$; para una relación $a/c = 0.5$ se registro un valor $R_p = 290.000 \cdot \text{cm}^2$ y para la relación $a/c = 0.6$ el valor de R_p fue de $115.000 \cdot \text{cm}^2$. Las cifras anteriores indican el detrimento sufrido en el electrodo al aumentar la relación a/c dado el consecutivo aumento de oxígeno, agua y agente patógeno a medida que se aumenta la relación entre el agua y el cemento.

Por otra parte, la figura 45 revela un comportamiento esperado entre resistencia a la polarización y tipo de contaminación, comportamiento que es contrario a la relación encontrada entre capacitancia de la doble capa y tipo de contaminación (Figura 41). En la figura 45 se puede ver claramente el mejor comportamiento del electrodo para las familias tipo indirecto comparado con los especímenes tipo directo. Teniendo en cuenta que las mayores velocidades de corrosión se registraron en la familia directa, y observando las figuras 41 y 45, es fácil notar que si bien la primera registra menores valores de capacitancia en la familia directa, ésto se compensa con los mayores valores de resistencia a la polarización en la familia indirecta que fueron obtenidos en la figura 45, situación que conduce a fin de cuentas, a registrar mayores constantes de tiempo en esta última gama de probetas y, por ende, a menores velocidades de corrosión, encontrándose acuerdo con lo expuesto sobre el tema por Birbilis et al.⁵⁷, al definir la resistencia a la polarización como el principal factor al momento de caracterizar el proceso de electrodo en concreto reforzado, sobre todo en la obtención del valor de densidad de corrosión empleando constantes de tiempo que son el resultado de multiplicar la resistencia a la polarización por la capacitancia de la doble capa eléctrica.

En cuanto a la gráfica de interacción entre resistencia a la polarización y la relación a/c – tipo de curado (Figura 46), es posible afirmar que presenta un comportamiento, en cierto sentido, contrario al presentado en la figura 42 entre la capacitancia y la relación a/c – tipo de curado. Dado a que es contrario, es un comportamiento esperado que indica una caída súbita de la resistencia a la polarización conforme crece la relación a/c en la familia indirecta (definida como 1, figura 46) y, aunque menos pronunciado, se registra así el mismo efecto de caída en la resistencia a la polarización para los especímenes directos

conforme aumenta la relación a/c (número 2, figura 46). Esto indica una mayor tendencia a la transferencia de carga (pérdida de electrones) de la familia directa comparada con la resistencia ofrecida por los especímenes de tipo indirectos, situación que es verificada más adelante al momento de calcular las correspondientes densidades de corriente de corrosión en una y otra familia, comprobando lo antes planteado por Birbilis et al.⁵⁷ en sus investigaciones con pulso en los concretos.

Figura 45. Relación estadística entre el tipo de contaminación y la resistencia a la polarización*

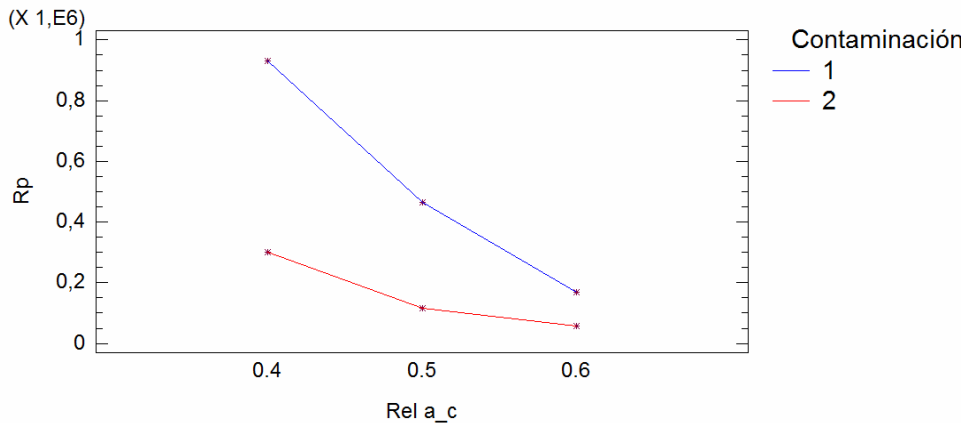


* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Finalmente, cabe resaltar la similitud entre el comportamiento encontrado en los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) (sección 3.1.1, figura 9) con el presente registro, empleando la resistencia a la polarización obtenida con ajuste de circuitos equivalentes desde datos de pulso galvanostático (Figura 43). Se observa como las dos técnicas, independientes por fundamentación (OCP es termodinámica y GPM es cinética) obtienen tal grado de similitud en la tendencia; por ejemplo, en la figura 43 se diferencian claramente los tres tipos de comportamiento en los valores de resistencia a la polarización, esto es, los especímenes pasivos prevalecen sobre los tipo I, y estos a su vez lo hacen sobre los tipo D. El mismo comportamiento es registrado en la figura 9, donde se produce exactamente la misma tendencia: el comportamiento más noble está presente en los especímenes pasivos y el comportamiento más anódico se encuentra en las probetas tipo D, siendo la familia tipo I la que presenta un comportamiento intermedio. Esta similitud llega a tal punto que en ambas

gráficas se puede resaltar el excelente comportamiento de la clase A5I, la cual presenta un valor $E_{\text{corr}} = -245.5 \text{ mV vs. Cu/CuSO}_4$ lo que la aleja de la región de peligro termodinámico presentado por todos los especímenes activos y la ubica en la región de incertidumbre según ASTM C876-91 (Figura 9); por otro lado, en la figura 43 se destaca el alto valor de $R_p = 1'102.375 \cdot \text{cm}^2$, dato que la hace competir incluso con los especímenes pasivos, quienes también registraron en promedio valores de más de $1'000.000 \cdot \text{cm}^2$; de esta misma forma, los demás especímenes activos registraron valores desde $760.000 \cdot \text{cm}^2$ hasta $49.300 \cdot \text{cm}^2$.

Figura 46. Efecto de interacción entre la relación a/c y la resistencia a la polarización*



* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

En este sentido, se destaca como los especímenes A5I ubicados en la región de incertidumbre según criterio termodinámico ASTM C876-91 (técnica OCP), se diferencian de los demás especímenes activos e incluso del resto de su misma clase del tipo I quienes se ubican en la región de alta probabilidad de corrosión. Además, por la técnica GPM de forma completamente independiente, la misma clase A5I se diferencia del resto de especímenes activos al presentar un valor $R_p > 1000 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$, lo cual se podría catalogar en la región de velocidad despreciable de corrosión, contra una clasificación del resto de especímenes entre baja y moderada siguiendo el criterio de los patólogos estructurales Birbilis – Holloway⁶⁰.

Para concluir esta parte, cabe resaltar los bajos valores de densidad de corriente de corrosión registrados en esta clase de especímenes A5I en las tres técnicas

electroquímicas de la presente investigación (ver sección EIS, Fig. 26): i_{corr} (LPR) = 0.0042, i_{corr} (GPM) = 0.05 e i_{corr} (EIS) = 0.19. Aunque a simple vista parecen diferentes numéricamente, estos valores tienen la característica de catalogarse con velocidad de corrosión despreciable en los concretos reforzados, según los criterios de intervalo antes descritos.

3.2.3.3 Resistencia del Concreto por GPM. El concreto cumple una función doble cuando de proteger al acero se refiere: por un lado sirve como barrera protectora contra el ingreso de patógenos que pueden afectar al acero de refuerzo, tales como el ión cloruro y los carbonatos; por otra parte, el ambiente alcalino que le confiere la solución de poro al acero permite la formación de una capa protectora rica en calcio, la cual le concede una alta resistencia a la transferencia de carga y por ende, lo protege de la corrosión severa hasta que dicha película es debilitada por cualquiera de los mecanismos de despasivación⁶¹. Aparte de esto, en la literatura también se reporta que los electrodos de acero embebidos en concreto con bajas relaciones a/c conducen de forma más eficiente a cumplir su objetivo protector que aquellos concretos con más altas relaciones ($a/c > 0.44$)⁶².

En el presente estudio hay que destacar la presencia de adiciones de microsílice en la fabricación de los especímenes, lo que se denomina *concreto con mezcla química* (p. 87)¹¹; esto produce una serie de interacciones entre varios constituyentes del cemento y por ende, se obtiene una influencia en las reacciones de hidratación del cemento de extrema complejidad para ser descritas por completo¹¹. Así, el concreto que contiene adiciones se puede ver como la interacción entre dos sistemas químicos complejos: el cemento Portland que es multi-componente: un material inorgánico multi-fásico que se compone en mayor medida de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF y en menor medida de CaO , $CaSO_4 \cdot xH_2O$, Na , KSO_4 , etc., aunado a los componentes que forma el aditivo en cuestión, que en este caso es microsílice (en su mayoría SiO_2). Todos estos factores contribuyen de una u otra manera al comportamiento de la matriz cementicia en un concreto reforzado y la relación de éste con el comportamiento ante la corrosión es aún hoy, motivo de investigación con avanzadas técnicas de micrografía digital y herramientas probabilísticas de simulación de poro de la microestructura del concreto para establecer conexiones con el proceso de electrodo^{63,64}.

En la presente investigación se tuvo como finalidad establecer la relación que existe entre las características del electrolito y del concreto a un nivel macro, registradas por pulso galvanostático conforme varía la relación a/c, el porcentaje de aditivo y el tipo de contaminación en las probetas de

investigación. La tabla 27 presenta el análisis de varianza realizado por el software Statgraphics Plus[®], empleado para procesar los datos obtenidos de los ajustes por medio de simulación, con circuitos equivalentes al método de pulso galvanostático en las relaciones a/c y los diferentes ambientes de experimentación.

Tabla 27. Análisis de Varianza (ANOVA) para la resistencia del concreto obtenida por Statgraphics Plus[®]

Fuente *	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Cociente-F	P-Valor
EFFECTOS PRINCIPALES					
A: Aditivo	6,48829E11	1	6,48829E11	18,71	0,0001
B: Relación a/c	1,20522E13	2	6,0261E12	173,77	0,0000
C: Contaminación	6,36292E12	1	6,36292E12	183,49	0,0000
INTERACCIONES					
AC	4,40693E11	1	4,40693E11	12,71	0,0010
BC	5,93483E11	2	2,96742E11	8,56	0,0009
RESIDUOS	1,56834E12	40	3,9209E10		
TOTAL (CORREGIDO) 2,16665E13 47					

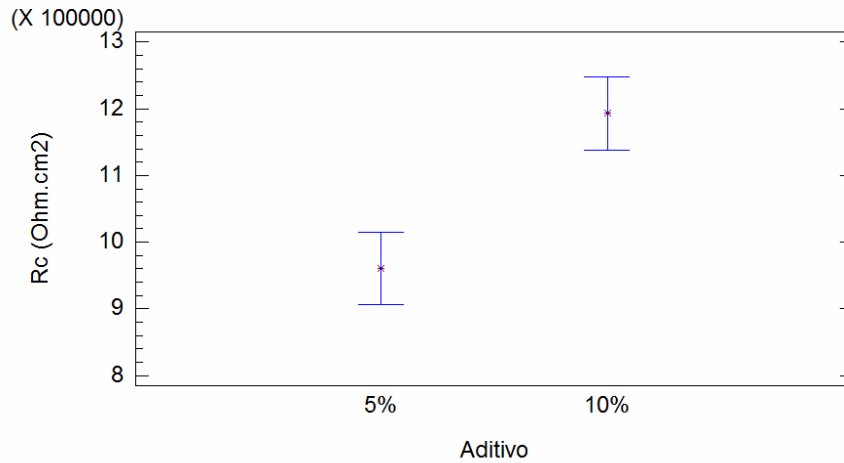
* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

El análisis de la varianza reportó el efecto de todas las condiciones de experimentación empleadas en la investigación en curso: porcentaje de aditivo, tipo de contaminación y relación a/c. A diferencia de los otros factores estudiados previamente (resistencia a la polarización y capacitancia de la doble capa), la resistencia del concreto sí se vio afectada por la presencia del aditivo en la matriz cementicia. Este resultado era de esperarse dado el efecto de la microsílíce en el entramamiento de la porosidad del concreto, lo que conduce principalmente a eliminar caminos conductivos antes que a reducir la porosidad de una forma propiamente dicha.

Otro hallazgo importante fue que, a diferencia de los dos casos antes estudiados, se encontró que además del efecto de interacción entre la relación a/c y el tipo de contaminación, también existe el efecto entre tipo de contaminación y porcentaje de aditivo. Sin embargo, aunque analíticamente se reporta el efecto de interacción entre la relación a/c y el tipo de contaminación (ver tabla 27), al momento de encontrarle una explicación con las características físicas de la presente investigación, es posible descartarlo ya que presenta

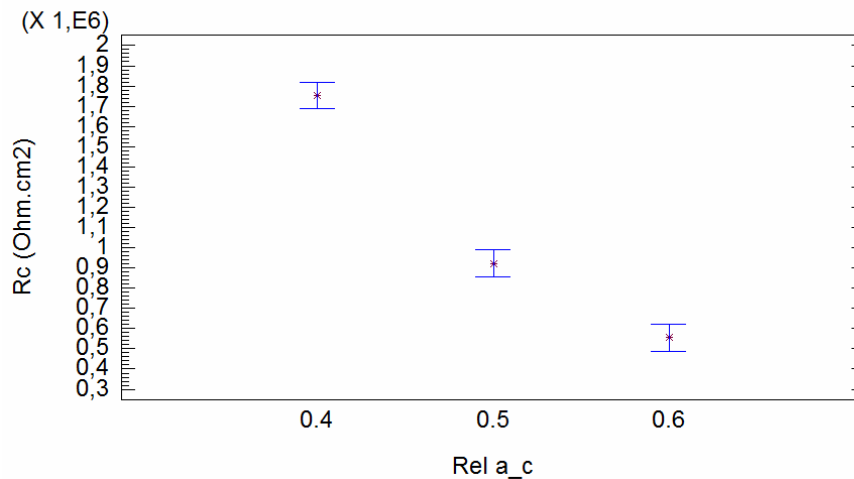
similitud en las pendientes entre los factores estudiados lo que invalida cualquier interpretación estadística (ver figura 51).

Figura 47. Relación entre medias del tipo del porcentaje de aditivo y la resistencia del concreto*



* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

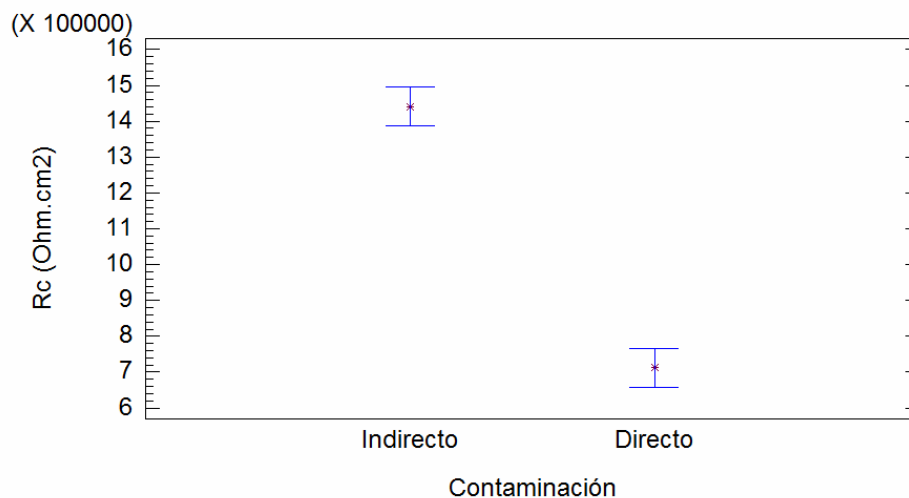
Figura 48. Relación entre medias de la resistencia del concreto y la relación a/c*



* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

La figura 48 presenta el comportamiento obtenido de la resistencia del concreto (y del electrolito) conforme se presentó variación en la relación a/c y el resultado es completamente compatible con lo esperado en el sentido que disminuyó la resistencia del concreto con el aumento en la relación a/c. Una relación de 0.45 se reporta en la literatura internacional como ideal, no sólo para efectos mecánico-estructurales, sino para efectos de durabilidad⁶⁵; a medida que se aleja de este valor en exceso, se encuentra detrimento de la calidad de la pasta cementante lo que eventualmente puede conducir a futuros problemas de electrodo por facilidad en el ingreso de los agentes patógenos como cloruros y/o carbonatos. Las cifras son contundentes en cuanto a la caída en la calidad del concreto en una razón de casi 2: la relación a/c = 0.4 presenta una resistencia en el concreto de alrededor de $1'800.000 \cdot \text{cm}^2$; la relación intermedia de 0.5 registra un valor de $900.000 \cdot \text{cm}^2$ y la relación más desfavorable de la presente investigación de 0.6 presenta una pobre resistencia en alrededor de $500.000 \cdot \text{cm}^2$.

Figura 49. Relación entre medias de la resistencia del concreto y el tipo de contaminación*

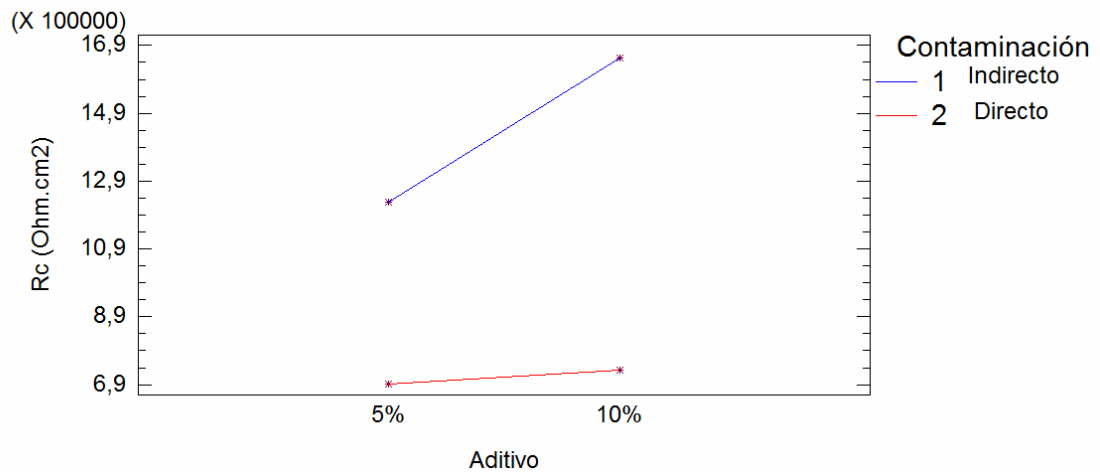


* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

La figura 49 muestra el efecto del tipo de contaminación empleado en las probetas de la presente investigación en la resistencia del concreto. Una observación de la gráfica permite ver fácilmente el detrimento sufrido en la familia contaminada en forma directa con los cloruros en el proceso de fabricación, ubicándola en el orden de $700.000 \cdot \text{cm}^2$ contra más de $1'400.000$

• $\cdot \text{cm}^2$ registrados en la familia indirecta; es decir que hay una calidad de concreto reducido a la mitad según lo registra esta técnica electroquímica de investigación. No obstante, es difícil discernir el hecho de si el presente resultado era esperado o no, ya que la literatura ha registrado endurecimiento prematuro del concreto por adición de cloruros directamente en el proceso de fabricación y gran detrimento en el proceso de electrodo⁶⁶, situación que no se registró en el presente trabajo, donde los especímenes directos presentaron más bajos valores de resistencia del seno que las probetas indirectas.

Figura 50. Efecto de interacción entre el porcentaje de aditivo y la resistencia del concreto*



* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

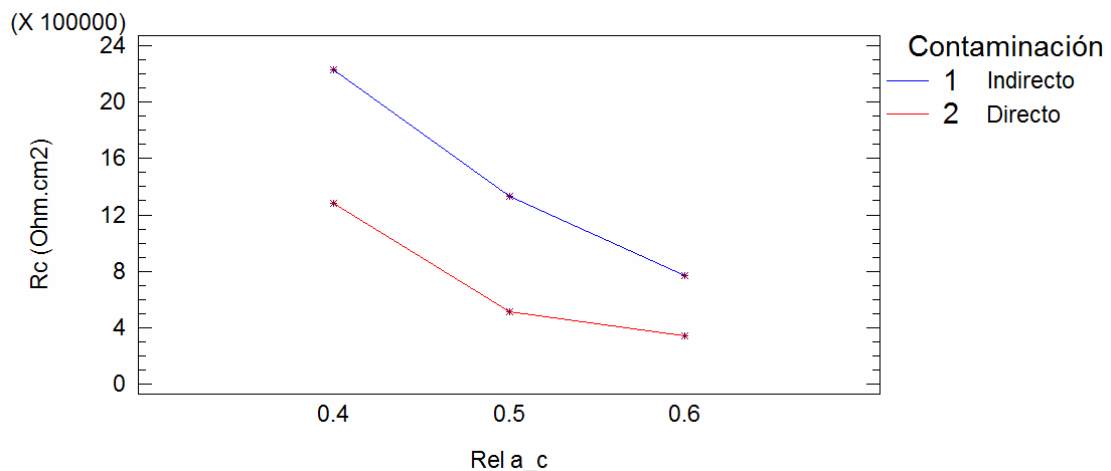
Por otro lado, la figura 50 refleja el favorable efecto en el seno del material con la adición del aditivo puzolánico a las probetas de la presente investigación, lo cual lleva a recalcar de manera simultánea, el desfavorable efecto de la contaminación directa en los especímenes investigados. Se destaca el leve cambio en la resistencia del concreto al aumentar en un 50% la cantidad de aditivo cuando el espécimen es fabricado con cloruros directamente, en contraste se muestra la ganancia desde cerca de $1'200.000 \cdot \text{cm}^2$ hasta cerca de $1'700.000 \cdot \text{cm}^2$ al aumentar en un 50% la cantidad de aditivo, en ausencia de cloruros en la mezcla (aunque si existió contaminación prematura por difusión).

Estos resultados muestran la complejidad de los sistemas cementicios con presencia simultánea de patógenos como el ión cloruro junto con las adiciones puzolánicas; por un lado se obtiene presencia del ión en las reacciones de

hidratación durante la formación de éstas o en posteriores reacciones, lo que cambia la química de la hidratación convencional que ya de por si sola es de extrema complejidad y, por otro lado, la presencia del aditivo contribuye con nuevos elementos en las reacciones, los cuales han sido reportados por algunos investigadores, quienes han registrado caída del pH, que aunado a los cambios aportados por el patógeno, hacen del análisis un trabajo arduo²⁶.

En la siguiente figura (Figura 51) no se hace una interpretación mayor, aparte de la de recalcar que en el detrimento por el tipo de contaminación directo, comparada con el indirecto y simultáneamente por aumento de la relación a/c dado la similitud de las pendientes, no se encuentra ninguna relación nueva de interés aparte de lo que ya ha sido registrado en forma independiente por cada factor, esto es, relación a/c y resistencia del concreto (Figura 48) así como la del tipo de contaminación contra resistencia del concreto (Figura 49). Además, desde el punto de vista estadístico esta última gráfica no es significativa para ser empleada como elemento de criterio.

Figura 51. Efecto de interacción entre la relación a/c y la resistencia a la polarización*

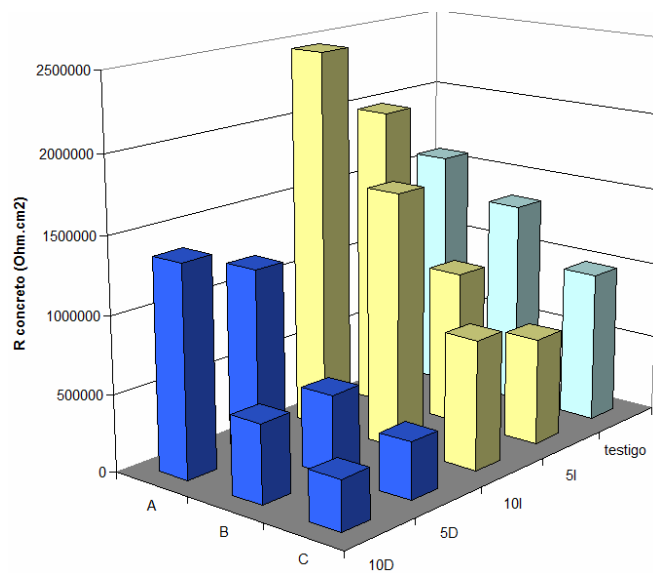


* Datos de ajuste de circuitos equivalentes en pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

En la figura 52 se muestra el registro de datos de resistencia del concreto obtenidos por medio de ajuste con circuitos equivalentes a los datos derivados empleando la técnica de pulso galvanostático. En ésta se destacan los valores más altos los cuales fueron registrados en la familia tipo I, siendo

específicamente en el mayor porcentaje de aditivo (10%). Además en términos globales, la tendencia es a decrecer conforme se pasa de la relación a/c de 0.4 hasta 0.6, comportamiento típico en todas las familias investigadas en el presente trabajo. Otra observación a realizar es el debilitamiento de la matriz cementicia por el empleo simultáneo en el momento de la fabricación de adición puzolánica (microsílice) y de cloruros en el seno del material, situación que hace ubicar a la familia tipo D en todas las relaciones a/c por debajo de la familia testigo quien a su vez, se comporta muy similar a la familia tipo I, excepto en la relación a/c = 0.4 donde la supera en casi $100.000 \cdot \text{cm}^2$ para la relación con 10% de adición y con cerca de $50.000 \cdot \text{cm}^2$ en los probetas con 5% de aditivo (ver figura 52). Sin embargo, las probetas con 10% de adición en toda relación a/c se mantiene en igualdad numérica con las testigo; lo que se puede interpretar como otra forma de ver el detrimento sufrido por el concreto con microsíllice y cloruros (en este caso del tipo I por difusión), ya que se esperaría un mejor comportamiento que los especímenes testigos, al carecer estos últimos de cualquier tipo de adición puzolánica.

Figura 52. Valores de resistencia del concreto obtenidos por medio de ajuste de circuitos equivalentes a los datos de potencial ante excitación galvánica de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración



Fuente: autor proyecto.

3.2.3.4 Determinación de i_{corr} por Medio de Pulso Galvanostático. Por medio del ajuste con circuitos equivalentes de los datos de pulso galvanostático se extraen los valores de resistencia del concreto (R_c), resistencia a la polarización (R_p) y capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}). Con el valor de resistencia a la polarización por unidad de área de acero (R_p) en $\bullet \cdot \text{cm}^2$ y empleando la ecuación de Stern-Geary $\left(i_{corr} = \frac{B}{R_p} \right)$ con el valor de la constante B asumiendo los valores de 52 mV para acero pasivo y 26 mV para acero activo, es posible calcular la velocidad de corrosión en forma de densidad de corriente de corrosión⁶⁷ (i_{corr}) en unidades de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En este punto cabe aclarar que las unidades de velocidad de corrosión también se pueden expresar en unidades de milímetros por año (*mpy* por sus siglas en inglés), pero en la presente investigación se decidió emplear la unidad de densidad de corriente de corrosión en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, por ser una medida de más fácil comparación conforme a la literatura técnica en el área de investigación en patologías del concreto, ya que la unidad de *mpy* es más empleada en el sector industrial de la construcción civil para monitoreos en puentes y grandes edificios en países europeos, asiáticos y norteamericanos. Sin embargo, a pesar de las discrepancias en cuanto a las unidades en que se reporten los datos, pasar de un tipo de unidad a otro es sencillo por medio del empleo de la siguiente relación²⁸⁴⁶:

$$C.R(\text{mmpy}) = 0.012 \times i_{corr} (\text{mA} / \text{cm}^2) \quad (28)$$

Donde C. R hace referencia a la velocidad de corrosión (*corrosion rate*) y la i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión. Una vez conocidos los valores de resistencia a la polarización (R_p) por unidad de área superficial del refuerzo en unidades de $\bullet \cdot \text{cm}^2$ y de la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) por unidad de área en unidades de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, es posible obtener el valor de la constante de tiempo Kappa (k) en unidades de tiempo por medio de la ecuación 29:

$$k = R_p * C_{dl} \quad (29)$$

Donde k representa la constante de tiempo en unidades de segundos (s), y en concreto reforzado R_p representa la resistencia a la polarización generalmente en $\bullet \cdot \text{cm}^2$ y C_{dl} es la capacitancia interfacial, por lo general en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.

El parámetro Kappa es considerado por un sector de la literatura, como el más apto para conocer el estado de actividad de corrosión de un electrodo inmerso en concreto⁶⁰, incluso sin llegar a calcular la densidad de corriente de corrosión, situación esta última que evita emplear la ecuación de Stern-Geary y, de esta forma, usar los valores empíricos para la constante B o incluso no llegar a destruir material por medio del cálculo de las pendientes verdaderas de Tafel, si no se desea emplear el segundo valor de la literatura. Éste último criterio pudo haber sido adoptado sin mayor inconveniente en el presente trabajo de investigación y no se perdía generalidad en la comparación con datos de reportes internacionales por disponer de amplia aceptación en diversas corrientes de investigación en patología por corrosión; sin embargo, en esta investigación se calculó la densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) con el fin de tener un criterio de comparación con las otras técnicas electroquímicas cuantitativas como resistencia a la polarización lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, ambas en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, dado que las unidades de la constante de tiempo Kappa son en segundos (s) lo que hubiese producido distorsión por unidades y hubiera dificultado el análisis posterior entre unidades de segundos (s) y $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ o incluso empleando mpy. No obstante, se realizaron análisis (tabla 28 y figuras. 53 - 60) que involucran a la constante de tiempo versus la resistencia a la polarización (R_p) y versus el potencial electroquímico en circuito abierto (E_{corr}), medidas éstas que permiten comparar con tendencias registradas por otros investigadores y de esta forma conocer el comportamiento de las probetas en las diferentes condiciones experimentales respecto a los registros bibliográficos.

Otro sector de la literatura consciente de la dificultad de extraer valores confiables de los parámetros de corrosión en el concreto reforzado, dada la naturaleza aleatoria del comportamiento de los electrodos a lo largo y ancho de su superficie y de la no homogeneidad del concreto, avalan el uso de asunciones empíricas de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) basados en la experiencia internacional en el concreto reforzado⁶⁸, ya que como se anotó en otros párrafos en esta misma investigación, el rango de variación de la capacitancia en los concretos no es tan amplia como sí lo es la resistencia a la polarización (R_p), el otro parámetro de extrema importancia en el cálculo de la constante de tiempo.

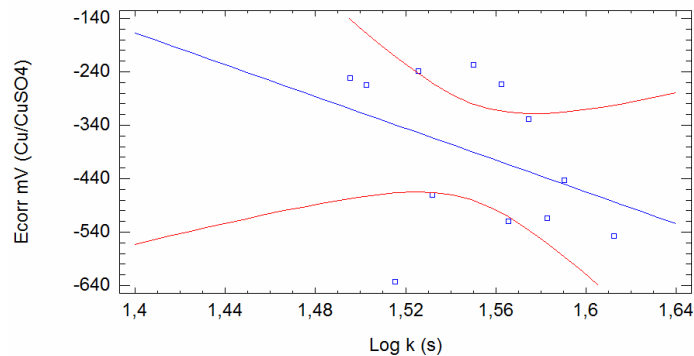
En este sentido, se hace posible obtener los transientes de respuesta de la aplicación del pulso por medio de instrumentos portátiles y/o de laboratorio y de esta forma encontrar el punto del 67% del decaimiento en respuesta a la señal galvánica aplicada. Una vez encontrado el valor de sobrepotencial de

decaimiento en el eje ordenado se ubica el respectivo valor en el eje temporal y se le descuenta el tiempo en que se alcanzó el máximo valor de sobrepotencial una vez habiendo superado la caída óhmica del concreto, con base en esta lectura que se obtiene en unidades de segundos (s) y es posible acercarse al valor de la constante de tiempo (k) del proceso de electrodo. Los valores recomendados por la literatura citada para la capacitancia⁴⁹ son $10 - 150 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ e incluso es posible utilizar un valor medio que se ha empleado en el laboratorio⁵⁰ de 50 o $75 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, luego sólo resta aplicar la ecuación (29) y así obtener el valor de densidad de corriente de corrosión que adquiere la denominación de aparente (i_{corr}^{app}).

En parte, los resultados obtenidos por el método de suponer un valor para la capacitancia interfacial no son del todo precisos, pero se puede relacionar con lo expresado por otra corriente de investigación en este campo de la corrosión en concreto, la cual expresa que las medidas de densidad de corriente de corrosión en hormigón armado son más influenciadas por el valor de la resistencia a la polarización antes que por el valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica⁶⁰, situación que ya ha sido expresada en varias oportunidades en párrafos anteriores de la presente investigación.

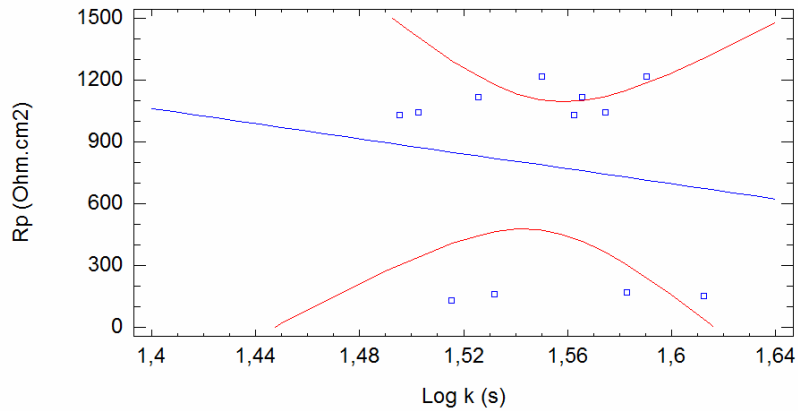
A continuación se muestran los resultados del análisis estadístico realizado a los datos obtenidos por la técnica termodinámica de potencial en circuito abierto y la técnica electroquímica de pulso galvanostático sobre los parámetros ya mencionados en esta sección, con el software comercial STATGRAPHICS PLUS[®].

Figura 53. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. $(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$ y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5I*



* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Figura 54. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm^2) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5I*



* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

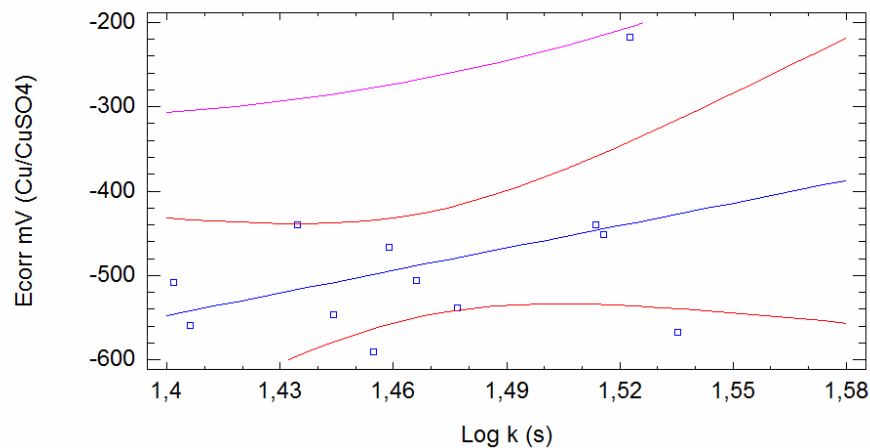
Tabla 28. Resultados estadísticos de la relación entre los valores de la constante de tiempo obtenida por ajuste de circuitos equivalentes por GPM, los valores de potencial en circuito abierto (E_{corr}) por OCP y la resistencia a la polarización (R_p) por GPM

FAMILIA	P-VALUE	r (coeficiente correlación)	R^2 % (ajustado)
5I ($E_{\text{corr}} - \text{Log } k$)	0.2232	-0.38	5.88
5I ($R_p - \text{Log } k$)	0.6564	-0.14	-7.73
10I ($E_{\text{corr}} - \text{Log } k$)	0.1936	0.40	7.88
10I ($R_p - \text{Log } k$)	0.7876	0.09	-9.16
5D ($E_{\text{corr}} - \text{Log } k$)	0.0682	0.54	22.4
5D ($R_p - \text{Log } k$)	0.0029	0.77	56.45
10D ($E_{\text{corr}} - \text{Log } k$)	0.6610	0.14	-7.80
10D ($R_p - \text{Log } k$)	0.0067	0.73	49.11

Fuente: autor proyecto.

En la familia tipo 5I para las relaciones entre la constante de tiempo (k) con el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p), el p-valor del ANOVA es mayor que 0.01, lo que permite concluir que no existe relación estadísticamente significativa entre $E_{\text{corr}} - \text{Log } k$ y $R_p - \text{Log } k$ en un nivel de confianza del 90% o superior. El estadístico para los grados de libertad R^2 ajustado ($R^2 = 5.88$ y -7.73 , respectivamente) indican que el modelo explica pobremente la variabilidad entre Kappa, E_{corr} y R_p . Asimismo, los coeficientes de correlación ($r = -0.38$ y -0.14) indican una relación relativamente débil entre las variables $E_{\text{corr}} - \text{Log } k$ y $R_p - \text{Log } k$ (Figuras 53 y 54).

Figura 55. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO₄) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10I*

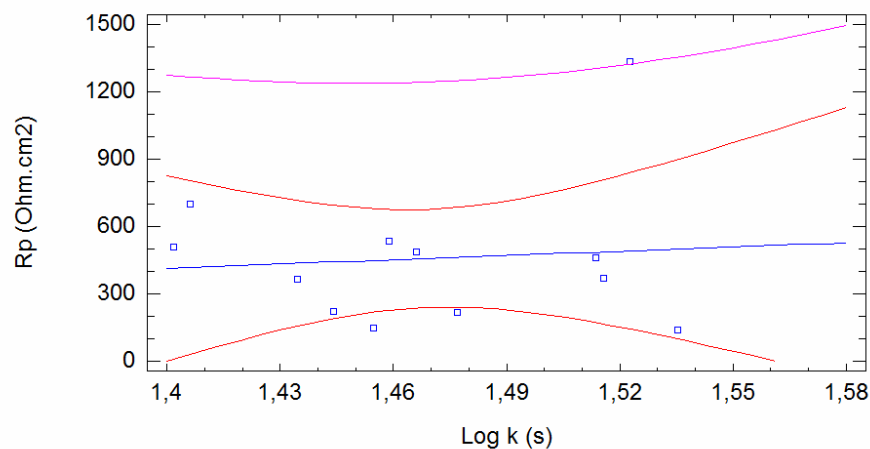


* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

En la familia tipo 10I para las relaciones entre la constante de tiempo (k) con el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p), el p-valor del ANOVA es mayor que 0.01, al igual que en la anterior relación (5I) se puede concluir que no existe relación estadísticamente significativa entre las variables estudiadas en un nivel de confianza superior al 90%. También el estadístico de regresión ($R^2 = 7.88$ y -9.16 , respectivamente para E_{corr} y R_p) ajustado para los grados de libertad indica que el modelo explica pobremente la variabilidad en E_{corr} y en R_p . Asimismo, los coeficientes de correlación ($r = 0.40$ y 0.09) indican una relación moderadamente débil entre $E_{\text{corr}} - \text{Log } k$ y una relación débil entre $R_p - \text{Log } k$, lo cual se puede constatar en las figuras 55 y 56 obtenidas con el software estadístico.

Por otro lado, un comportamiento completamente diferente se observó en la familia tipo 5D para las relaciones entre la constante de tiempo (k) con el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p), donde el p-valor del ANOVA fue menor que 0.1 y 0.01, para las variables E_{corr} y R_p , respectivamente, lo que permite concluir que no se descarta la posibilidad de existencia de una relación estadísticamente significativa entre las variables estudiadas en un nivel de confianza superior al 90% para E_{corr} y superior al 99% para la variable R_p . Sin embargo, los estadísticos de regresión ($R^2 = 22.4\%$ y 56.45% , respectivamente para E_{corr} y R_p) ajustados para los grados de libertad siguen indicando una baja explicación de la variabilidad en E_{corr} y en R_p . Asimismo, se nota un aumento en los coeficientes de correlación ($r = 0.54$ y 0.77) indicando una relación moderadamente fuerte entre $E_{\text{corr}} - \text{Log } k$ y una relación relativamente fuerte entre $R_p - \text{Log } k$ (ver figuras 57 y 58). Más adelante se explicará por qué se encuentran mejores resultados entre la constante de tiempo (k) y R_p que entre ésta y la variable E_{corr} .

Figura 56. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm²) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10I*

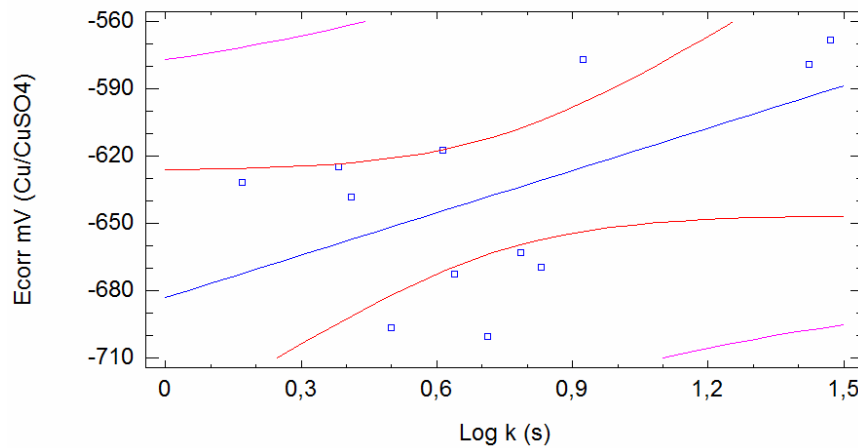


* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Con un 10% de adición de microsíllice, el comportamiento en el potencial de corrosión es completamente diferente al observado en la familia tipo 5D, ya que en este caso se obtuvo un p-valor de 0.6610 del análisis ANOVA entre $E_{\text{corr}} - \text{Log } k$, lo que es un indicativo ausencia de relación estadísticamente significativa entre las variables para un nivel de confianza superior al 90%. Sin embargo, entre la constante de tiempo kappa y la resistencia a la polarización si se encontró un acuerdo estadístico superior al 99% (tabla 28). Esto último no es

de extrañar, ya que este tipo de comportamiento de relación lineal entre la constante de tiempo y la resistencia a la polarización también ha sido registrado por la literatura como típico en el concreto reforzado⁶⁰ y en parte se debe a la fuerte relación de dependencia de una variable sobre la otra en términos de las constantes de Tafel, lo que en forma indirecta prueba la prevalencia de R_p sobre la capacitancia en la determinación de la densidad de corriente de corrosión empleando el método de pulso galvanostático.

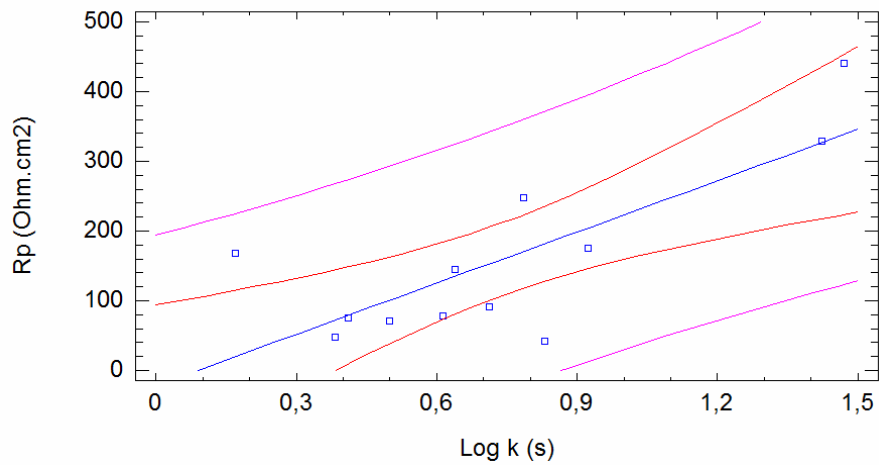
Figura 57. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO₄) y la constante de tiempo (k) obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso en la familia tipo 5D*



* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

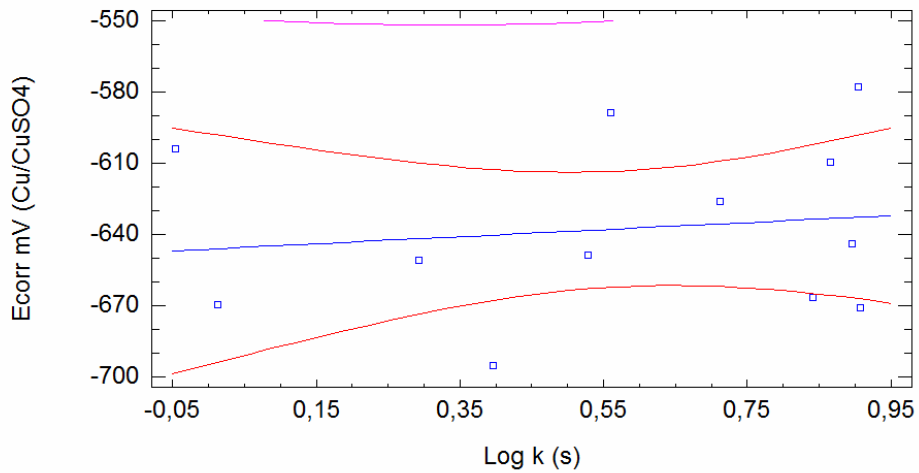
De nuevo, los estadísticos de regresión ajustados para los grados de libertad siguen indicando una baja explicación de la variabilidad en las variables de interés con valores de $R^2 = -7.80\%$ y 49.12% , respectivamente para E_{corr} y R_p . Diferente al caso anterior de 5D, ahora se encuentra un fuerte descenso en el coeficiente de correlación con E_{corr} , no siendo así con R_p ($r = 0.14$ y 0.73 , respectivamente para E_{corr} y R_p) lo que indica una relación débil entre E_{corr} - Log k la cual continúa con la tendencia de una relación relativamente fuerte entre R_p - Log k (ver figuras 59 y 60).

Figura 58. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm²) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 5D*



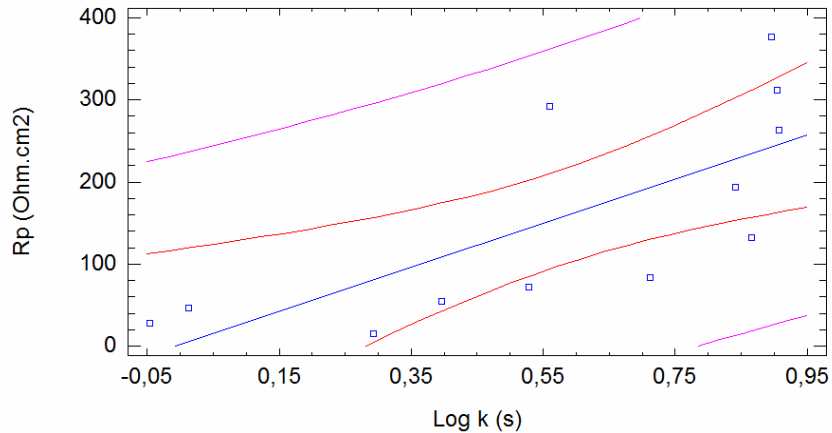
* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Figura 59. Modelo para la relación entre E_{corr} en mV vs. (Cu/CuSO₄) y la constante de tiempo (k) obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso en la familia tipo 10D*



* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Figura 60. Modelo para la relación entre R_p (Ohm.cm^2) y la constante de tiempo (k) en la familia tipo 10D*



* Constante obtenida por ajuste de circuito eléctrico desde datos de pulso galvanostático
Fuente: autor proyecto.

Desde el punto de vista de la termodinámica, un valor de potencial más negativo incrementa la probabilidad de ocurrencia de corrosión sobre la superficie del acero según las normas ASTM C876-91; sin embargo, es sabido que la medida de potencial en circuito abierto, aunque ampliamente aceptado en patología estructural para monitoreo en campo y laboratorio, solamente es un criterio probabilístico-cualitativo que no ofrece información de la cinética del proceso de electrodo sino únicamente “riesgo” sobre el fenómeno⁵⁸. No obstante, esto se acepta pero también se enfatiza que la literatura reconoce a esta medida como un segundo parámetro en la toma de decisiones sobre el estado de actividad del acero en el concreto y en el presente trabajo de investigación se emplea como un referente para constatar la relación entre la termodinámica (por OCP) y la cinética con el principal parámetro investigado (i_{corr} por LPR, EIS y GPM o con kappa por GPM), para de esta forma ser comparado con lo planteado en otras investigaciones en las cuales se ha registrado un acuerdo de linealidad entre el crecimiento de la constante de tiempo y la tendencia positiva del potencial (ver figura 61) junto con un crecimiento en resistencia a la polarización conforme crece la constante de tiempo (Figura 62).

Cabe aclarar que los orígenes de dicha relación no están aún claros para $E_{corr} - \text{Log } k$, ya que en la relación $R_p - \text{Log } k$ se ha demostrado que presentan relación lineal logarítmica por una serie de factores, de los cuales el más importante de ellos es la relación de las pendientes de Tafel⁶⁹.

La relación distintiva observada en la investigación citada, entre la constante de tiempo y el potencial de corrosión es un incremento de kappa conforme E_{corr} tiende hacia valores más catódicos, independiente del tipo de exposición experimentado por la probetas de estudio (ver cuadro en figura 61) muestra que el valor de kappa está, de hecho, relacionado con la condición de corrosión en cada una de los ambientes investigados⁴². Así, al realizar el procedimiento de prueba para $E_{\text{corr}} - \text{Log } k$ en los especímenes del presente trabajo se encontró que en la familia 5I la tendencia es contraria a lo esperado ya que el potencial buscó valores más anódicos a medida que la constante de tiempo iba aumentando (Figura 53) y la misma tendencia fue observada cuando se analizó el comportamiento de la otra variable de investigación que es R_p (Figura 54). Este es un comportamiento extraño y no es lógico que a medida que el avance en la dirección es de mayor propensión termodinámica, aumente el valor de Kappa que ya de por sí, indica protección contra la corrosión.

Este es un punto de sumo interés que requiere ser relacionado con los altos valores de capacitancia registrados por los ajustes con circuitos equivalentes en este tipo de probetas 5I, como se verá más adelante en los análisis de difracción de rayos X (tabla 30 y figura 66, sección 3.3.1). Posiblemente esto se encuentre asociado con los altos valores de óxidos amorfos (69.3%) en la superficie de la varilla de refuerzo y que éstos estén forzando el suplemento de oxígeno en la reacción catódica. Este comportamiento sólo se registra en las figuras 53 y 54 que corresponde a la familia 5I y los valores más altos de amorfos también se registran únicamente en las probetas 5I (Figura 66).

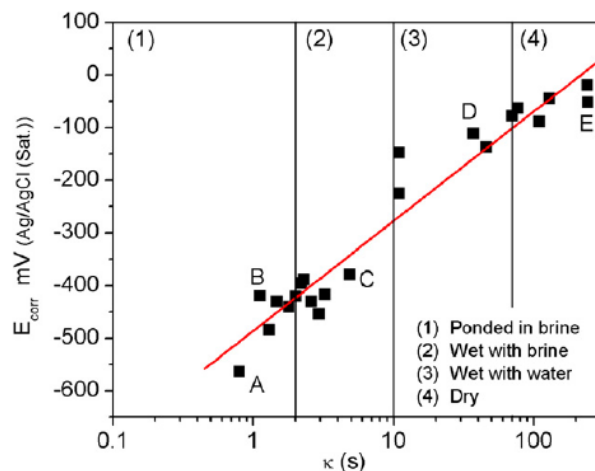
Otras posibles explicaciones para este fenómeno de la familia tipo 5I pueden estar en la caída local del pH de la solución de poro, que se obtiene como consecuencia de la presencia de aditivo (microsílice) lo que conduce a obtener bajos valores de potencial, o al hecho que dada la excelente calidad del concreto (figura 52) y la condición de inmersión completa de los especímenes, se redujo el acceso de oxígeno lo cual ocasionó una alteración del potencial de corrosión, sin embargo, esto también debió haber sucedido con la familia 10I y la evidencia muestra lo contrario. Por otro lado, a la situación de la relación entre $R_p - \text{Log } k$ no se le pueden atribuir los mismos hechos anteriores ya que para este caso es más razonable pensar en la presencia de una capa de óxidos en la superficie del acero como los responsables de la interferencia con las medidas de R_p , lo que podría estar más asociado con la presencia de los óxidos amorfos en gran cantidad en la superficie del acero, dándole más respaldo a la primera hipótesis planteada.

En cuanto al comportamiento para la familia tipo 10I a diferencia del registrado en la 5I, el potencial de corrosión sí presenta una tendencia hacia valores más

nobles conforme la constante de tiempo crece (Figura 55), lo que permite suponer que el origen de la distorsión en la relación $E_{corr} - \text{Log } k$ de la familia tipo 5I no es debido a la presencia de aditivo, ya que en el presente caso se tiene un 50% más de microsilíce y pese a ello, se logró obtener el comportamiento característico registrado en los estudios de Birbilis et al.⁶⁰ (figura 61).

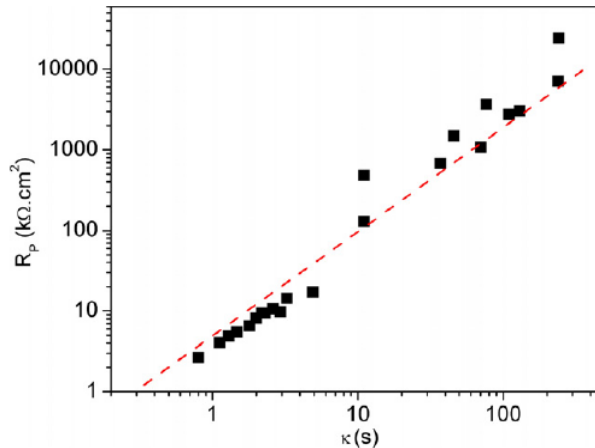
En estudios realizados por Feliu et al.⁷⁰ con los parámetros kappa (k), E_{corr} y R_p se llegó a la conclusión que las alteraciones del pH como resultado de la carbonatación o de la presencia excesiva de corrosión, son las principales circunstancias que conducen a error en las lecturas de potencial (E_{corr}), pero esta última circunstancia no era la más esperada en el tipo 5I por ser las que mejor comportamiento presentaron entre las familias contaminadas; sin embargo, el examen de difracción de rayos X realizado a toda la gama tipo B de familias reveló mayor presencia de calcita en la variante 5I (2% de CaCO_3) que en el tipo 10I (1.3% de CaCO_3) (tablas 30 y 31, sección 3.3.1), lo que no ayuda a explicar el comportamiento atípico presentado en la relación $E_{corr} - \text{Log } k$ dada la escasa diferencia de tan solo 0.7% entre una muestra y otra. Mientras que en la familia 10I la relación entre variables $R_p - \text{Log } k$ presenta en este caso una ausencia de relación lineal, pero con una leve tendencia a presentar comportamiento típico como el de la figura 62, lo cual se puede verificar en la figura 56.

Figura 61. Potencial de corrosión versus el logaritmo de la constante de tiempo para prismas de concreto en diferentes condiciones de exposición



Fuente: BIRBILIS N, HOLLOWAY L. J. Op. cit. pp. 333.

Figura 62. Resistencia a la polarización (R_p) versus la constante de tiempo (k) para diversos prismas de concreto reforzado



Fuente: BIRBILIS N, HOLLOWAY L. J. Op. cit. pp. 334.

Por otro lado, en las familias tipo 5D y 10D, a pesar de lo esperado dado las condiciones de exposición y fabricación de estos especímenes, se registraron las tendencias con más conformidad a lo experimentado en otras investigaciones en concretos ausentes de aditivo (Figs. 61 y 62)⁶⁰. Una observación de la tabla 28 y de las figuras 57-60 permiten concluir que, de las probetas estudiadas, las tipo 5D son las que menos desviación presentan, sobre todo en la relación R_p - Log k , la cual presentó los valores más altos de asociación lineal (5D con $r = 0.77$ y 10D con $r = 0.73$) así como los más altos valores del estadístico de ajuste: 5D con R^2 (ajus.) = 56.45% y la familia 10D con R^2 (ajus.) = 49.11%. Lo importante de estos resultados es que demuestran una vez más la idoneidad de la técnica de pulso galvanostático en el cálculo de los parámetros de corrosión del acero en el concreto aún en presencia de aditivo y cloruros en la matriz cementicia al momento de la fabricación, sin embargo no es del todo claro qué causa las desviaciones presentadas con E_{corr} y R_p en la familias 5I, que a diferencia de las tipo D, sólo presentó cloruros en el seno y la interfaz del material por procesos de difusión. Una posible explicación puede ser que en las probetas tipo D el daño de electrodo este más generalizado que en las tipo I, y esto sea lo que cause la mayor linealidad en las primeras.

Como se expresó en párrafos anteriores, la homogenización de las unidades de corrosión en todas las técnicas electroquímicas (excepto la técnica de potencial en circuito abierto por ser de carácter cualitativo), conduce a registrar todos los valores en unidades de densidad de corriente de corrosión por razones ya expresadas. En este sentido, las figuras 63-65 muestran los datos obtenidos por

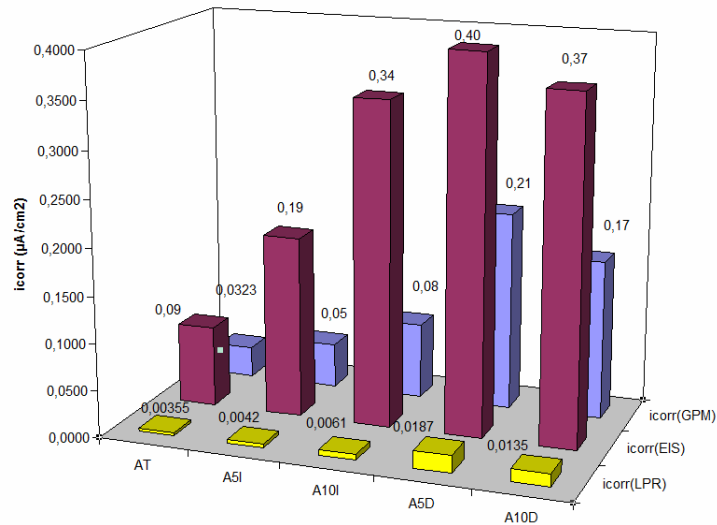
las tres técnicas investigadas en todas las condiciones experimentales de contaminación, con diferentes porcentajes de aditivo y diferentes relaciones a/c.

En la figura 63 se observan los valores de las densidades de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.4 de esta investigación. En las anteriores secciones ya se discutió el comportamiento presentado entre las tres técnicas en cuanto a la posible distorsión sufrida en la lectura del pulso por causa de la resistencia del concreto (sección 3.2.3.4) ahora se estudiarán los efectos de las propiedades interfaciales como resistencia a la polarización (R_p) y capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) obtenidos desde elementos de circuito equivalente con datos de pulso galvanostático. Es de notar la armonía en los resultados por las tres técnicas al registrar una velocidad de corrosión mayor en la familia tipo A5D (0.0187 (LPR), 0.40 (EIS) y 0.21 (GPM)) comparada con la familia A10D (0.0135 (LPR), 0.37 (EIS) y 0.17 (GPM)), lo que hace pensar en la verosimilitud de la técnica de pulso para la cuantificación de las velocidades de corrosión en los concretos independiente de la presencia y/o la ausencia de aditivo. En forma global, se debe destacar el siguiente orden de mayor a menor en las velocidades de corrosión registradas por las tres técnicas electroquímicas cuantitativas: EIS > GPM > LPR.

El anterior resultado era el esperado dadas las siguientes situaciones:

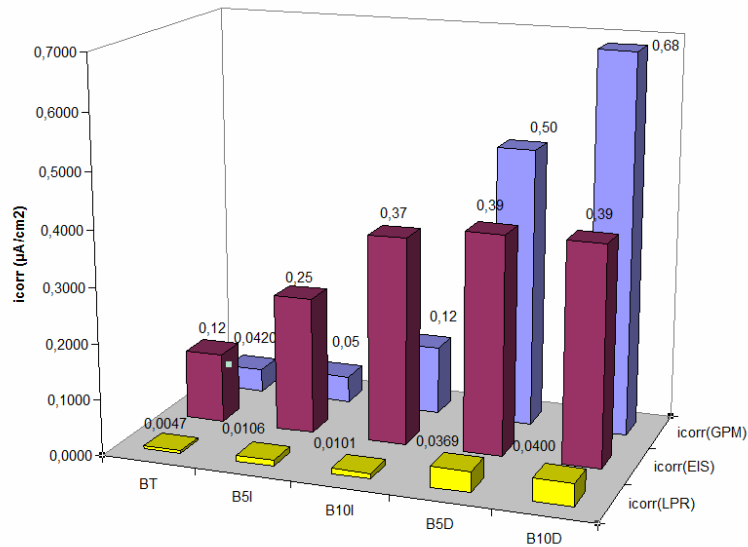
En la figura 52, con valores de resistencia del concreto de $1'200.000 \cdot \text{cm}^2$ para la serie A5D contra $1'300.000 \cdot \text{cm}^2$ en la serie A10D, se debe tener en cuenta que no es clara aún en la literatura (ni en esta investigación) la relación *directa* que existe entre las características del concreto y la velocidad de corrosión⁷¹. En la figura 43, la serie A5D posee $290.000 \cdot \text{cm}^2$ contra $310.000 \cdot \text{cm}^2$ registrado por las probetas A10D; de nuevo en este caso de resistencia a la polarización, se encuentran valores superiores en esta última familia; finalmente, la capacitancia promedio interfacial de los especímenes A5D fue de $77 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ contra un valor más bajo de $68 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ registrado por la familia A10D y teniendo en cuenta que una interfaz más activa posee mayores valores de capacitancia que un electrodo menos afectado por fenómenos corrosivos. Estos valores, provenientes de ajustes de los principales parámetros interfaciales y del seno del material con circuitos equivalentes de los datos de pulso, ponen de manifiesto que el hecho de haberse registrado un valor mayor de densidad de corriente de corrosión en los especímenes tipo A5D no es un caso fortuito, y más aún que esta tendencia coincide con la registrada de manera independiente por las técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica con el criterio de Simoes-Montemor y el método de resistencia a la polarización lineal. Una vez más se comprueba la efectividad del pulso en la determinación de las velocidades de corrosión en el concreto reforzado.

Figura 63. Valores de densidad de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.4 registrada por LPR, EIS y GPM



Fuente: autor proyecto.

Figura 64. Valores de densidad de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.5 registrada por LPR, EIS y GPM



Fuente: autor proyecto.

En la figura 64 no se observa ningún comportamiento atípico en el sentido que todas las técnicas registraron un aumento de la velocidad de corrosión conforme se pasa desde los especímenes testigos (BT) hasta el máximo grado de adición y tipo de contaminación más desfavorable (B10D). Sin embargo, la principal característica a destacar en esta figura, consiste en notar que las lecturas de densidad de corriente de corrosión en las series BT, B5I y B10I responden al orden antes referenciado en las familias de relación tipo A, que de mayor a menor valor: $EIS > GPM > LPR$. Pero, en las series B5D y B10D se observa un cambio en tendencia entre los valores obtenidos por las técnicas EIS y GPM siendo el nuevo orden: $GPM > EIS > LPR$.

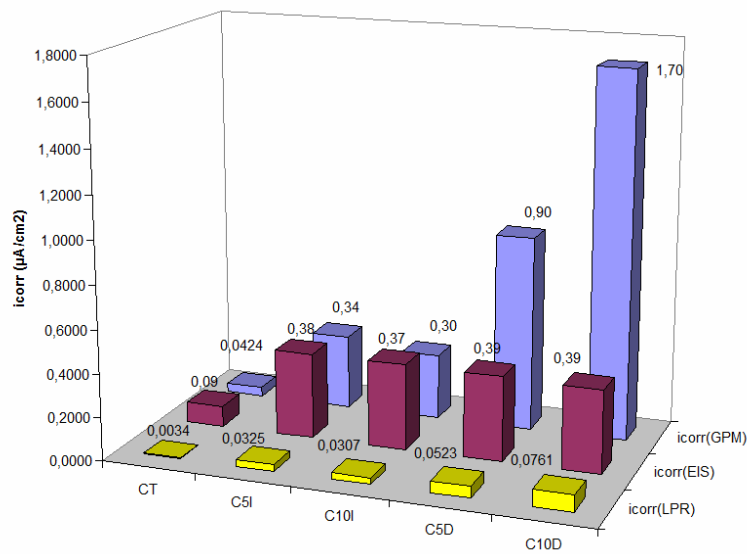
La misma tendencia anterior se encuentra en las equivalentes familias con la relación $a/c = 0.6$, en donde las series CT, C5I y C10I responden al orden $EIS > GPM > LPR$, mientras que las familias con denominación tipo D conservan el orden $GPM > EIS > LPR$ (Figura 65). Esto puede estar asociado a cualquiera de dos situaciones: interferencia de la matriz cementicia sobre la técnica de pulso, lo que la impide prevalecer sobre EIS en los concretos de mejor calidad (T, 5I y 10I); o por el contrario, simple registro de una interfaz acero-concreto más activa dada las condiciones de fabricación de los especímenes directos (5D y 10D). Con base en la ausencia de relación estadística encontrada entre el porcentaje de aditivo y los parámetros interfaciales como capacitancia de la doble capa y resistencia a la polarización, la tendencia es preferir la segunda hipótesis como la más probable de las antes planteadas y asociar los cambios de tendencia con defectos de electrodo que son más sensiblemente registrados por los pulsos galvanostáticos.

Otro punto inusual a la tendencia general de los resultados de este estudio, se encuentra en el registro de más alta velocidad de corrosión en la familia tipo 5I (0.0325 (LPR), 0.38 (EIS) y 0.34 (GPM)) comparada con la familia tipo 10I (0.0307 (LPR), 0.37 (EIS) y 0.30 (GPM)). Una revisión de los parámetros electroquímicos obtenidos de los datos de pulso revelan que la serie C5I presentó una resistencia del concreto de $690.000 \cdot \text{cm}^2$ contra un valor de $840.000 \cdot \text{cm}^2$ de la serie C10I (Fig. 52), la resistencia a la polarización obtenida por ajuste con circuitos fue de $150.000 \cdot \text{cm}^2$ para las probetas C5I y de $180.000 \cdot \text{cm}^2$ para las de tipo C10I, y finalmente, los valores de capacitancia obtenidos fueron de $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ y de $22 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para las series C5I y C10I, respectivamente.

Dado que los tres principales parámetros (R_c , R_p y C_{dl}) obtenidos por ajuste de los datos de pulso son todos coherentes en cuanto a la explicación y justificación de por qué se registró más alta densidad de corriente de corrosión en la serie 5I respecto de la 10I en el tipo C, se pone de manifiesto otra vez más la similitud del pulso en todas las relaciones a/c y con todas las formas de

contaminación presentadas en esta investigación con respecto a las otras técnicas electroquímicas. Por ejemplo en la figura 65 se puede observar que la misma tendencia en registrar a las probetas C5I como de mayor densidad respecto a las probetas C10I se produjo en las otras dos técnicas electroquímicas y no sólo en la medida de pulso, lo cual demuestra que no es un caso fortuito sino una verdadera tendencia en el comportamiento de este sistema electroquímico en particular.

Figura 65. Valores de densidad de corriente de corrosión para la relación a/c = 0.6 registrada por LPR, EIS y GPM



Fuente: autor proyecto.

Finalmente, un punto que no se puede pasar por alto es que nuevamente en la figura 65 se encuentra el mismo patrón registrado en los análisis de las familias tipo A y tipo B, de manera que en los concretos de mejor calidad, como lo son en cada caso aquellos con denominación T, 5I y 10I, están representados por el orden de registro de densidad de corrosión tomada de mayor a menor: EIS > GPM > LPR, pero en los concretos con menor calidad (según se ha visto a lo largo del documento que son los de denominación 5D y 10D), la relación que los representa sigue el orden: GPM > EIS > LPR. En este punto se puede concluir, como se expresó párrafos arriba, que la prevalencia de la lectura en la cuantificación de las velocidades de corrosión de la técnica GPM sobre EIS en los concretos de más desfavorable calidad, se debe a un detrimento del electrodo de trabajo y por ende, a un registro de resistencia a la polarización también bajo (Figura 43), lo que origina el alto valor de densidad de corriente de corrosión (Figuras 63-65). Asimismo, la conclusión se afianza en el hecho que los principales parámetros de corrosión que definen a la constante de

tiempo (R_p y C_{dl}), se mostraron insensibles desde el punto de vista estadístico a los cambios en el porcentaje de aditivo (del 5 al 10%), no siendo así para los cambios en el tipo de contaminación (tipo I a tipo D), lo que demuestra de manera indirecta la ausencia de efecto en el método de pulso con respecto a factores como resistencia del concreto o caída óhmica, situación que se hubiese podido pensar como posible causa de prevalencia de EIS sobre GPM en los concretos de mejor calidad.

3.3 CORRELACIÓN ENTRE LAS MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS CON LOS ANÁLISIS SEM Y XRD

Los análisis de difracción de rayos X y los análisis SEM fueron una herramienta para caracterizar los óxidos que se formaron sobre la superficie del acero, dada la importancia de éstos en los procesos de corrosión.

Aún hoy no es claro para el área de corrosión en concretos cómo las capas de óxido son capaces de mantener corrosión activa en un medio tan alcalino que en condiciones normales promueve la pasivación del acero de refuerzo²⁸. En este respecto hay dos explicaciones: que la capa de óxido interfiriera de alguna forma con el proceso de pasivación, quizás debido a que la continuidad de la capa pasiva es localmente rota en la inmediata proximidad de los puntos en contacto entre las partículas de la capa y la superficie metálica, o porque el pH dentro de los puntos de ataque es sustancialmente reducido a tal punto que el acero allí se mantiene permanentemente en estado activo⁷². Este es un tópico de suma importancia en la investigación de la corrosión en los concretos pero excede los alcances de la presente investigación.

3.3.1 Análisis XRD. En los presentes análisis se intentará relacionar la presencia de ciertos óxidos con el comportamiento ante la corrosión del espécimen o familia de probetas, al mismo tiempo que se explicará por qué se pierde la pasividad del acero de refuerzo, lo que hace imposible de alcanzar las deseadas propiedades de pasividad ofrecidas por el concreto. Los posibles óxidos que se forman en la superficie del acero pueden provenir desde el mismo proceso de manufactura, de las condiciones de exposición a la atmósfera o desde un aporte de ambos casos, siendo la situación más severa cuando aparecen en el posterior proceso de corrosión iniciado por la presencia de cloruros²⁸. Este último caso es de amplio tema de estudio a nivel microscópico avanzado, donde los científicos se dedican a estudiar el comportamiento del acero cuando una capa de óxido nueva inicia su crecimiento sobre otra ya existente proveniente de la atmósfera, o de la manufactura, o de ambas²⁸.

Como se puede ver en las figuras 63-65, en algunas familias se encontraron valores de densidad de corrosión especialmente altos como respuesta a los pulsos de corriente de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ en las probetas de investigación. Estos valores indican una baja resistencia a la polarización ($\bullet E/\bullet i$) y sugieren un proceso activo por corrosión, además, los valores del potencial de corrosión altamente negativos (-658, -620, - 560 etc.) registrados en el experimento (Figura 9), pueden sugerir la posible reducción del óxido, y no está del todo descartado que éste sea el proceso catódico que sostiene la reacción anódica de disolución en la interfaz acero/concreto.

La superficie del acero fue investigada usando la técnica de difracción de rayos X (ensayo XRD) para lo cual se extrajeron muestras de productos de corrosión en los especímenes de estudio a través del raspado con lija y escarapelado fino con hoja de bisturí inoxidable; también se empleó análisis SEM para caracterizar la microestructura del material de la interfaz y de la superficie del acero de refuerzo. Las muestras investigadas son del cociente a/c = 0.5 o tipo B, la cual refleja la relación de comportamiento intermedio ante requisitos de durabilidad según el rango escogido en el presente trabajo de investigación. Dado el comportamiento observado en el desarrollo de las pruebas electroquímicas arriba registrado, resulta confiable analizar e interpretar esta relación a/c en el presente trabajo.

Las tablas 29-33 permiten ver que los análisis XRD de la superficie del acero revelaron tanto la presencia de óxidos comunes en los especímenes testigo como de oxi-hidróxidos en todos los especímenes contaminados investigados, siendo la goetita ($\bullet\text{-FeOOH}$) y la lapidocrocita ($\bullet\text{-FeOOH}$) los principales productos de corrosión cristalinos de las capas extraídas en los especímenes de la presente investigación y, adicional a esto, como es común en las muestras de corrosión en concreto, se encontraron cantidades apreciables de amorfos en todas las familias investigadas, encontrándose presentes en algunas de ellas en más del 50% de la masa de óxido analizado. También, la akaganeita ($\bullet\text{-FeOOH}$) se reportó en todos los especímenes contaminados investigados, lo cual era de esperarse dado que tanto la serie I como la serie D fueron expuestas a un ambiente con cloruros a las 24 h de fabricadas la probetas y especialmente las tipo D fueron preparadas directamente con los cloruros (3% peso de cemento) en la mezcla. Pese a la similitud en todas las probetas contaminadas en cuanto a la presencia de $\bullet\text{-FeOOH}$, $\bullet\text{-FeOOH}$ y $\bullet\text{-FeOOH}$, la cuantificación de los productos de corrosión fue significativamente diferente como lo muestran las tablas 29-33 con los resúmenes de los resultados obtenidos por los análisis de difracción de rayos X.

Tabla 29. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros testigo (BT) con relación a/c = 0.5

FASE		No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Fe ₃ O ₄	010-72-8152	Magnetita	4.3 % (D.E = 0.1)
	Si O ₂	010-85-0865	Cuarzo	51.7 % (D.E = 0.3)
	Fe O	000-46-1312	Wuestita	1.2 % (D.E = 0.1)
	Si O ₂	010-89-3606	Cristobalita	1.5 % (D.E = 0.1)
	Na (Al Si ₃ O ₈)	010-71-6218	Albita	N.D.
	K Mg ₃ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂	000-42-1339	Flogopita	N.D.
	Ca CO ₃	010-72-4582	Calcita	8.9 % (D.E = 0.2)
	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) Cl ₂	010-71-4816	Sodalita	1.4 % (D.E = 0.1)
	Ti O ₂	010-82-0514	Rutilo	2.9% (D.E = 0.1)
Amorfos				28.1 %

Fuente: autor proyecto.

Tabla 30. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B5I) con relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y tipo de contaminación indirecta

FASE		No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Ca CO ₃	010-83-1762	Calcita	2.0 % (D.E = 0.2)
	Si O ₂	010-83-0539	Cuarzo	18.0 % (D.E = 0.3)
	Ti O ₂	010-71-4809	Rutilo	0.3 % (D.E = 0.1)
	Fe O (OH)	000-42-1315	Akaganeita	3.7 % (D.E = 0.3)
	K Al Si ₃ O ₈	010-84-0708	Microclina	0.8 % (D.E = 0.2)
	K Mg ₃ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂	010-89-6517	Flogopita	0.8 % (D.E = 0.1)
	Fe ₃ O ₄	010-71-6766	Magnetita	1.3% (D.E = 0.1)
	Fe O (OH)	010-70-8045	Lepidocrocita	2.4 % (D.E = 0.2)
	Si O ₂	010-71-6244	Cristobalita	0.8% (D.E = 0.1)
	Fe ₂ O ₃	010-72-6233	Hematita	0.6 % (D.E = 0.1)
Amorfos				69.3 %

Fuente: autor proyecto.

Tabla 31. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B10I) con relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y tipo de contaminación indirecta

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Ca CO ₃	010-86-2339	Calcita	1.3 % (D.E = 0.1)
	Si O ₂	010-85-0797	Cuarzo	15.3 % (D.E = 0.3)
	Ti O ₂	010-71-4809	Rutilo	0.4 % (D.E = 0.1)
	Fe O (OH)	000-34-1266	Akaganeita	4.4 % (D.E = 0.3)
	Si O ₂	010-89-3606	Cristobalita	1.5 % (D.E = 0.1)
	K Al Si ₃ O ₈	010-84-0709	Microclina	11.7 % (D.E = 0.5)
	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) Cl ₂	010-72-4895	Sodalita	1.8 % (D.E = 0.2)
	K Mg ₃ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂	000-42-1437	Flogopita	N.D.
	Fe O	010-89-7100	Wuestita	N.D.
	Fe ₃ O ₄	010-71-6766	Magnetita	2.3 % (D.E = 0.3)
	Fe (OH) ₃ (H ₂ O) _{0.25}	010-81-2022	Bernalita	N.D.
	Fe O (OH)	010-81-0462	Goetita	5.3 % (D.E = 0.3)
Amorfos				56.0 %

Fuente: autor proyecto.

Tabla 32. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B5D) con relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y tipo de contaminación directa

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Ca CO ₃	010-85-1108	Calcita	3.2 % (D.E = 0.2)
	Si O ₂	010-85-0794	Cuarzo	27.5 % (D.E = 0.5)
	Ti O ₂	010-71-4809	Rutilo	0.6 % (D.E = 0.1)
	Fe O (OH)	000-42-1315	Akaganeita	7.7 % (D.E = 0.3)
	Fe _{1.56} (O _{2.3} (OH) _{0.08})	010-72-7673	Ferrihidrita	2.4 % (D.E = 0.2)
	K Al Si ₃ O ₈	010-84-0708	Microclina	3.9 % (D.E = 0.4)
	Na Al Si ₃ O ₈	010-89-6427	Albita	5.7 % (D.E = 0.5)
	K Mg ₃ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂	000-42-1339	Flogopita	N.D.
	Fe O (OH)	010-70-8045	Lepidocrocita	1.4 % (D.E = 0.2)
	Fe ₂ O ₃	010-73-0603	Hematita	1.7 % (D.E = 0.2)
	Fe O (OH)	010-81-0462	Goetita	4.1 % (D.E = 0.2)
	Amorfos			

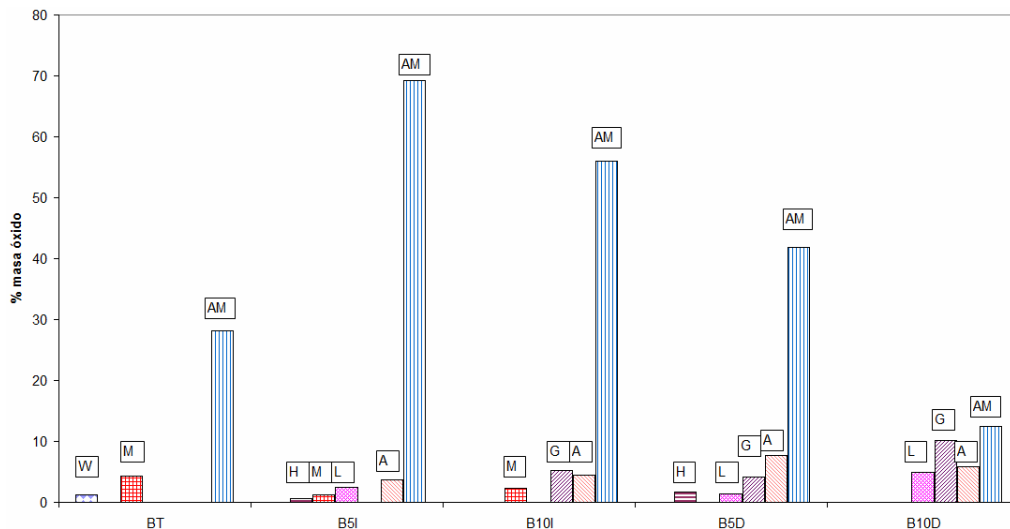
Fuente: autor proyecto.

Tabla 33. Resultados de la cuantificación de los análisis de difracción de rayos X para los productos de corrosión de la familia de aceros contaminados (B10D) con relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y tipo de contaminación directa

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Si O ₂	010-85-0865	Cuarzo	40.1 % (D.E = 0.3)
	Ti O ₂	010-71-4809	Rutilo	1.0 % (D.E = 0.1)
	(Mg _{0.06} Ca _{0.94}) (CO ₃)	010-89-1305	Calcita magnesiana	1.5 % (D.E = 0.1)
	Na (Al Si ₃ O ₈)	010-70-3752	Albita	19.8 % (D.E = 0.3)
	K Mg ₃ (Si ₃ Al) O ₁₀ (OH) ₂	000-42-1339	Flogopita	N.D.
	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) Cl ₂	010-71-4817	Sodalita	4.3 % (D.E = 0.2)
	Fe O (OH)	000-34-1266	Akaganeita	5.8 % (D.E = 0.2)
	Fe O (OH)	010-70-8045	Lepidocrocita	4.9 % (D.E = 0.2)
	Fe O (OH)	000-01-0401	Goetita	10.1 % (D.E = 0.2)
Amorfos				12.5 %

Fuente: autor proyecto.

Figura 66. Resultados de análisis de difracción de rayos X*



* En la figura, W: wuestita, M: magnetita, H: hematita, L: lepidocrocita, G: goetita, A: akaganeita y AM: amorfos

Fuente: autor proyecto.

Las figuras 66 y 67 muestran los caminos de difracción de rayos X para la muestra tipo BT que corresponde al espécimen testigo, con 180 días desde la elaboración de las probetas, con exposición a un ambiente sin cloruros y

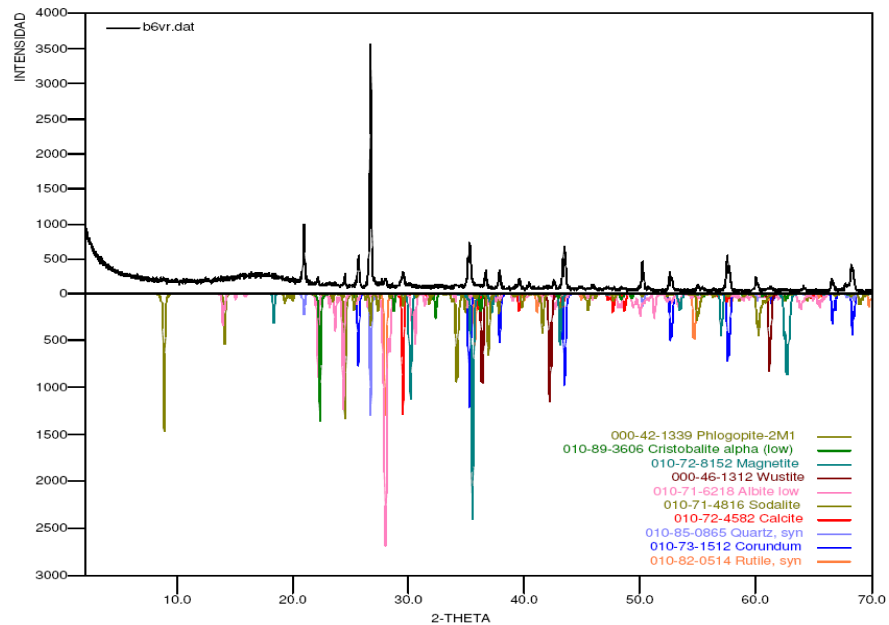
fabricado sin aditivos. Como se aprecia en la figura 67, el pico relevante es de cuarzo (SiO_2) y aparece en $2\theta - 26^\circ$, también se detecta este mineral en $2\theta - 20^\circ$, 50° y 68° sumando un total del 51.7% de los productos encontrados; la presencia de dicho óxido puede estar asociada con granos de arena en la interfaz acero-concreto provenientes del proceso de fabricación del concreto. En $2\theta - 37^\circ$ se destaca un pico de magnetita y en $2\theta - 30^\circ$ y 39.5° , se detecta calcita, cuya presencia puede ser atribuida a incrustaciones de dióxido de carbono en la interfaz acero-concreto al momento de la fabricación del espécimen, ya que la penetración indirecta de la atmósfera es descartada dado el ambiente de laboratorio con cloruros y sin dióxido de carbono artificial, a lo cual se le suma el corto tiempo de exposición (de tan solo 6 meses) como para esperar un frente de carbonatación importante, pero por estas razones no deja de ser una cantidad importante, representando el 8.9% de la masa total. En la figura 67 no se detectaron picos representativos para el óxido wustita (FeO), que aparece en los resultados del análisis cuantitativo de la tabla 29 con valor de 1.2%. La ausencia de los oxi-hidróxidos de goetita y lapidocrocita así como del oxi-hidroxi-cloruro indica, desde el análisis de difracción de rayos X, una baja intensidad del fenómeno de corrosión en este tipo de especímenes de investigación.

Las bajas densidades de corriente de corrosión encontradas por las tres técnicas electroquímicas en la presente investigación para los especímenes testigos (Figuras 63-65), se encuentran en perfecta armonía con los resultados del análisis de difracción de rayos X (tabla 29 y figura 67) ya que es en éste tipo de especímenes donde se registra la mayor cantidad de productos de corrosión (4.3%) formados por los óxidos de hierro más estables como es la magnetita que pertenece a los óxidos de alta valencia. En este tipo de espécimen se destaca la ausencia de oxi-hidróxidos de hierro y de oxi-hidroxi-cloruros de hierro que indican un estado avanzado de corrosión y por ende, se espera que la capa de óxido sobre la superficie del acero de refuerzo sea la más estable y adherente de entre todas las familias investigadas. Además, el análisis termodinámico también entra a reforzar lo encontrado por XRD, ya que en esta clase de especímenes fue donde se registraron los potenciales en circuito abierto menos anódicos (Figura 9).

Las figuras 66 y 68 muestran los resultados obtenidos para el espécimen representativo contaminado en forma indirecta al 5% de aditivo y con relación $a/c = 0.5$. Al igual que el comportamiento registrado en el prototipo anterior, se encuentra predominando un pico de cuarzo en $2\theta - 28^\circ$, así como también picos en $2\theta - 20^\circ$, 40° y 50° , los cuales en términos cuantitativos arrojan un total de 18% (ver tabla 30). De los óxidos, el cristalino más representativo encontrado fue akaganeita con un pico en $2\theta - 35^\circ$ y una intensidad aproximadamente de 580 (en escala arbitraria) seguido por el registro de un pico de lapidocrocita en

2• – 36°. Los datos cuantitativos de éstos óxidos producto de la corrosión son 3.7% y 2.4%, respectivamente (tabla 30). Los demás picos cristalinos registrados, al igual que en la figura 67, pertenecen a restos del proceso de extracción de los productos de corrosión por el proceso de lijado. Otros dos óxidos presentes en este espécimen fueron magnetita con 1.3% y hematita con 0.6%, pero el espectro de rayos X no registró estos picos. En este espécimen es de destacar especialmente, la elevada presencia de óxidos amorfos con un total de 69.1% (tabla 30), lo cual se ha reportado en la literatura como poco frecuente en experimentos de tipo similar con valores superiores al 50% de la masa total⁷³.

Figura 67. Difracción de rayos X para espécimen representativo testigo con relación a/c = 0.5

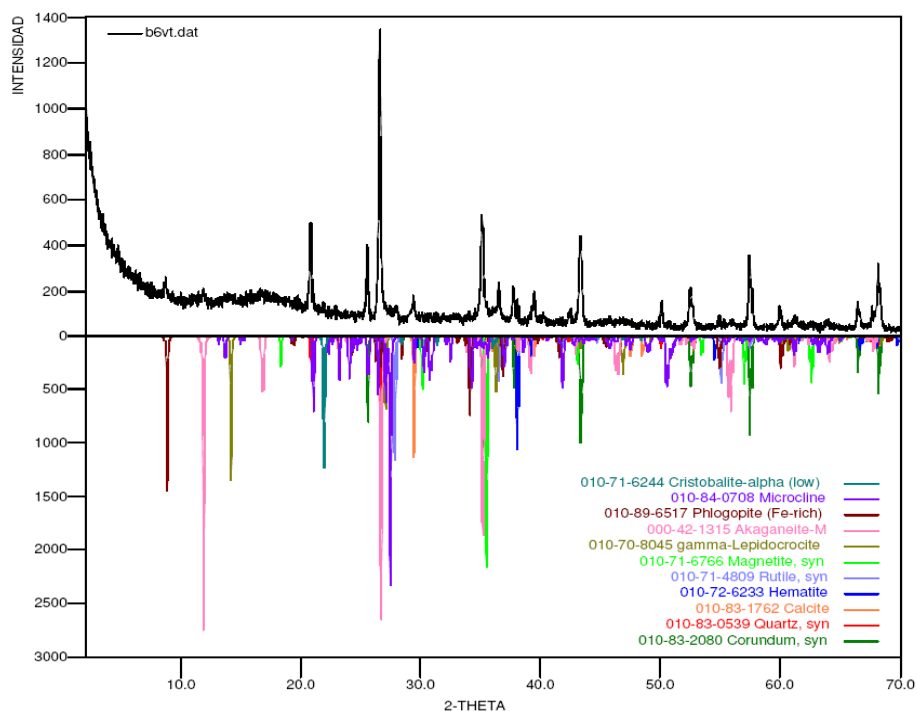


Fuente: autor proyecto.

De particular importancia es la presencia de akaganeita en todas las muestras contaminadas (Figuras 68-71), lo que indica un grado de corrosión en proceso no despreciable incluso en aquellos especímenes contaminados únicamente de manera indirecta (tipo I). Esto se debe a la prematura exposición de las probetas a un ambiente con cloruros (tan solo 24 h después de haber sido fabricadas), lo que permitió la fácil difusión del ión a través de la cobertura de concreto, ya que reportes en literatura indican que la presencia de dicho oxi-hidroxi-cloruro de hierro se presenta en estos ambientes de corrosión únicamente por el

patógeno cloruro⁷⁴. El principal efecto de la akaganeita es un fuerte micro agrietamiento en la interfaz acero-concreto dado la alta cristalinidad que la caracteriza, lo que conduce a una capa de óxido poco adherente y de extrema fragilidad que puede ser exfoliado fácilmente, lo cual se ve directamente reflejado en las densidades de corriente de corrosión registradas por las tres técnicas electroquímicas de uso en el presente trabajo (Figuras 63-65), sobre todo en los especímenes que fueron contaminados en forma directa (tipo D y figuras 76-79 de los análisis SEM en la sección 3.3.2).

Figuras 68. Difracción de rayos X para espécimen representativo B5I: relación a/c = 0.5, 5% de microsílíce y contaminado en forma indirecta



Fuente: autor proyecto.

La presencia de lepidocrocita está asociada, según la literatura, a tempranas edades de formación de la capa de los oxi-hidróxidos del hierro⁷⁵ lo cual puede explicar la ausencia de goetita en el espécimen B5I, presentándose solo •-FeOOH en un 2.4% según el análisis cuantitativo (tabla 30). Es de interés notar que, pese a la presencia de oxi-hidroxi-cloruro con un alto valor de 3.7% (tabla 30), no se detectó por ninguna de las técnicas investigadas un nivel apreciable de corrosión ya que los valores para esta familia en promedio fueron 0.016,

0.05 y 0.25 para las técnicas de resistencia a la polarización lineal, pulso galvanostático y espectroscopía de impedancia electroquímica, respectivamente (Figura 64), lo que parece indicar que los óxidos de alta valencia presentes en la superficie del acero se constituyeron en forma compacta y densa (tabla 30), de tal forma que al tiempo en que fue realizada la prueba (6 meses) todavía no se había despasivado por completo la protección termodinámica del acero por acción de la alcalinidad de la solución de poro.

Hay que anotar que la presencia de microsílíce fue de efecto negativo ya que al comparar el tipo B5I con el B10I (tablas 30,31 y figuras 66, 68 y 69) se nota un aumento en la cantidad de akaganeita del 3.7% al 4.4%, además que en el primero sólo se registró lepidocrocita al 2.4%, mientras que con el 10% de aditivo se registró goetita al 5.3%. Esto puede deberse a los bajos niveles de pH por la presencia simultánea de cloruro y microsílíce en los primeros días de las reacciones de hidratación, situación que favorece la transformación de los oxihidróxidos de hierro. Por otro lado, en las figuras 63-65 se encuentra un aumento en las densidades de corriente de corrosión al pasar de las familias 5I a las familias 10I, situación que está de acuerdo con los resultados XRD aquí expuestos. Finalmente, una observación de la figura 9 deja entrever además, que los valores de potencial E_{corr} en circuito abierto en las familias 10I presentaron una tendencia más pronunciada hacia valores anódicos que los de la familia 5I, indicando el efecto de las diferencias en las morfologías de los óxidos encontrados en las superficies de los aceros.

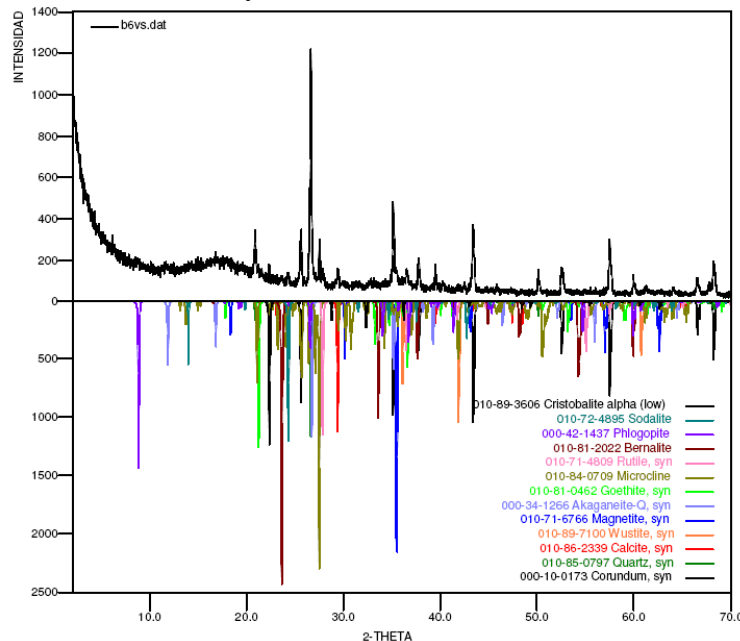
El espectro de rayos X para el espécimen representativo B10I contaminado de forma indirecta con relación a/c = 0.5 y 10% de aditivo se muestra en las figuras 66 y 69. El pico de más alta intensidad registrado en la figura 69 corresponde al óxido de silicio conforme se ha presentado en los dos casos anteriores, el cual en esta ocasión se registró en $2\theta - 26^\circ$ y otro pico de menor intensidad en $2\theta - 20^\circ$, una revisión de los datos cuantitativos muestra que en total suman el 15.3% (tabla 31). Los dos principales productos de corrosión presentes son akaganeita en $2\theta - 35^\circ$ y goetita en $2\theta - 36^\circ$, lo que corresponde cuantitativamente al 4.4% y 5.3%, respectivamente (tabla 31 y figura 66). Otro de los óxidos presentes en el análisis cuantitativo y que no se registró en el espectro con un pico relevante, fue el óxido de alta valencia magnetita con 2.3% (tabla 31). Este óxido también contribuye a revelar presencia de corrosión pero, comparado con la akaganeita y la goetita, es mucho más estable y genera una capa más densa y uniforme. Al igual que el espécimen tipo 5I, en este caso de 10I la cantidad de amorfos también revela un número de extrema importancia con un 56% de la masa total (Figura 66 y tabla 31).

En las figuras 66 y 70 el mayor pico detectado para el espécimen B5D correspondió al óxido de silicio en $2\theta - 28^\circ$, en correspondencia con el 27.5%

registrado por el análisis cuantitativo de la tabla 32. La akaganeita fue el oxi-hidróxi-cloruro de hierro con mayor proporción encontrado de todos los especímenes investigados en el presente trabajo con un 7.7% y picos en $2\theta - 11^\circ$, 35° y 56° , asimismo, se registraron picos de goetita en $2\theta - 38^\circ$ y calcita en $2\theta - 39.5^\circ$. La alta presencia de akaganeita se atribuye a la llegada del anión cloruro a la interfaz acero-concreto dado el tipo de contaminación empleado en forma directa y por difusión a las 24 h de fabricado el espécimen. La goetita también es otro oxi-hidróxido típico de un estado avanzado de corrosión.

Finalmente, en las figuras 66 y 71 se muestran los datos y el espectro para el espécimen característico de la familia tipo B10D respectivamente. El mayor pico corresponde al cuarzo en $2\theta - 27^\circ$ con un 40.1% en la cuantificación (tabla 33). Entre los oxi-hidróxidos de hierro la goetita fue la más representativa con un 10.1% en cuantificación (tabla 33) y registrada en el espectro en $2\theta - 20.5^\circ$, le sigue la akaganeita con un 5.8% (tabla 33) y un pico en $2\theta - 35^\circ$, también se registra la presencia de lepidocrocita con 4.9% (tabla 33) y un pico en $2\theta - 38^\circ$. En este espécimen fue donde se registró la mayor cantidad de goetita entre las muestras analizadas, y como era de esperarse junto con la familia B5D, registraron los mayores porcentajes de $\bullet\text{-FeOOH}$ dado el proceso de contaminación directo a las 0 h y por difusión a las 24 h.

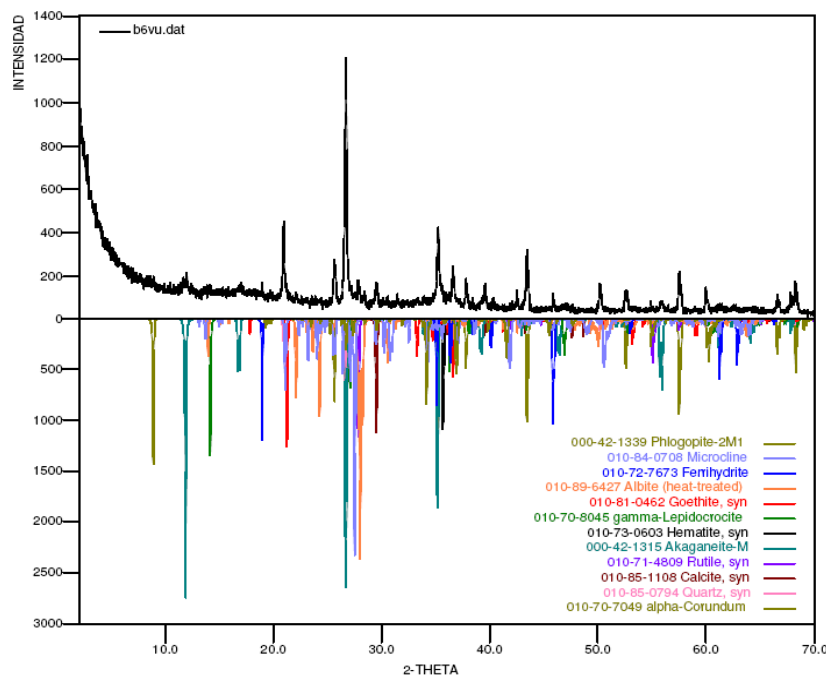
Figura 69. Difracción de rayos X para espécimen representativo B10I: relación $a/c = 0.5$, 10% de microsíllice y contaminado en forma indirecta



Fuente: autor proyecto.

En los especímenes contaminados de forma directa se encontraron los dos principales oxi-hidróxidos en los concretos reforzados, además del principal oxi-hidroxi-cloruro indicativo de corrosión por anión cloruro²⁸. Una revisión de los datos obtenidos de la prueba termodinámica de potencial en circuito abierto revela que en estas familias (tipo D) fue donde se presentaron los valores de potencial menos catódicos (Figura 9) y simultáneamente se observa en las figuras 63-65 que en los especímenes tipo D fue donde se registraron las densidades de corriente de corrosión más altas en cualquiera de las tres técnicas investigadas y de este modo, nuevamente se encuentra perfecta armonía en los resultados de difracción de rayos X, termodinámicos y cinéticos.

Figura 70. Difracción de rayos X para espécimen representativo B5D: relación $a/c = 0.5$, 5% de microsílíce y contaminado en forma directa



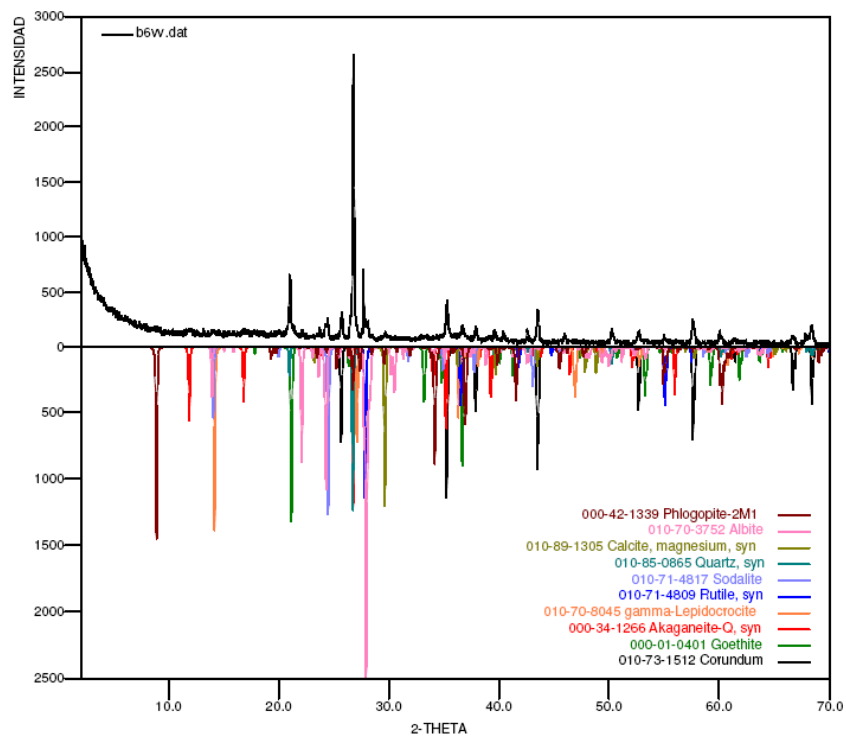
Fuente: autor proyecto.

El hecho de encontrar potenciales tan anódicos como los registrados en la figura 9 con presencia de los oxi-hidróxidos y el oxi-hidroxi-cloruro está indicando una fuerte actividad de los iones Fe^{2+} en los procesos eléctricos dentro de las estructuras atómicas de los óxidos en cuestión, lo que favorece el desarrollo de los procesos electroquímicos entre los cátodos y los ánodos locales del proceso de picado. Esto fue indicado por todas las técnicas electroquímicas y por la

termodinámica aquí investigada, y la presencia de aditivo bajo las condiciones de experimentación no favoreció el comportamiento ante el fenómeno de corrosión, por el contrario, se produjo un deterioro acelerado al pasar del 5 al 10% en microsílíce.

La literatura menciona altos valores de capacitancia para los casos de capas de óxido en la superficie del acero de refuerzo, que en algunos casos han llegado a ser tan altos como 0.1 F/cm^2 o incluso mayor⁷⁶. Desde este punto de vista podría quedar justificada la presencia de altos valores de capacitancia de la doble capa eléctrica, e incluso se podría presentar la posibilidad de la asociación de reacciones redox en la fase sólida del óxido, sin embargo, una revisión de la figura 39 donde se registraron los valores de capacitancia de la doble capa eléctrica, no confirma la presencia de dichas reacciones, ya que los mayores valores de capacitancia son del orden de $250 \mu\text{F/cm}^2$ y se registraron valores tan bajos como los de $20 \mu\text{F/cm}^2$ sin encontrarse ningún patrón claro y contundente entre el volumen de cristalinios analizados y los valores de capacitancia.

Figura 71. Difracción de rayos X para espécimen representativo B10D: relación a/c = 0.5, 10% de microsílíce y contaminado en forma directa



Fuente: autor proyecto.

Por otro lado, se encontró una importante relación entre la presencia de óxidos amorfos en las familias y el valor de capacitancia en la doble capa eléctrica, lo que parece indicar el carácter capacitivo de esta clase de óxidos en la superficie del acero. Por ejemplo, observando la figura 66 se encontró que la familia con mayor porcentaje de óxidos amorfos fue la 5I con un 69.1% a la que le siguió la tipo 10I con el 56%, asimismo, en la figura 39 se observa que este mismo orden se conserva para los valores de capacitancia eléctrica. Sin embargo, una observación de la figura 43 sobre valores de resistencia a la polarización no cumplió el mismo patrón, así como tampoco lo hizo en las figuras 63 – 65 sobre densidades de corriente de corrosión, donde los tipos D arrojaron los más altos valores, situación que también se presentó en la figura 9 sobre valores de potencial de corrosión en circuito abierto, donde los potenciales más anódicos se registraron en los especímenes tipo D y no en la serie 5I. El hecho que los altos valores de los óxidos amorfos no estén asociados con altos valores de densidad de corriente de corrosión ni con potenciales anódicos es un indicativo de la tendencia no destructora de esta clase de óxidos, sin llegar a elevarlos a la categoría de óxidos protectores, dado la posible asociación con la capacitancia en las capas de Helmholtz.

Otra forma de confirmar la ausencia de reacciones redox en la superficie del acero es por medio del registro de las constantes de reacción y también por medio de la técnica de pulso galvanostático, siendo esta última la de mayor valor con alrededor de 46 s los cuales se presentaron en las probetas tipo testigo como era obvio de esperarse. En trabajos como el de Feliu et al.⁷⁷, se han encontrado respuestas a pasos de potencial de valores tan altos como 900 s de tiempo e incluso han existido probetas que nunca alcanzaron estado estable y todas estas desviaciones en las respuestas a los estímulos eléctricos y/o de potencial son características de fuertes películas de óxidos adheridos a la superficie. Si bien está definida la ausencia de reacciones redox en la superficie del acero, en los especímenes tipo D no se descarta la posibilidad de que los oxi-cloruros se estén comportando de otra forma posible, como lo hace el electrodo poroso y ésta sea la causa de los valores de potencial tan anódicos registrados en la figura 9, lo que podría dar lugar a una depolarización en la reacción catódica del proceso electroquímico y, por ende, a registrar altos estados anódicos.

En el presente trabajo no se encontró ningún patrón en cuanto a la cantidad de masa de akaganeita, lepidocrocita o goetita Vs. la densidad de corriente de corrosión. Lo mismo se puede decir de los óxidos de alta valencia, excepto, la ligera relación detectada en los análisis entre los óxidos amorfos y los valores de capacitancia lo cual resulta interesante ya que este último patrón se asemeja al encontrado en otras investigaciones sobre aceros de refuerzo^{75,78}. Por ejemplo, la literatura ha reportado patrones de comportamiento entre los óxidos

formados y la velocidad de corrosión medida; autores como Yamashita et al.⁷⁸, analizaron cuantitativamente por el método de XRD los óxidos constituyentes de aceros expuestos durante 17 años encontrando una cantidad de amorfos entre el 61-87 de porcentaje de masa con una pequeña cantidad de •-FeOOH y magnetita, así como una relación directa lineal entre la tasa de corrosión y el porcentaje de masa de akaganeita. Por otro lado, Stratmann et al.⁷⁵ estudiaron el comportamiento de la corrosión en iones puros, y la reducción y reoxidación del óxido en detalle, donde se reportó una relación entre el óxido y los estados tempranos de formación, así como la información que •-FeOOH fue electroquímicamente estable y sirvió como inhibidora de la corrosión, mientras que •-FeOOH y la magnetita fueron fácilmente reducidas y activas por corrosión durante los procesos de secado y humedecido. Con los estudios de Yamashita et al.⁷⁸ sólo se coincide en las cantidades de óxidos amorfos simultáneamente con las pequeñas cantidades de •-FeOOH y magnetita, mientras que con los estudios de Stratmann et al.⁷⁵ no se encuentra ninguna coincidencia ya que, como ya se dijo antes, en la presente investigación no se registró ningún patrón claro y contundente entre los óxidos cristalinos y las densidades de corriente de corrosión, posiblemente debido a la temprana edad relativa de los especímenes de prueba con solo 6 meses de exposición salina, o debido a la sinergia de efectos de pH y química local por la forma de construcción de las probetas.

3.3.2 Análisis SEM. A continuación se exponen los resultados de los análisis SEM obtenidos en las probetas de investigación y se relacionan las morfologías encontradas con los principales parámetros de corrosión registrados por las técnicas electroquímicas empleadas en la presente investigación, así como con los análisis de difracción de rayos X anteriormente descritos.

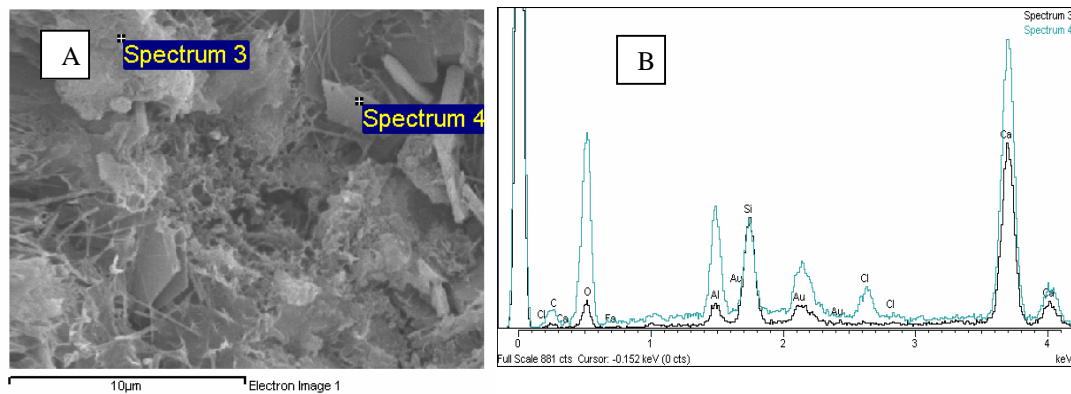
El pH del acero en el concreto es establecido por el complejo equilibrio entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-S-H y la solución de poro⁷⁹. La penetración del ión cloruro dentro del concreto reforzado, con relativamente alta permeabilidad y absorbitividad, puede destruir la capa de óxidos protectores la cual se establece y mantiene en ambientes alcalinos con $\text{pH} = 12.5 - 13.5$ que rodean al acero de refuerzo⁷⁹. Los especímenes bajo corrosión en estudio sufrieron un proceso de deterioro prematuro por difusión del ión después de tan sólo 24 h de fabricados y la serie tipo D fue de hecho, fabricada con los cloruros en la mezcla. Estos procesos de hidratación acelerada (modificada) en presencia de cloruros, se cree que inducen complejos cambios morfológicos que repercuten en los procesos de electrodo y en la matriz cementicia.

Con el objeto de analizar la microestructura de los productos de corrosión o de la matriz cementicia se empleó análisis SEM en sitios de interés y

posteriormente se comparó la información con los resultados de análisis XRD y los datos de potencial de corrosión en circuito abierto, densidad de corriente de corrosión por LPR, densidad de corriente de corrosión por EIS y densidad de corriente de corrosión por GPM.

Imágenes representativas SEM son dadas en las figuras 72-77 donde las micrografías revelan claramente las diferencias en la morfología de los productos de hidratación y los productos de corrosión inducidos por la presencia de cloruros por mezcla o por difusión. A continuación se exponen las micrografías del espécimen tipo B5I en la matriz cementicia (Figuras 72 y 73).

Figura 72. Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B5I donde se destaca la fase AF_m



A: Imagen SEM; B: Espectro EDX
Fuente: autor proyecto.

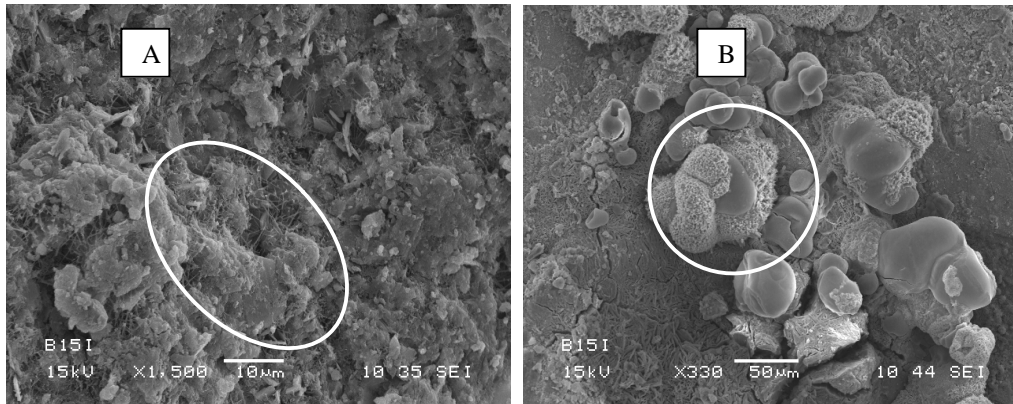
En la figura 72 (A) se registra la morfología de la matriz cementicia del espécimen en corrosión tipo 5I a una resolución de 4000x y en la misma figura (B) se encuentra el análisis EDX para dos puntos específicos del área investigada, referenciados como espectros 3 y 4. En las áreas investigadas se evidencia la ausencia del mineral de hierro que, si bien no debería estar presente en la matriz cementicia, en los casos más críticos de corrosión avanzada por transporte de masa se alcanzan a evidenciar en estos sitios. Del análisis EDX se puede evidenciar la presencia de carga superficial positiva de los geles de C-S-H por la alta relación Ca/Si.

El anterior resultado era esperado, ya que el tipo de especímenes 5I presentó difusión del anión cloruro a las 24 h de fabricado, y la evidencia por SEM

demuestra que la solución de poro no ha perdido del todo la alcalinidad dado que los álcalis aún se encuentran en circulación, siendo los cloruros libres y los hidroxilos los que tiende a ser atrapados por electroneutralidad; sin embargo, la corriente iónica se ve favorecida por el primer factor en mención. También se puede observar el anión cloruro en la estructura molecular del concreto (B, figura 72) por su participación en las reacciones de hidratación a temprana edad, lo que posiblemente dio origen a la formación de cloro-aluminatos de calcio hidratados, ya que en el análisis EDX se registra Ca, Al y Cl⁻ (B, figura 72). Sin embargo la formación de esta fase AF_m no es desfavorable sino que, por el contrario, la estructura de los cloro-aluminatos ayuda a inmovilizar iones libres de cloruro y esto impide que una mayor cantidad de ellos entren en reacción química con la superficie del acero, previo transporte por los caminos conductores interconectados formados por los inadecuados procesos de curado⁸⁰.

En la figura 22 del ángulo de fase en el espectro de impedancia se observa (círculo 2) el excelente desempeño de esta familia de probetas, al estar su comportamiento capacitivo en baja frecuencia comparado con la altura del registrado por la familia testigo. En la figura 33 de la morfología del pulso galvanostático se observa una gran sobrepolarización de 150 mV desde el potencial de corrosión, lo que apoya una vez más el excelente estado registrado por EIS y en esta figura también se hace evidente la distinción entre este tipo de probetas serie I de la familia tipo D. En la figura 43 del registro de resistencia a la polarización por ajuste de circuitos equivalentes desde datos de pulso, se mantiene la tendencia encontrada en la morfología del relajamiento en voltaje por la misma técnica y el valor de R_p con alrededor de 300 k•.cm² se ubica por encima de cualquiera registrado por las probetas tipo D (Figura 33), lo mismo que sucede con la resistencia alcanzada por el concreto a este tiempo de hidratación donde se observa un valor R_c aproximado de 800 k•.cm². Finalmente, en la figura 64 se registran los nobles valores de densidad de corriente de corrosión por todas las técnicas electroquímicas: 0.05 (GPM), 0.01 (LPR) y 0.25 (EIS), lo que demuestra tanto cuantitativa como cualitativamente, por el criterio de Andrade-Alonso, el estado pasivo de la familia de probetas en estudio.

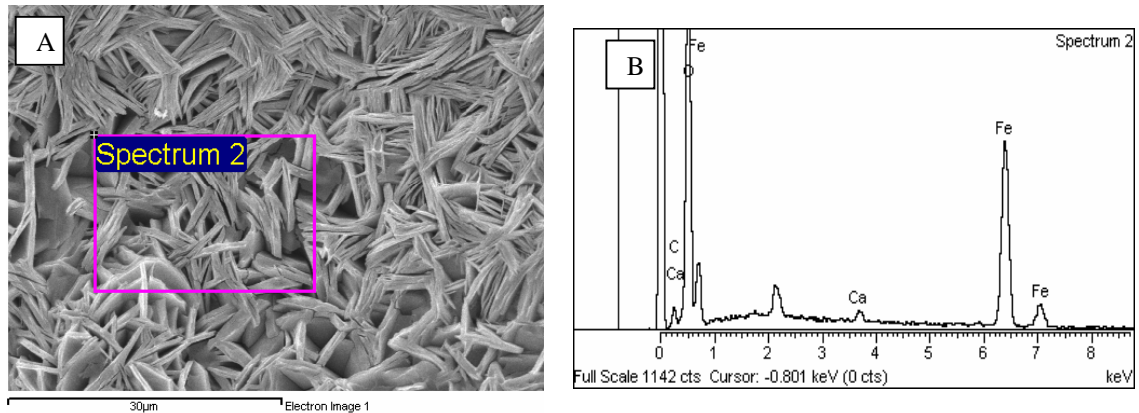
Figura 73. Detalles en la Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B5I



A: Interfase acero-concreto; B: Productos de corrosión en la superficie de la varilla
Fuente: autor proyecto.

En la parte B de la figura 73 se observan los productos de corrosión, con una amplificación de 330x, de una muestra tomada sobre la superficie de la varilla de refuerzo; en esta figura se puede concluir la existencia de una capa compacta y no porosa, al parecer formada por óxidos estables de alta valencia como los registrados en la tabla 30 y la figura 66 de los análisis XRD. Sin embargo, se aprecia la formación de una morfología globular posiblemente de oxi-hidroxidos de hierro alojada sobre la capa más inferior registrada en la parte B por fuera del círculo. Se cree que esta morfología globular está asociada con la lepidocrocita registrada en la tabla 30 y figura 66 del análisis XRD y se comprueba con la parte A de la micrografía, donde se aprecia claramente la diferencia en las morfologías de las capas vistas a un aumento de 1500x en la interfaz acero-concreto. Se destaca la ausencia de akaganeita en estas micrografías, pero este dañino oxi-hidroxi-cloruro se registró en los análisis XRD (tabla 30 y figura 66) y es de esperarse que se presente en algún lugar de la superficie del acero, sólo que desafortunadamente no se detectó en los sitios seleccionados para llevar a cabo los presentes SEM.

Figura 74. Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B5D

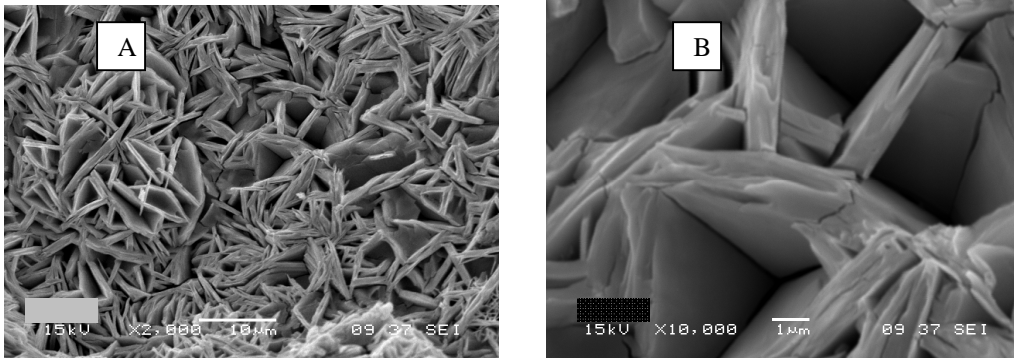


A: Registro de los productos de corrosión en la interfase acero-concreto; B: Análisis EDX
Fuente: autor proyecto.

La gran cantidad de hierro encontrado en el análisis EDX, acompañado de una cantidad aún mayor de óxido de silicio (SiO_2) (parte derecha, figura 74 donde aparece sólo como O por nomenclatura), dejan entrever el estado avanzado de deterioro del electrodo, lo que puede tener como consecuencia un microagrietamiento en la pasta de cemento y, por ende, un fácil transporte de material iónico que favorece el proceso de corrosión. En la figura 22 se evidencia el bajo comportamiento capacitivo presentado por esta familia de especímenes, lo que conduce a bajos valores de la pendiente Bode en la región de baja frecuencia y por ende, a relativamente altas densidades de corriente de corrosión: 0.037 por LPR, 0.50 por GPM y 0.39 por EIS. En la figura 77 se muestran dos detalles de los productos de corrosión en otros sitios diferentes de la superficie metálica de la probeta investigada.

En la figura 75 se aprecia claramente la morfología en forma laminar, la cual corresponde a depósitos de akaganeita. La morfología de este tipo de oxihidroxí-cloruros de hierro es la más desfavorable, ya que genera una capa de productos de corrosión muy cristalina y poco adherente, lo que se refleja en las altas densidades de corrientes de corrosión y pérdida de propiedades de resistencia en los electrodos sobre los cuales se aloja. El resultado fue confirmado por el análisis de difracción de rayos X en la tabla 30 y figura 66 donde se puede observar el alto valor de akaganeita, el cual de hecho, es el más alto registrado en todos los especímenes de investigación en el presente trabajo representando un 7.7% de la masa total.

Figura 75. Productos de corrosión en la superficie de la varilla de refuerzo para especímenes tipo B5D



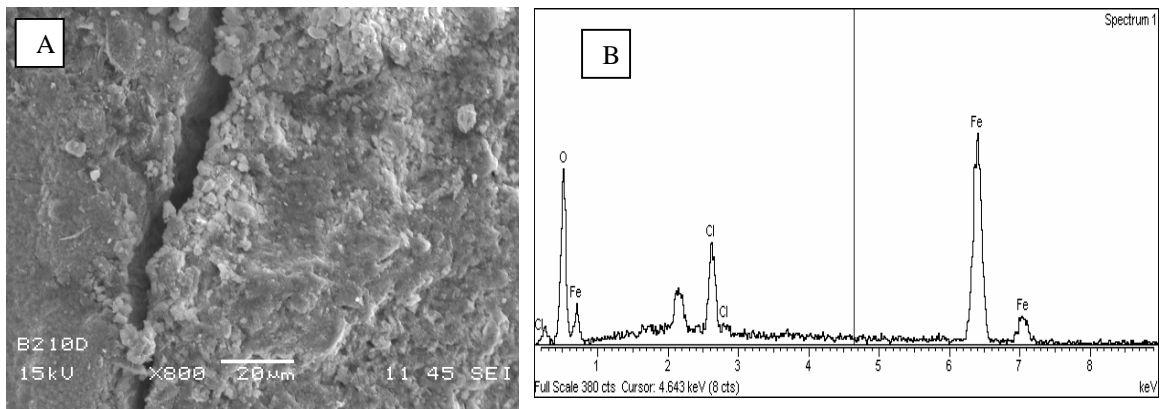
A: 2000x; B: 10000x
Fuente: autor proyecto.

En la figura 22 del ángulo de fase en el espectro de impedancia, se puede observar el pésimo comportamiento en la región de baja frecuencia, lo cual origina una pérdida de resistencia a la polarización del material. En la figura 33 de la morfología del pulso galvanostático se evidencia el comportamiento de este tipo de especímenes a una baja sobrepolarización de 80 mV, lo que demuestra el avanzado estado de deterioro por corrosión del acero de refuerzo. En la figura 43 se observan valores de resistencia a la polarización del orden de tan sólo $20 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$, lo que refleja el efecto de la morfología del oxi-hidroxidocloruro antes descrito. En la figura 52 también se evidencia el valor más bajo (alrededor de tan solo $50 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$), junto con la familia homónima tipo 10D, lo que puede conducir a pensar en microagrietamientos del material, lo cual conduce a su vez, a un aumento en los caminos conductivos pese a la presencia de la adición puzolánica que en teoría debería de evitar esta situación. Finalmente, cabe destacar los altos valores en las densidades de corriente de corrosión registradas para estos especímenes por las tres técnicas electroquímicas diferentes: 0.0369 por LPR, 0.39 por EIS y 0.50 por GPM.

La familia de especímenes con 10% de adición de microsílíce y tipo de contaminación directa (Figura 78) reveló la presencia de partículas de NaCl acumuladas en la interfaz acero-concreto. Este tipo de hallazgos era esperado, dada la forma de contaminación de los especímenes con cloruros disueltos en la mezcla de cemento siendo las altas densidades de corriente de corrosión registradas por las tres técnicas electroquímicas su efecto más prominente. En la figura 64 se observan altos valores de densidad de corriente de corrosión con 0.68 por GPM, 0.39 por EIS y 0.040 por LPR. En la figura 52 se aprecia un

valor extremadamente bajo (inferior a $50 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$) para la resistencia del concreto en esta familia. En la figura 43 se registra un valor de tan sólo $15 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ para la resistencia a la polarización. En la figura 33 de la morfología del pulso se puede ver un valor de sobrepolarización de tan solo 50 mV , siendo el más bajo registrado por la técnica de pulso en toda la familia del tipo B. Finalmente, en el espectro de impedancia se destaca el menor valor de módulo total de impedancia del espécimen B10D (Figura 21) y un comportamiento absolutamente contrario al registrado por el espécimen pasivo en el ángulo de fase en la región de baja frecuencia de la figura 22.

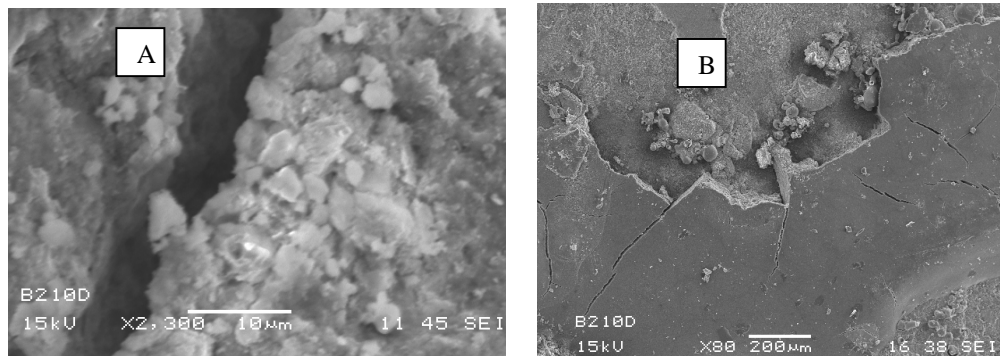
Figura 76. Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B10D



A: Productos de corrosión en la interfase acero-concreto; B: Análisis EDX
Fuente: autor proyecto.

En la parte A de la figura 76 se destaca la típica microfisuración inducida por la expansión de los productos de corrosión en la interfaz acero-concreto, lo cual induce en la matriz cementicia la formación de caminos conductores por los cuales puede transportarse el anión cloruro fácilmente y alcanzar la varilla de refuerzo lográndola despasivar, además, en la varilla misma la microfisuración ayuda a a la exfoliación de la capa de productos de corrosión lo que genera su fácil desprendimiento o impide la formación de cualquier otra capa compacta. En la parte izquierda de la figura 77 se muestra una ampliación a $2300\times$ donde se detalla la presencia de los gránulos de NaCl que efectivamente lograron alcanzar la interfaz y en la parte derecha de la misma figura se muestra el efecto de microagrietamientos en la región correspondiente a la matriz de cemento la cual sufrió el efecto de la expansión de los productos de corrosión.

Figura 77. Detalles en la Microestructura en la matriz cementicia del espécimen tipo B10D



A: Presencia de NaCl libre en la superficie de la varilla de refuerzo a 2300x;
B: Microagrietamiento inducido por expansión de los productos de corrosión en la interfase
Fuente: autor proyecto.

La morfología cúbica presentada en la figura 77 (A) es inequívocamente atribuida al arribo de cristales de cloruro de sodio en la interfaz acero-concreto. Ésto explica los hallazgos del oxi-hidroxi-cloruro de hierro en los análisis XRD (Figura 66 y tabla 33). Asociado a este daño local por los cloruros, están los valores extremadamente bajos en los principales parámetros electroquímicos registrados por EIS y especialmente por GPM. Dada la presencia de NaCl en la interfaz es de esperarse una pendiente de Bode por EIS con tendencia a cero, lo que produce una alta densidad de corrosión por ser una interfaz debilitada por fragilidad y propensa al crecimiento de capas de óxido poco adherentes y altamente cristalinas. Por esta razón se presentaron los valores de la resistencia a la polarización del orden de tan solo $15 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ comparado con valores de $120 \text{ k} \cdot \text{cm}^2$ para los especímenes de referencia (Figura 43).

4. CONCLUSIONES

Del presente estudio se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El comportamiento de R_p por circuitos equivalentes a partir de datos obtenidos por la técnica de pulso galvanostático, presenta completa armonía con la tendencia encontrada en la técnica de potencial en circuito abierto en valores de E_{corr} , pese a la presencia de aditivo en la mezcla y a las diferencias en fundamentación de cada una ya que GPM es de carácter cinético mientras que OCP es de naturaleza netamente termodinámica.
- Entre los especímenes contaminados, la familia A5I presentó los mejores comportamientos ante corrosión (i_{corr} y E_{corr}) en las técnicas electroquímicas investigadas. Esto fue posiblemente debido a la reducción de la interconexión de la porosidad por el empleo de humo de sílice en la matriz cementicia; sin embargo, el 5% parece ser una dosificación adecuada al momento de intervenir prematuramente el cloruro, como en el presente caso, a las 24 h ya que las probetas construidas con el 10% de humo de sílice (A10I) presentaron un comportamiento inferior en todas las medidas registradas.
- Se presentó reacción negativa entre la microsílice como agente aditivo y la presencia de cloruros lo cual se registró en todas las probetas contaminadas (tipo D y tipo I). El aspecto negativo en el comportamiento se debe a descensos en los valores de potencial de corrosión en circuito abierto posiblemente como consecuencia de la caída local del pH de la solución de poro en la interfaz acero-concreto, o a los cambios en la química de hidratación a temprana edad.
- La medida del grado de deterioro por corrosión utilizando el método de pulso galvanostático registró un incremento partiendo de las probetas contaminadas con el 5% de aditivo y contaminación indirecta, hasta llegar a la familia con 10% de aditivo y tipo de curado directo. La misma tendencia se registró en las dos técnicas cinéticas de EIS y LPR, así como en la termodinámica de OCP.
- Se confirmó la subestimación de las tasas de densidades de corriente de corrosión registradas en la literatura por el método de resistencia a la

polarización lineal, comparado con los datos registrados por GPM y EIS.

- En las medidas de densidad de corriente de corrosión no se detectó ningún patrón claro entre las técnicas cuantitativas LPR, EIS y GPM con respecto al incremento de aditivo, sólo se destacaron los factores relación a/c y tipo de contaminación. Asimismo, las diferencias encontradas entre las medidas a los especímenes tipo I y su respectivo homólogo (tipo D), son atribuidas a deterioro del electrodo de trabajo por mala calidad del concreto en las series tipo D, antes que por efectos de la matriz del material propiamente dicha.
- Las tres técnicas electroquímicas cinético-cuantitativas empleadas en la investigación: LPR, EIS y GPM estuvieron en completo acuerdo en cuanto a la tendencia global del comportamiento ante la corrosión de las familias investigadas, ordenadas en orden decreciente: familia testigo (tipo T), familia indirecta (tipo I) y familia directa (tipo D). Este mismo comportamiento también fue registrado por la técnica electroquímica termodinámica-cualitativa OCP, lo que demuestra el acuerdo registrado en la investigación entre la cinética y la termodinámica de la corrosión.
- Para la interpretación de los datos de pulso galvanostático en el tiempo de dominio, fue necesario emplear un circuito eléctrico tipo Randles de primer orden en las familias de probetas tipo testigo y tipo 5I, mientras que se requirió de un ajuste de segundo orden en las familias: tipo 10I, tipo 5D y tipo 10D. Las diferencias de ajuste posiblemente fueron debidas a efectos de interferencia de las capas de óxido formados en las probetas de mayor grado de deterioro como son las de ajuste no lineal.
- La morfología de las gráficas obtenidas por el paquete comercial EXCEL[®] en el tiempo de dominio, como respuesta a la señal galvanostática de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ de intensidad y 10 s de duración en todas las relaciones a/c, tipos de contaminación y porcentajes de aditivo, estuvo en completo acuerdo con la teoría de pulso galvanostático en cuanto a los sobrepotenciales de polarización y tiempos de relajación alcanzados.
- Los resultados de capacitancia interfacial proveniente del ajuste con circuito equivalente de los datos de pulso galvanostático en los especímenes pasivos estuvieron conforme a lo esperado con valores del orden de $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$; sin embargo, en los especímenes activos se reveló un comportamiento atípico, ya que se registraron los mayores valores de

capacitancia en los especímenes contaminados menos activos (tipo I) y los valores más bajos de capacitancia se obtuvieron en los especímenes contaminados más activos (tipo D). Sin embargo, el aumento de capacitancia conforme se pasa de una relación a/c de 0.4 hacia una de 0.6 sí se hace evidente en los registros de todas las familias. Esto hace pensar que los resultados de capacitancia encontrados son propios del sistema electroquímico y no debido a un mal condicionamiento del circuito de ajuste.

- Los valores de resistencia a la polarización, a diferencia del comportamiento encontrado en el ajuste con circuitos equivalentes para la capacitancia interfacial, fueron coherentes con el comportamiento esperado en el cual los especímenes pasivos registraron los valores más altos de polarización ($1.6 \times 10^6 \cdot \text{cm}^2$) mientras que en las familias activas tipo D se obtuvieron los valores más bajos ($50 \times 10^3 \cdot \text{cm}^2$). No existe contradicción en estos resultados con los de la capacitancia de la doble capa si se tiene en cuenta que los reportes de la literatura⁶⁰ indican que la densidad de corriente de corrosión en los procesos de electrodo en los concretos son más afectados por la resistencia a la polarización (R_p) que por la capacitancia de la doble capa (C_{dl}).
- Los mayores valores de resistencia a la polarización fueron encontrados en los especímenes testigos y no en los concretos del tipo I o incluso tipo D que son quienes portaban aditivo en la mezcla. Esto demuestra que no se presenta una influencia de las propiedades del seno del material en la determinación de parámetros electroquímicos que son propios e inherentes a la interfaz acero-concreto registrados por el método de pulso galvanostático.
- La resistencia del concreto obtenida por ajuste de circuitos equivalentes a partir de datos de pulso estuvo influenciada estadísticamente por los tres factores intervinientes en conjunto: al disminuir la relación a/c se aumentó la calidad del concreto, al pasar de contaminación indirecta a directa se disminuyó la calidad del concreto y a diferencia de los parámetros interfaciales (C_{dl} y R_p), en el caso de R_c , sí se registró un efecto estadístico significativo mostrando un aumento en la resistencia del concreto al pasar del 5 al 10% de adición en microsílíce.
- En todas las familias investigadas: tipo A, B y C, se encontró el mismo patrón de registro en el cual, los concretos de mejor calidad como lo son en cada caso aquellos con denominación T, 5I y 10I, estuvieron representados por el siguiente orden de registro en la densidad de

corrosión tomada de mayor a menor: EIS > GPM > LPR, pero en los concretos con menor calidad (los de denominación 5D y 10D), la relación que los representa es: GPM > EIS > LPR. Con esto se concluyó que la prevalencia de la lectura en la técnica GPM sobre EIS en los concretos de calidad más desfavorable, se debió a un detrimento del electrodo de trabajo y no a efectos del seno del material.

- En los especímenes contaminados de forma directa (tipo D) se encontraron los dos principales oxi-hidróxidos (\bullet -FeOOH y \bullet -FeOOH) en los concretos reforzados activos por corrosión en el refuerzo, además del principal oxi-hidroxi-cloruro $[\text{Fe}^{3+}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})]$ indicativo de corrosión específica por anión cloruro, lo cual concuerda con los datos obtenidos de la prueba termodinámica de potencial en circuito abierto, donde se revela que en estas familias (tipo D) fue donde se presentaron los valores de potencial menos catódicos y fue en este tipo de especímenes donde se registraron las densidades de corriente de corrosión más altas en todas las técnicas electroquímicas investigadas.
- En los análisis de difracción de rayos X y las técnicas electroquímicas investigadas, se encontró una importante relación entre la presencia de óxidos amorfos y el valor de capacitancia en la doble capa eléctrica, lo que parece indicar un carácter capacitivo de esta clase de óxidos en la superficie del acero. Sin embargo, el hecho que los altos valores de los óxidos amorfos no estén asociados con potenciales anódicos, ni con altos valores de densidad de corriente de corrosión, es un indicativo de la tendencia no destructora de esta clase de óxidos, sin llegar a elevarlos a la categoría de óxidos protectores, dado la posible asociación con los valores de capacitancia interfacial.
- En los especímenes pasivos sólo se registraron óxidos de hierro de alta y baja valencia, sin detectarse ningún oxi-hidróxido u oxi-hidroxi-cloruro de hierro nocivo, lo cual indica un estado de corrosión no severo; sin embargo, no deja de ser importante la cantidad de óxidos amorfos encontrados con el 28.1% así como la mayor presencia de calcita con 8.9% entre los especímenes investigados.
- Para los concretos activos por corrosión en ambientes de cloruro por difusión (tipo I) o por mezcla + difusión (tipo D), los productos de corrosión encontrados por medio de análisis XRD y SEM consistieron principalmente de óxidos cristalinos como goetita, lepidocrocita y akaganeita los cuales fueron confirmados por picos representativos en los caminos de difracción de rayos X y cuantificación EDX en SEM.

5. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS ESTUDIOS

- En la presente investigación se empleó aditivo tipo microsílíce en dos porcentajes (5 y 10%) con relación al peso de cemento. Dado que en las probetas de investigación con contaminación en forma indirecta (tipo I) se encontraron resultados más favorables contra los procesos corrosivos de exposición prematura (24 h) en aquellas fabricadas con el 5% (tipo 5I), más que en las homónimas fabricadas al 10% (tipo 10I), se requiere aumentar el rango de investigación en valores de 2, 4, 6, 8 y 10% de adición en un trabajo futuro, con el fin de determinar de manera más precisa (matemática o estadística) el umbral óptimo de trabajo ante exposición prematura al ingreso del patógeno por vía difusiva, tal y como se realizó en el presente estudio y el mismo rango de trabajo se le puede dar a las probetas contaminadas en forma directa (tipo D), con el objeto de enriquecer las conclusiones obtenidas.
- En el presente trabajo sólo se realizaron una serie de experimentos al cabo de exactamente seis meses después de la construcción de las probetas de trabajo, lo cual no permitió seguir paso a paso el proceso de deterioro de los especímenes investigados en cada uno de sus parámetros electroquímicos de mayor influencia como son la resistencia a la polarización, capacitancia interfacial y resistencia del concreto. En un trabajo posterior se recomienda monitorear periódicamente el comportamiento electroquímico de los especímenes en los parámetros antes expuestos, así como en su potencial de corrosión y en la realización de pruebas destructivas como XRD y SEM. Si este proceso se realiza adecuadamente y sin variar condiciones de experimentación, permitirá conocer la tendencia a futuro del estado electroquímico del sistema y ayudará a reforzar los argumentos para conclusiones finales en cualquier tiempo de la investigación.
- Las investigaciones en el área de corrosión no son sencillas, pero específicamente en el campo de los concretos son en extremo complejas dada la variabilidad inherente a los materiales base cemento y a los materiales compuestos como el concreto reforzado. Adicionalmente se encuentran deterioros en las superficies metálicas originadas por malas condiciones en el transporte o almacenamiento del acero, así como defectos de nivel microscópico inherentes al proceso de fabricación, lo que genera un factor más de aleatorización probabilístico a cualquier estudio de los fenómenos superficiales como la corrosión en esta clase

de materiales. Por esto, se recomienda fabricar un número considerable de réplicas en otras investigaciones con el fin de reducir el posible error estadístico entre probetas, dejando solo el error intrínseco por material. Además, un número grande de probetas permite sortear el problema de las pruebas destructivas como XRD, SEM, Tafel y gravimetría entre otros, no sólo al momento de la prueba final, sino en cualquier tiempo que se desee monitorear el estado electroquímico de los especímenes sin incurrir en pérdidas mayores al momento de las pruebas finales.

- En el presente trabajo, no se reportaron diferencias estadísticas significativas con el empleo de adiciones puzolánicas entre los parámetros electroquímicos interfaciales acero-concreto en cuanto a resistencia a la polarización o capacitancia interfacial por medio de ajustes de circuito equivalente desde los datos de pulso galvanostático, ni en probetas contaminadas de modo directo (tipo D), ni en las indirectas (tipo I). Solo se determinó que el uso de microsílíce era estadísticamente significativo en la resistencia del concreto, esto es, en el seno del material. No obstante, en posteriores trabajos del mismo tipo se recomienda analizar los efectos en la región interfacial, pero empleando un mayor rango de aditivo (por ejemplo 1%, 4%, 6%) tanto en las probetas libres de contaminación como fueron en este caso las testigos (tipo T), como en las contaminadas (tipo D y tipo I). Así mismo, en esta última clase de probetas (tipo I) no se recomienda la contaminación prematura a 24 h tal como se procedió en la presente investigación, ya que de este modo se complica la química de hidratación y se puede llegar a hacer muy difícil diferenciar sin la ayuda de procesos estadísticos entre diferencias en las lecturas de R_p , C_{dl} o i_{corr} debido a efectos del proceso de electrodo, efectos de la matriz del material o a efectos combinados.
- En el trabajo de investigación aquí expuesto solo se empleó microsílíce que es un aditivo de tipo puzolánico. No obstante, existen en el comercio nacional y mundial otra clase de aditivos de amplio uso en las estructuras civiles como son las cenizas volantes y la escoria activada de alto horno, así como otros de naturaleza no necesariamente puzolánica. Con el objeto de generalizar (objetar o confirmar) el tipo de resultados aquí obtenidos con la técnica de pulso o cualquier otra de similar trayectoria en el monitoreo de corrosión en concreto reforzado, se recomienda realizar investigación con especímenes paralelos, cambiando solamente la clase de aditivo empleado. Un trabajo de tal naturaleza generaría muchas luces en el intrincado mundo de los efectos de los aditivos en la corrosión en hormigón armado.

BIBLIOGRAFÍA

¹ **VICO, A.; MORRIS, W. & VAZQUEZ, M.** Evaluación del avance de la corrosión de refuerzos en estructuras de hormigón. *INTEMA: División Corrosión*, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar de Plata. Mar de Plata-Argentina, 2000; 5 p.

² **MORRIS, W. & VAZQUEZ, M.** A migrating corrosion inhibitor evaluated in concrete containing various contents of admixed chlorides. *Cement and Concrete Research* Vol. 32, 2002; pp. 259-267

³ **TORRES ACOSTA, Andres A.; FABELA GALLEGOS, M. J.; HERNANDEZ JIMÉNEZ, José R.; MARTINEZ MADRID, M.; MUÑOZ NOVAL, A. & VAZQUEZ VEGA, D.** Cambios en la rigidez y la resistencia a la flexión en vigas de concreto por corrosión del refuerzo. *Secretaría de Comunicaciones y Transportes instituto mexicano del transporte*. Publicación técnica N° 294. Sanfandila, Mexico. 2002; 71 p.

⁴ **CASTELLOTE, M.; ANDRADE, C. & ALONSO, C.** Accelerated simultaneous determination of the chloride depassivation threshold and of the non-stationary diffusion coefficient values. *Corrosión Science* Vol. 44, 2002; pp. 2409-2424

⁵ **VAYSBURD, A. M. & EMMONS P. H.** How to make today's repairs durable for tomorrow – corrosion protection in concrete repair. *Construction and Building Materials* Vol. 14, 2000; pp. 189-197

⁶ **LIU, YOUPING & WEYERS, RICHAD E.** Comparison of guarded and unguard linear polarization CCD devives with weight loss measurements. *Cement and Concrete Research* Vol 33, 2003; pp. 1093-1101

⁷ **VALLE MORENO, A.; PÉREZ L. T. & MARTÍNEZ M. M.** El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado. *Secretaría de Comunicaciones y Transportes instituto mexicano del transporte*. Publicación técnica N° 182. Sanfandila, Mexico. 2001. 74 p.

⁸ **RED DURAR:** Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. CYTED, Programa Iberoamericano de

Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Subprograma XV Corrosión/Impacto Ambiental sobre Materiales (Maracaibo, Venezuela: CYTED, 1997).

⁹ **HANSSON, C. M.; POURSAEE, A. & JAFFER, S.J.** Corrosion of reinforcing bars in concrete. *Portland Cement Association R&D Serial No.* 3013, 2007; 3 p.

¹⁰ **MINETTI, GRUPO.** Guía practica para diseñar y obtener hormigones durables. Buenos aires, Argentina. pp. 24

¹¹ **JOLICOEUR, C. & SIMARD, MARC ANDRE.** Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. *Cement and Concrete Research* Vol. 20, 1998; pp. 87-101

¹² **TOMBÁ CZ, Etelka.** Adsorption from electrolytes solutions. Edit. University of Szengend, Szengend, Hungary. 2002. pp. 133-138.

¹³ **MILLARD, S. G.; LAW, D.; BUNGEY, J. H. & CAIRNS J.** Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete. *NDT & International* 34, 2001. pp. 409-417.

¹⁴ **FLITT, Harvey J. & SCHWEINSBRG, D. Paul.** Evaluation of corrosion rate from polarisation curves not exhibiting a Tafel region. *Corrosion Science* Vol. 47. 2005. pp.3034-3052.

¹⁵ **ISMAIL, M. & OHTSU, M.** Corrosion rate of ordinary and high-performance concrete subjected to chloride attack by AC impedance spectroscopy. *Construction and Building Materials* Vol. 20. 2006. pp. 458-469.

¹⁶ **GONZÁLEZ DE LA COTERA, Manuel.** La corrosión del concreto en ambiente marino. I Congreso Nacional de Ingeniería Estructural y Construcción, organizado por American Concrete Institute. Perú. 1998. pp. 6-24.

¹⁷ **BRENT, M. Phares; FOUAD, S; FANAOUS, Terry J. WIPF; LEE, Yoon-Si & MILAN J. Jolley.** Evaluation of Corrosion Resistance of Different Steel Reinforcement Types. *Center for Transportation Research and Education.* Iowa State University, 2711South Loop Drive, 2006. 67 p.

¹⁸ **HLADKI, K.; CALLOW, L. & LAWSON, J. L.** Corrosion rates from impedance measurements: an introduction. *British Corrosion Journal* Vol. 15, 1980; pp. 20-25

-
- ¹⁹ **ASTM C876-91.** Estándar test method for half cell potentials of reinforcing steel in concrete. Philadelphia, EE.UU, 1992. 12 p.
- ²⁰ **HAMID, R. & SOLEYMANI M. E.** Comparing corrosion measurement methods to assess the corrosion activity of laboratory OPC and HPC concrete specimens. *Cement and Concrete Research* Vol. 34, 2004. pp. 2037-2044.
- ²¹ **ELSENER B.** Elektrochemische methoden zur bauwerksüberwachung. SIA documentation D020, Schweiz, Ingenieur und Architektenverein, Zürich, 1988; 27 p.
- ²² **GONZALEZ, J.A.** On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of Galvanostatic pulses. *Corrosion Science* Vol. 43, 2001; pp. 611-625
- ²³ **KHAN, M. I. & LYNDALE, C. J.** Strength, permeability and carbonation of high-performance concrete. *Cement and Concrete Research* Vol. 32, 2002; pp. 123-131
- ²⁴ **RILEM:** Technical Document TC 154-EMC, *Materials and Structures* Vol. 36, 2003; pp. 403-558
- ²⁵ **GONZALEZ, J.A.; MIRANDA, J. M. & FELIU, S.** Considerations on reproducibility of potential and corrosion rate measurements in reinforced concrete. *Corrosion and Science* Vol. 46, 2004; pp. 2467-2485
- ²⁶ **VIDEM KETIL.** Electrochemical studies of steel in cement mortar containing chloride and micro-silica. *Corrosion Science* Vol. 49, 2007; pp. 1702-1717
- ²⁷ **PAGE, C. L. & VENNESLAND, O.** Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. *Materials and Structures* Vol. 16, 1983; pp.19-25
- ²⁸ **GONZÁLEZ, J.A.; MIRANDA, J. M.; OTERO, E. & FELIU, S.** Effect of electrochemically reactive rust layers on the corrosion of steel in a Ca(OH)₂ solution. *Corrosión and Concrete* Vol. 49, 2007; pp. 436-448
- ²⁹ **MORRIS, W.; VICO, A. & VAZQUEZ, M.** Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements. *Electrochemical Acta* Vol. 49, 2004. pp. 4447-4453.

-
- ³⁰ **HOU, J. & CHUNG, D. D. L.** Effect of admixtures in concrete on the corrosion resistance of steel reinforced concrete. *Corrosion Science* Vol. 42, 2000; pp. 1489-1507
- ³¹ **GLASS G. K; REDDY R., & BUENFELD N. R.** The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete. *Corrosion Science* Vol. 42, 2000; pp. 2013-2021
- ³² **BOCKRIS, J. O'M. & REDDY, A. K. N.** Modern Electrochemistry, Vol 2, Plenum Press, Ney York, 1977; 883 p.
- ³³ **LIU, Younping & WEYERS, Richard.** Comparison of guarded and unguarded linear polarization CCD devices with weight loss measurements. *Cement and Concrete Research* Vol. 33, 2003; pp. 1093-1101
- ³⁴ **TAYLOR H. F. W.** Cement Chemistry: Hidration of the calcium silicate phases (Chapter 5). *Thomas Telford Publishers*, London, 1998; p. 113.
- ³⁵ **SIMARD M. A.** Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physicochemical Concepts. *Cement and Concrete Research* Vol. 20, 1998; p. 87-101
- ³⁶ **PIERRE, A. ; LAMARCHE, J. M ; MERRIER, R. & FOISSY, A.** Adsorption d' un Fluidifiant du Calcium. *Cement and Concrete Research* Vol. 19, 1989; pp. 692-702
- ³⁷ **PALOMO, A.; FERNÁNDEZ, A.; LÓPEZ, J. L. & LLEYDA, M.** Precast Elements Made of Álcali-Activated Fly Ash Concrete. *ACI International Conference on Fly Ash Silica Fume, Slap and Natural Pozzolans in Concrete.* Las Vegas, EUA, 2004; pp. 530-545
- ³⁸ **ALONSO, C.; ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M. & CASTRO, P.** Chloride Treshold Values to Depassivate Reinforcing Bars Embedded in a Standarized OPC Mortar. *Cement and Concrete Research* Vol. 30, N° 7, July 2000; pp. 1047-1055
- ³⁹ **SAGÜES, Alberto A.; KRANC, S. C. & MORENO, Eric I.** Evaluation of electrochemical impedance with constant phase angle component from the galvanostatic step response of steel in concrete. *Electrochimica Acta* Vol. 41, 1996; pp. 1239-1243

-
- ⁴⁰ **FORD, S. J.; SHANE, J. D. & MASON, T. O.** Assignment of features in impedance spectra of the cement-paste/steel system. *Cement and Concrete research* Vol. 28, 1998; pp. 1737-1751
- ⁴¹ **MONTEMOR, M. F; SIMÓES, A. M. P. & SALTA, M. M.** Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. *Cement and Concrete Composites* Vol. 22, 2000; pp. 175-185
- ⁴² **ANDRADE, C.; SOLER, L.; ALONSO, C.; NOVOA, R. X. & KEDDAM, M.** The importance of geometrical considerations in the measurement of steel corrosion in concrete by means of AC impedance. *Corrosion Science* Vol. 37, 1995; pp. 2013-2023
- ⁴³ **SURYAVANSHI, A. K.; SCANTLEBURY, J. D. & LYON, S. B.** Pore size distribution of OPC and SRPC mortars in presence of chlorides. *Cement and Concrete Research* Vol. 25, 1995; pp. 980-988
- ⁴⁴ **MANSFELD, J. A.** Discussion: electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: limitations and advantages. *Corrosion Science* Vol. 61, 2005; pp. 739-742
- ⁴⁵ **SAGÜES, A. A; CANUL, M. A. P. & SHADI-AL-MANSUR.** Corrosion macrocell behaviour of reinforcing steel in partly submerged concrete columns. *Corrosion Science* Vol. 45, 2003; pp. 7-32
- ⁴⁶ **SATHIYANARANAN, S.; NATARAJAN, P.; SARAVANAN, K.; SRINIVASAN, S. & VENKATACHARI, G.** Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique. *Cement and Concrete Composites* Vol. 28, 2006; pp. 630-637
- ⁴⁷ **GONZALEZ, J. A.; ALGABA, S. & ANDRADE, C.** Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete. *British Corrosion Journal* Vol.15, 1980; pp. 135-139
- ⁴⁸ **NACE.** Corrosion Cost and preventative Strategies in the United States. Report FHWA-RD-01-156, *Prentice NACE International*. 2001; 234 p.
- ⁴⁹ **BIRBILIS, N.; NAIRN, K. M. & FORSYTH, M.** On the electrochemical response and interfacial properties of steel-Ca(OH)₂ and the steel-concrete system measured using galvanostático pulses. *Electrochemical Acta* Vol. 49, 2004; pp. 4331-4339

-
- ⁵⁰ **GONZALEZ, J. A.; COBO, A.; GONZÁLEZ, M. N. & FELIU, S.** On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses. *Corrosión Science* Vol. 43, 2001; pp. 611-625
- ⁵¹ **GONZALEZ, J. A.; MIRANDA, J. M.; BILBILIS, N. & FELIU, S.** Electrochemical techniques for studying corrosion of reinforcing steel: limitations and advantages. *NACE International, Corrosión Science Section* Vol. 61, N° 1, 2005; pp. 37-41
- ⁵² **NEWTON, C. J. & SYKES J. M.** A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete. *Corrosion Science* Vol. 28, N° 11, 1988; pp. 1051-1074
- ⁵³ **LAW, D. W.; MILLARD, S. G. & BUNGEY, J. H.** Galvanostatic pulse measurements of passive and active reinforcing steel in concrete. *NACE International, Corrosion Science Section* Vol. 56, 2000; pp. 48-57
- ⁵⁴ **BIRBILIS, N.; NAIRN, J. M. & FORSYTH, M.** Proceedings of corrosion and prevention. Adelaide, Australia, 2002, Paper N° 21.
- ⁵⁵ **GLASS, G. K.; PAGE, C. L.; SHORT, N. R. & ZHANG, J. Z.** The análisis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science* Vol. 39, N° 9, 1997; pp. 1657-1663
- ⁵⁶ **LAW, D.; MILLARD, S. G.; BUNGEY, J. H. & CAIRNS, J.** Galvanostatic pulse measurements of passive and active reinforcing steel in concrete. *NACE International, Corrosion Science Section* 1998. pp. 49-56.
- ⁵⁷ **BIRBILIS, N.; NAIRN, K. M. & FORSYTH, M.** Transient response analysis of steel in concrete. *Corrosion Science* Vol. 45, 2003; pp. 1895-1902
- ⁵⁸ **LAW, D. W.; MILLARD, S. G. & BUNGEY, J. H.** Galvanostatic pulse measurements of passive and active reinforcing steel in concrete. *NACE publishers*, Department of Civil Engineering, Liverpool University, 2000; pp. 48-56
- ⁵⁹ **HORANYI, G. & LANG, G. G.** Double-layer phenomena in electrochemistry: Controversial views on some Fundamental notions related to electrified interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol 296, 2006; pp. 1-8

-
- ⁶⁰ **BIRBILIS, N. & HOLLOWAY L. J.** Use of time constant to detect corrosion speed in reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Composites* Vol. 29, 2007; pp. 330-336
- ⁶¹ **YEIH, Weichung & CHANG, Jiang Jhy.** A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete. *Construction and Building materials* Vol. 19, 2005; pp. 516-524
- ⁶² **SURYAVANSHI, A. K.; SCANTLEBURY, J. D & LYON, S. B.** Corrosion of reinforcement steel embedded in high water-cement ratio concrete contaminated with chloride. *Cement and Concrete Composites* Vol. 20, 1998; pp. 263-381
- ⁶³ **SCRIVENER, K. L.** Backscattered electron Imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites* Vol. 26, 2004; pp. 935-945
- ⁶⁴ **KATZ A. J. & THOMPSON A. H.** Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Physic Review* Vol. 34, 1986; pp. 8179-8181
- ⁶⁵ **AMERICAN CONCRETE INSTITUTE.** Capitulo peruano. Corrosión en estructuras de Concreto, *Corporación Aceros Arequipa S.A*, Arequipa, Perú, 2000; 234 p.
- ⁶⁶ **BRUCKNER, F. & GJORV, O. E.** Effect of CaCl₂ and NaCl additions on concrete corrosivity. *Cement and Concrete Research* Vol. 34, 2004; pp. 1209-1217
- ⁶⁷ **FELIU, S.; GONZALEZ, J. A.; MIRANDA, J. M. & FELIU, V.** Possibilities and problems of in situ techniques for measuring steel corrosion rates in large reinforced concrete structures. *Corrosion Science* Vol. 47, 2005; pp. 217-238
- ⁶⁸ **RODRÍGUEZ, P.; RAMÍREZ, E. & GONZÁLEZ, J. A.** Methods for Studying Corrosión in Reinforced Concrete. *Magazine of Concrete Research* Vol. 46, 1994; pp. 81-90
- ⁶⁹ **BILBILIS, N. & CHERRY, B. W.** Alternative methodology for on site monitoring of corrosion and remediation of reinforced concrete. *Corrosion Engineering Science Technology* Vol. 39, 2004; pp. 321
- ⁷⁰ **FELIU, S.; GONZÁLEZ, J. A.; MIRANDA, J. M. & FELIU, V.** Possibilities and Problems of in situ Techniques for Measuring Steel Corrosion

Rates in Large Reinforced Concrete Structures. *Corrosion Science* 47, 2005; pp. 217-238

⁷¹ **BASHEER, L.; BASHEER, P. A. M. & LONG, A. E.** Influence of coarse aggregate on the permeation, durability and microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete. *Construction and Building Materials* Vol. 19, 2005; pp. 882-690

⁷² **GONZÁLEZ, J. A.; OTERO, E.; FELIU, S.; BAUTISTA, A.; RAMÍREZ, E.; RODRÍGUEZ, P. & LÓPEZ, W.** Some consideration on the effect of chlorides ions on the corrosion of steel reinforcements embedded in concrete structures. *Magazine of Concrete Research* Vol. 50, 1998; pp 189-199

⁷³ **KAMIMURA, T.; NASU, S.; TAZAKI, T.; KUZUSHITA, K. & MORIMOTO, S.** Mössbauer Spectroscopic Study of Rust Formed on a Weathering Steel and a Mild Steel Exposed for a Long Term in an Industrial Environment. *Materials Transactions* Vol. 43, N° 4, 2002; pp. 694-703

⁷⁴ **BERNAL, J. D.; DASGUPTA, D. A. & MACKKEY, A. L.** The oxides and hydroxides of iron and their structural interrelationships. *Clay Miner Bull*, 1959; pp. 15-30

⁷⁵ **STRATMANN, M. & HOHHMANN, K.** In situ Mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers. *Corrosion Science* Vol. 29, 1989; pp. 1329-1352

⁷⁶ **NISHIMURA, T.; KATAYAMA, H.; NODA, K. & KODAMA, T.** Electrochemical behaviour of rust formed on carbon steel in wet/dry environmental containing chloride ions. *Corrosion Science* Vol. 56, 2000; pp. 935-941

⁷⁷ **FELIU, S.; BASTIDAS, J. M.; GALVAN, J.C.; FELIU, S. Jr.; SIMANCAS, M.; MORCILLO, E. & ALMEIDA, J.** Electrochemical determination of the rusted steel surface stability. *Journal of Applied Electrochemistry* Vol. 23, 1993; pp. 157-161

⁷⁸ **YAMASHITA, M.; MAEDA, A.; UCHIDA, H.; KAMIMURA, T. & MIYUKI, H.** Crystalline Rust Compositions and Weathering Properties of Steels Exposed in Nation-Wide Atmospheres for 17 Years. *Journal of The Japan Institute of Metals* Vol. 65, N° 11, 2001; pp. 967-971

⁷⁹ **GLASSER, F. P.** Chemistry of alkali-aggregate reaction. *Swamy Editors*. New York, 1992; pp. 30-53

⁸⁰ **DENG, M. & TANG, M.** Formation and expansion of ettringite crystals. *Cement and Concrete Research* Vol. 24, 1994; pp. 119-126