

**COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO EN UNA
SOLUCIÓN PORO DE CONCRETO CON CLORUROS Y CARBONATOS**

ELKIN DARIO SALINAS LUNA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA
BUCARAMANGA**

2012

**COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO EN UNA
SOLUCIÓN PORO DE CONCRETO CON CLORUROS Y CARBONATOS**

ELKIN DARIO SALINAS LUNA

**Proyecto de investigación presentado como requisito para optar al título de
Magíster en Ingeniería de Materiales**

Director:

Ph.D. Msc Ing DARIO PEÑA B.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA
BUCARAMANGA**

2012

AGRADECIMIENTOS

El autor extiende sus agradecimientos a:

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, a la empresa OISA Ltda .

A los profesores Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros y M.Sc. Custodio Vásquez Quintero por todas sus enseñanzas, su dedicación y apoyo incondicional.

A todos los miembros de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, al profesor Ph.D. Sandra J. García V. Director del posgrado en el programa de Maestría en Ingeniería de Materiales, a Msc Nerly Deyanira Montañez, Laura Marcela Quiroz , Jhon Torres, por su disposición y colaboración en el desarrollo de la presente investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. ESPECIFICACIONES DEL PROYECTO	15
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	16
2.1 INTRODUCCIÓN	16
2.2 OBJETIVO GENERAL	18
2.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	18
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	19
4. HIPÓTESIS.....	21
5. JUSTIFICACIÓN.....	22
6. MARCO TEÓRICO	24
6.1 CONCRETO REFORZADO	24
6.2 CONCRETO	24
6.3 ACERO DE REFUERZO.....	25
6.4 ACERO GALVANIZADO.....	25
6.5 SOLUCIÓN PORO DE CONCRETO	26
6.6 CORROSIÓN	28
6.7 CAUSAS DEL PROCESO DE DESPROTECCIÓN	29
6.7.1 Por pérdida de la alcalinidad del hormigón	30
6.7.2 Por destrucción de la capa de pasivacion.....	31
6.8 CLORUROS.....	32
6.8.1 Actividad del ion cloruro	34
6.8.2 Procedencia de los cloruros.....	35
6.8.3 Contenido crítico de los cloruros.....	36
6.8.4 Carbonatos	37
6.8.5 Técnicas electroquímicas.....	39
6.8.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (eie).....	39

6.8.7 Gráfico de NYQUIST	41
6.8.8 Gráfico de bode	41
6.8.9 Técnica de extrapolación de TAFEL	42
6.8.10 Resistencia a la polarización lineal	43
6.8.11 Diagrama de POURBAIX	44
6.8.12 Condiciones para la corrosión del acero en concreto	47
7. METODOLOGÍA	50
7.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	50
7.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES	50
7.2.1 Caracterización del material.....	51
7.2.2 Diseño de experimentos	57
7.2.3 Descripción del montaje realizado para los ensayos electroquímicos	60
7.2.4 Desarrollo experimental y pruebas de ensayos electroquímicos	61
7.2.5 Caracterización de los productos de corrosión	61
8. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	63
8.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL	63
8.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	64
8.2.1 Polarización Potenciodinámica y Curvas Tafel	64
8.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	76
8.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	79
8.5 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.....	82
8.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO	87
9. CONCLUSIONES	95
10. RECOMENDACIONES.....	96
BIBLIOGRAFIA.....	97
ANEXOS.....	102

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Microestructura de una capa de recubrimiento de galvanizado en caliente en un acero de refuerzo.....	26
Figura 2. Simulación solución poro concreto en sistema concreto reforzado.	27
Figura 3. Microestructura de tipos de corrosión en varillas de acero de refuerzo	28
Figura 4 Modelo simplificado del proceso de deterioro por corrosión de las armaduras [18].....	29
Figura 5 . Corrosión por picaduras debido a los cloruros [16].....	31
Figura 6. Esquema de corrosión en presencia de cloruros.....	33
Figura 7. Posibles estados del poro.....	38
Figura 8 . Circuito Equivalente [28].....	40
Figura 9. Gráfico de Nyquist	41
Figura 10. Gráfico de Bode	42
Figura 11 . Curva de extrapolación de Tafel. [29].....	43
Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el hierro.	44
Figura 13. Diagrama de potencial –pH para el cero en solución acuosa.	46
Figura 14. Diagrama de Pourbaix sistema cinc-agua	47
Figura 15. Condiciones para corrosión en acero de refuerzo de concreto, corrosión del acero como un proceso electroquímico Hunkeler 1994	49
Figura 16. Proceso de corrosión en refuerzo de estructuras en concreto debidas a altas concentraciones de cloruros y procesos de carbonatación	49
Figura 17. Preparación de la probetas (A) Tramo de 1 m varilla galvanizada y sin galvanizar (B) Corte de probetas tramos de 15cm (C) Medidor de espesor de recubrimiento	53
Figura 18. Probeta para ensayos electroquímicos utilizados en los ensayos electroquímicos en GIC	53

Figura 19. Probetas recubiertas con epóxico y sumergidas en las diferentes soluciones según el diseño de experimentos para realizar los ensayos electroquímicos en los diferentes tiempos	57
Figura 20 Equipo utilizado en pruebas electroquímicas (a) BIOPONTENCIOSTATO GALVANOSTATO GAMRY (B) MEDIDOR DE PH (C) BAÑO ULTRASONICO	60
Figura 21 Preparación probetas para ensayo SEM (A) Probetas con productos de corrosión (B) Probetas cortadas transversalmente con protección de resina epoxica.	62
Figura 22 Equipo preparación probeta SEM (A) MICROCORTADORA GIC (B) PULIDORA DE PAÑO (C) EQUIPO SEM QUANTA FEG 650.....	62
Figura 23 Datos EDS para probeta sin galvanizar zona acero (A) Porcentaje elementos (B) Fotografía SEM.....	63
Figura 24 Datos EDS para probetas con galvanizado zona de galvanizado (A) Porcentaje elementos (B) fotografía SEM.....	64
Figura 25 Cálculo pendientes de TAFEL e1 s1 a 30días	65
Figura 26 Curvas potenciodinamicas preliminares E1S1 en 0,7 y 14 días de exposición (SIN GALVANIZADO)	66
Figura 27 Curvas potenciodinámicas preliminares E3S1 en 0,7 y 14 días de exposición (CON GALVANIZADO)	66
Figura 28 Curvas de Tafel para las probetas sin galvanizar a 10 días de exposición en las diferentes soluciones.....	67
Figura 29 Curvas potenciodinamicas para las probetas sin galvanizar en la solución 1 (curva azul) y solución 2 (curva roja).	69
Figura 30. Imágenes de microscopia óptica de las probetas sin galvanizar después de 10 días de exposición (A) SOLUCIÓN 1 (B) SOLUCIÓN 2	69
Figura 31 Curvas potenciodinamicas para las probetas sin galvanizar en las SOLUCIONES 3 Y 4.....	70
Figura 32 Diagrama de Pourbaix para el hierro en solución acuosa.....	71

Figura 33 Curvas potencio dinámicas para las probetas sin galvanizar a 30 días de exposición en las diferentes soluciones.....	72
Figura 34 Curvas potencio dinámicas para las probetas galvanizadas a 10 días de exposición en las diferentes soluciones.....	72
Figura 35. Diagrama de Pourbaix Cinc Agua.....	73
Figura 36 Curvas de polarización potencio dinámicas para probetas galvanizadas a 30 días de exposición en las diferentes soluciones analizadas.	74
Figura 37 Gráfico de barras de las velocidades de corrosión calculadas.	76
Figura 38 Diagrama de Nyquist para las probetas sin galvanizar a 10 días de exposición a las diferentes soluciones.....	77
Figura 39. Diagrama de Nyquis para las probetas sin galvanizar a 30 días de exposición a las diferentes soluciones.....	78
Figura 40. Diagrama de Nyquist para E3 y 10 días de inmersión de la probeta ...	78
Figura 41 Diagrama de Nyquist para E3 Y 30 días de inmersión de la probeta ...	79
Figura 42 Circuitos equivalentes propuestos. (a) Para metal sin galvanizado y (b) Fotografía SEM.....	80
Figura 43 Circuitos equivalentes propuestos. (a) Para metal galvanizado y (b) Fotografía SEM.....	81
Figura 44 Gráfica estandarizada de Pareto	88
Figura 45 Grafica de Pareto enviando al error las variables menos significativas	88
Figura 46 Efectos de interacción de las variables con la respuesta.....	90
Figura 47 Efectos de interacción de combinación de variables y la respuesta	91
Figura 48 Gráficos de Residuos vs Predichos	92
Figura 49 Grafica de probabilidad media normal	93

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Condiciones para la corrosión del acero en concreto	48
Tabla 2 Relación de variables diseño de experimento.....	51
Tabla 3 Espesores capa de recubrimiento de galvanizado utilizado sobre la probeta de acero.....	52
Tabla 4 Concentración cloruros	55
Tabla 5 Concentración carbonatos	56
Tabla 6 Tiempos de Inmersión en solución	56
Tabla 7 Ensayos a realizar según paquete estadístico.....	57
Tabla 8 Soluciones según combinación de concentración de las variables.....	58
Tabla 9 Valores de pH para soluciones	64
Tabla 10 Cálculo de velocidades de corrosión.....	65
Tabla 11. Velocidades de corrosion calculadas para las diferentes condiciones de trabajo.....	75
Tabla 12. Elementos del circuito equivalente acero- oxido	80
Tabla 13 Elementos del circuito equivalente acero-cinc - oxido.....	81
Tabla 14. Valores de concentración para cada una de las soluciones.	84
Tabla 15. Resultados del circuito equivalente para material sin recubrimiento.....	84
Tabla 16. Resultados del circuito equivalente para material con recubrimiento ...	85
Tabla 17 Tabla de diseño experimental.....	87
Tabla 18 Tabla ANOVA	89

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Tabla.....	102
ANEXO B. Analisis SEM y cuantificacion de elementos encontrados en capa recubrimiento galvanizado.....	103
ANEXO C. Analisis SEM y cuantificacion de elementos encontrados en capa de acero metal base.	104
ANEXO D. Análisis SEM y cuantificación de elementos encontrados en capa subproductos de corrosión encontrados sobre capa de galvanizado.	105
ANEXO E. Analisis SEM y cuantificacion de elementos encontrados en capa subproductos de corrosion encontrados sobre de metal base.....	106
ANEXO F. “Caracterización agua de mar de Bahía Málaga”	107
ANEXO G. Norma ASTM C-876-91.....	108

RESUMEN

TITULO: COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO EN UNA SOLUCIÓN PORO DE CONCRETO CON CLORUROS Y CARBONATOS^{*}

AUTOR: Elkin Dario Salinas Luna^{**}

PALABRAS CLAVES: Corrosión, ion cloruro, carbonatos, acero galvanizado.

RESUMEN:

Mediante el uso de técnicas electroquímicas y basados en conceptos de difusión del ion cloruro y carbonato en el concreto reforzado, se evaluó el comportamiento a la corrosión de un acero galvanizado expuesto a condiciones extremas de exposición de cloruros y carbonatos en una simulación poro de concreto. El diseño de experimentos planteado contemplo como variables el espesor del galvanizado, la concentración de cloruros, la concentración de carbonatos y el tiempo de exposición, de esta manera se evaluaron los comportamientos de las probetas en las diferentes condiciones planteadas en un diseño de experimentos 2⁴. Para la evaluación de los efectos de carbonatos y comportamientos de ion cloruro se utilizaron técnicas de Polarización Potenciodinámica, Espectroscopia de impedancia electromagnética y Potencial de corrosión, de manera que se evaluó el comportamiento de la superficie del acero de refuerzo y capa de recubrimiento y los procesos electroquímicos relacionados con la interfase metal-óxido. Se estudió también la contribución que el coeficiente de difusión de Warburg tiene sobre el coeficiente de difusión. El proyecto se valió del paquete completo de las herramientas del programa ZView para simular el comportamiento de las probetas estudiadas. Se concluyó que un recubrimiento de galvanizado en caliente para varillas de refuerzo genera una protección que permite el retraso del proceso de corrosión, y que se debe tener cuidado que durante el fraguado del concreto donde las concentraciones de pH son altamente alcalinas se promueva la generación de hidróxidos de cinc que se pasiven y formen la capa compacta de protección.

^{*} Tesis de Maestría

^{**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE: CORROSION BEHAVIOR OF GALVANIZED STEEL IN A SOLUTION PORE OF CONCRETE IN CHLORIDE AND CARBONATE*

AUTHOR: Elkin Darío Salinas Luna**

KEY WORDS: Corrosion, chloride ion, carbonates, galvanized steel.

SUMMARY:

Through the use of electrochemical techniques and taking into account the concepts of chloride ion and carbonate diffusion in reinforced concrete, the corrosion behavior of galvanized steel under extreme conditions while being exposed to chlorides and carbonates in a simulated pore of concrete solution was evaluated. The designed experiments took into account variables such as galvanization thickness, chloride concentration, carbonate concentration and time exposure, through this, the behavior of the test tubes were evaluated under the different conditions in the intended experiments 2^4. To evaluate the effects of carbonate and ion chlorine behavior, techniques such as potentiodynamic polarization techniques, electromagnetic impedance spectroscopy and potential corrosion were used, the reinforcing steel surface behavior and its coated layer was evaluated and the electrochemical process related with the metal-oxide interface. The contribution of Warburg's diffusion coefficient was evaluated with the diffusion coefficient. The project took advantage of the whole package of the ZView software in order to simulate the behavior of the studied test tubes. It was concluded, that a galvanized coating done with heat in reinforced rods generates a protection barrier that enables the corrosion process, special care is required during the concrete setting where the pH concentrations are highly alkaline, zinc hydroxides are to be passively generated and form a protective layer.

* Master Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Director: PhD. Dario Yesid Peña Ballesteros

INTRODUCCIÓN

1. ESPECIFICACIONES DEL PROYECTO

Título:	COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE ACERO GALVANIZADO EN UNA SOLUCIÓN PORO DE CONCRETO CON CLORUROS Y CARBONATOS
Director:	Ing. Darío Yesid Peña Ballesteros, Ph. D.
Facultad:	Ingenierías Físicoquímicas
Escuela:	Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales
Autor:	Ing. Elkin Darío Salinas Luna
Entidades Vinculadas:	Universidad Industrial de Santander (UIS) Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC)
Modalidad:	Investigación Maestría
Área:	Corrosión / Electroquímica

2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1 INTRODUCCIÓN

El concreto reforzado constituye uno de los materiales más utilizados en la construcción de infraestructura en la actualidad. La viabilidad de su uso radica en las propiedades que este material presenta al ser sometido en diferentes situaciones de uso. Al estar conformado por concreto un material de composición arena, grava y cemento, adquiere propiedades importantes como resistencia a la compresión, aislante térmico y del acero de refuerzo las propiedades de resistencia a la tensión. La durabilidad en el uso de este tipo de estructuras radica en la capacidad que tienen de retener y evitar el ingreso de agentes agresivos tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono y cloruros, de manera que pueden soportar diferentes concentraciones sin afectar su integridad.

Sin embargo, existen varios factores que afectan la integridad de estas estructuras, que son de origen externo e influyen en la vida útil de las mismas, y por eso se debe tener en cuenta al diseñar, no sólo los esfuerzos físicos a los que estará sometida, sino los factores o agentes que puedan atacarla o afectar la integridad de sus propiedades fisicoquímicas. La corrosión en el hormigón armado es un problema que no solo afecta la integridad estructural de las edificaciones, dado que causa agrietamientos en el hormigón y reducción de espesor de las armaduras, sino que también compromete la seguridad de las personas que los habitan y de terceros.[1]

El deterioro de las estructuras de concreto reforzado se debe en su mayoría a la corrosión del refuerzo causado por las heterogeneidades en el medio químico o físico que lo circunda, el cual genera deterioro del refuerzo y falla del recubrimiento de concreto. Una de las causas más habituales de la corrosión del

refuerzo, es la penetración de los cloruros a través de la red de poros, cuando está expuesta a ambientes marinos, o cuando en la mezcla se hayan incorporado dichos iones.

Los iones cloruro son capaces de producir corrosión localizada y por tanto producir el fallo prematuro e inesperado del concreto reforzado.

Al igual que los cloruros, la carbonatación es otra causa de corrosión en las barras de acero. Cuando el concreto se carbonata hasta el nivel de la barra de acero, el ambiente normalmente alcalino que protege al acero de la corrosión, es reemplazado por un ambiente neutral. Bajo estas condiciones, el acero no permanece pasivo y comienza una corrosión rápida, por lo cual en este proyecto se estudiará la influencia del ión cloruro y el efecto que causan los carbonatos sobre la corrosión en un acero al carbono con y sin recubrimiento de galvanizado en caliente.

Para la evaluación de los efectos de carbonatos y comportamientos de ion cloruro se plantea utilizar técnicas de Polarización Potenciodinámica, Espectroscopia de impedancia electromagnetica y Potencial de corrosión, de manera que se evalúe el comportamiento de la superficie del acero de refuerzo y capa de recubrimiento y establecer los procesos electroquímicos relacionados con la interfase metal-óxido.

Se espera que los resultados demuestren que el proceso de galvanizado en caliente genera protección contra procesos de corrosión y deterioro a elementos de acero de refuerzo, cuando es sometido a diferentes concentraciones de cloruros y carbonatos en diferentes intervalos de exposición..

2.2 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el comportamiento a la corrosión de un acero galvanizado en caliente en una solución poro de concreto con cloruros y carbonatos, por medio de técnicas electroquímicas

2.3 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

- Determinar el coeficiente de difusión de cloruros y carbonatos en solución poro de concreto, a partir de la determinación de la impedancia de Warburg .
- Evaluar el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos de galvanizado en caliente, en presencia de cloruros y carbonatos mediante técnicas de Espectroscopia de impedancia electromagnetica, Tafel y SEM.
- Determinar mediante circuitos equivalentes el comportamiento electroquímico del sistema acero galvanizado, en solución poro de concreto con cloruros y carbonatos.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El concreto reforzado constituye uno de los elementos más utilizados en la construcción, su conformación consta de: concreto simple el cual es un material de composición heterogénea formada por un material aglutinante (cemento portland), un material de relleno (triturado y arena), agua, aditivos y aire y refuerzo que corresponde barras de acero.

La integridad de una estructura en concreto reforzado depende de la calidad de sus componentes, y la dosificación de los mismos de manera que con ello se puede garantizar un mayor periodo de vida. Los mecanismos de deterioro que pueden afectar estas estructuras se clasifican en directos e indirectos.

Mecanismos directos son aquellos que afectan al concreto y sus agregados al ser expuesto a sustancias agresivas los cuales generan abrasión y daño de la matriz cementítica ; entre ellos se encuentran ataques por sulfatos , ácidos, deterioro por presencia de sales, reacción álcali agregado y procesos de congelamiento y descongelamiento del concreto (cambios bruscos de temperatura). Los mecanismos indirectos ocurren cuando el concreto tiene grietas y de laminación debido al aumento de volumen del acero de refuerzo afectado por la corrosión, es decir la matriz no es afectada por sustancias agresivas que la penetran, los mecanismos más comunes son corrosión del refuerzo, difusión de cloruros y carbonatación.

En zonas costeras y expuestas a ambientes marinos el concreto reforzado es vulnerable al ataque de diferentes agentes externos que afectan la integridad del mismo, en el presente trabajo se busca analizar el ataque por acción química o electroquímica causado por la intrusión de iones cloruros y del proceso de carbonatación, mediante técnicas electroquímicas usadas en investigaciones

previas como el método de Espectroscopia de Impedancia con el fin de monitorear el proceso de corrosión en el concreto reforzado.

4. HIPÓTESIS

El uso de recubrimiento galvanizado en caliente en acero mejora la resistencia a la corrosión, y el comportamiento e integridad del acero de refuerzo ante el ataque de medios externos agresivos como iones cloruros y acción de carbonatos.

5. JUSTIFICACIÓN

La integridad de las construcciones habilitadas para los diferentes usos en infraestructura civil, constituye una de las principales preocupaciones de las entidades encargadas del funcionamiento de las mismas, de este modo los métodos de construcción y materiales utilizados para la ejecución de estos proyectos de infraestructura se han desarrollado y evolucionado de manera que se proteja la integridad de las edificaciones y se eviten colapsos que generen pérdidas humanas y daños económicos.

La corrosión del acero de refuerzo en una estructura en concreto reforzado constituye uno de los puntos más vulnerables que puede afectar la estabilidad de la estructura, porque desencadena una serie de sucesos que pueden terminar en el colapso de la misma. En zonas costeras el ambiente externo genera condiciones críticas y vulnerables para la integridad de la estructura de manera que la presencia de iones cloruro y procesos de carbonatación deben ser tenidos en cuenta en el diseño de las especificaciones de las estructuras en relación con el tiempo de uso y estabilidad requerida de la misma.

Con el aval del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) encargado del estudio de los procesos de corrosión, se propone el siguiente proyecto de investigación como continuación de trabajos realizados con anterioridad sobre estudios de estructuras de concreto reforzado expuestas en condiciones marinas, de manera que se busca evaluar el comportamientos a la corrosión de las estructuras con refuerzos protegidos con recubrimientos de galvanizado en caliente, sometidas a estas condiciones para determinar posibles ayudas y métodos de control que contribuyan a disminuir la vulnerabilidad ante el ataque de agentes agresivos externos en un ambiente simulado de cloruros y carbonatos.

En resumen, se puede determinar que la importancia de analizar el fenómeno de corrosión del refuerzo metálico, se relaciona directamente con la afectación significativa de 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 ocupan las edificaciones construidas con concreto reforzado [8].

Este trabajo se fundamenta en el análisis del daño producido por cloruros y procesos de carbonatación mediante análisis solución poro en una varilla de acero galvanizada en caliente, teniendo en cuenta como variables, la concentración de cloruros, la concentración de carbonatos, el tiempo de exposición y el espesor del recubrimiento de galvanizado.

6. MARCO TEÓRICO

6.1 CONCRETO REFORZADO

El concreto reforzado, llamado también hormigón, es una mezcla de dos componentes, el concreto simple, y el refuerzo de acero, generalmente en forma de barras.[7]

6.2 CONCRETO

El concreto es una mezcla de cemento, agregados inertes (por lo general grava y arena) y agua, estos elementos que componen el concreto se dividen en dos grupos: activos e inertes.

Son activos, el agua y el cemento a cuya cuenta corre la reacción química por medio de la cual esa mezcla, llamada “lechada”, se endurece (fragua) hasta alcanzar un estado de gran solidez. El cemento es un ligante hidráulico, 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 causa el progresivo endurecimiento de la pasta de cemento.

Los elementos inertes (agregados) son la grava y la arena, cuyo papel fundamental es formar el “esqueleto” del concreto, ocupando gran parte del volumen del producto final, con lo cual se logra abaratarlo y disminuir notablemente los efectos de la reacción química del fraguado: la elevación de temperatura y la contracción de la lechada al endurecerse.

6.3 ACERO DE REFUERZO

El acero para reforzar concreto se utiliza en distintas formas; la más común es la barra o varilla que se fabrica tanto de acero laminado en caliente, como de acero trabajado en frío. Los diámetros varían de ¼ pulg. a 2 pulg.

6.4 ACERO GALVANIZADO

El acero galvanizado es aquel que se obtiene luego de un proceso de recubrimiento de varias capas de la aleación de hierro y zinc. El recubrimiento galvanizado le otorga al acero una excelente protección, entregándole propiedades óptimas entre las que se encuentra, alta resistencia a la abrasión, así como también a la corrosión.[3]

El proceso de galvanizado en caliente es un proceso metalúrgico que comprende la inmersión total del acero en un pivote a aproximadamente 450°C , durante este proceso el acero al carbono reacciona metalúrgicamente con el cinc formando una aleación cinc/hierro rodeada por una capa de cinc puro .

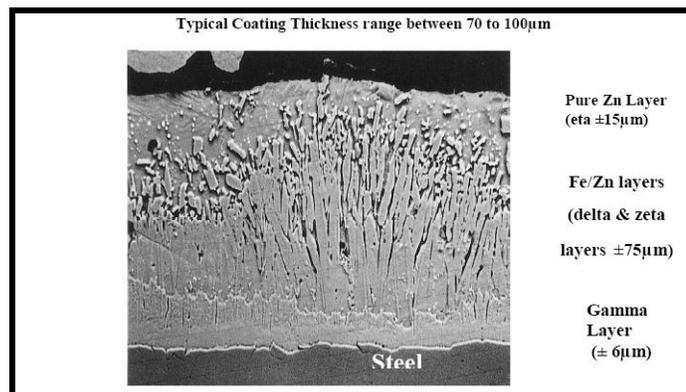
Los recubrimientos galvanizados proporcionan al acero una protección triple.

1. Protección por efecto barrera. Aislándole del medio ambiente agresivo.
2. Protección catódica o de sacrificio. El zinc constituirá la parte anódica de las pilas de corrosión que puedan formarse y se irá consumiendo lentamente para proporcionar protección al acero. Mientras exista recubrimiento de zinc sobre la superficie del acero, éste no sufrirá ataque corrosivo alguno.
3. Restauración de zonas desnudas. Los productos de corrosión del zinc, que son insolubles, compactos y adherentes, taponan las pequeñas discontinuidades que puedan producirse en el recubrimiento por causa de la corrosión o por daños mecánicos (golpes, arañazos, etc.).

El cinc funde a 419°C y para galvanizar el acero este se sumerge en un baño de cinc metálico fundido que se encuentra a 445°C-450°C .A esta temperatura el acero y el cinc muestran gran afinidad y, por difusión, forman aleación Fe-Zn. El producto final es un acero protegido por un revestimiento de cinc, capas que se observan en la figura 1.

El proceso puede ser continuo o general, pero en ambos casos el principio es el mismo. En primer lugar se realiza un pre tratamiento de la superficie del acero para eliminar grasas y óxidos provenientes de fabricación, a fin de disponer de una superficie completamente limpia donde el Zn y el Fe puedan inter difundir y formar aleaciones.

Figura 1. Microestructura de una capa de recubrimiento de galvanizado en caliente en un acero de refuerzo.



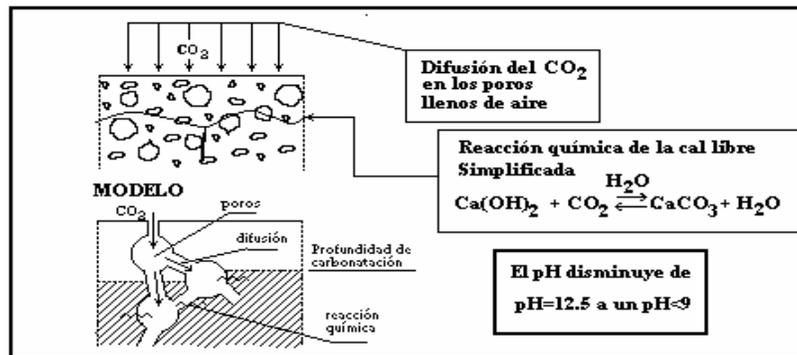
6.5 SOLUCIÓN PORO DE CONCRETO

El concreto provee al refuerzo de una protección tanto química como física contra la corrosión. La protección química se debe a la alcalinidad del concreto, la cual produce una capa de óxido (del orden de un par de nanómetros) en la superficie del acero, impidiendo que éste continúe corroyéndose. A este fenómeno se le denomina pasividad¹⁰, ya que la capa de óxido evita la propagación de la corrosión del acero.

Esta alcalinidad del concreto se debe, principalmente, al hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que se forma durante la hidratación de los silicatos (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF) del cemento y a los álcalis (sodio y potasio) que pueden estar incorporados como sulfatos en el clinker. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros en valores entre 12 y 14 es decir, en el extremo más alcalino de la escala de pH. [14]

El concreto también funciona como una capa física protectora contra los agentes ambientales (oxígeno, agua, cloruros, dióxido de carbono) que pudieran despasivar al acero e iniciar su corrosión. La solución poro de concreto es entonces empleada para simular el entorno químico presente en los poros del hormigón (figura 2). Usando un dispositivo de extracción del agua del poro para obtener la solución de los especímenes de mortero, Diamond (Barneyback y Diamond 1981) demostró que el pH del cemento hidratado es más alto que el de una solución de hidróxido de calcio, contrario a lo que se pensaba anteriormente. Él encontró que el agua del poro era una solución de hidróxidos de sodio y de potasio, los cuales eran responsables del alto pH en la solución del poro del concreto, junto con el hidróxido de calcio (Diamond 1981)[15]

Figura 2. Simulación solución poro concreto en sistema concreto reforzado.



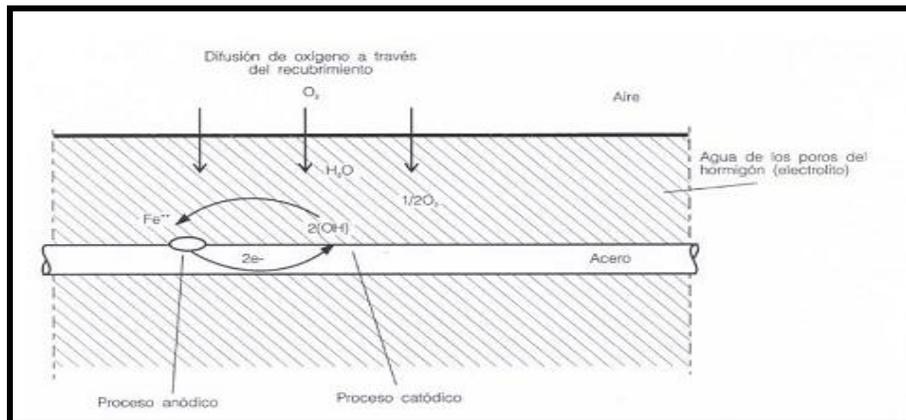
Fuente (2)

6.6 CORROSIÓN

La durabilidad de las estructuras de concreto reforzado estriba en la capacidad que tiene el material tanto para evitar el ingreso de agentes agresivos como el agua, el oxígeno, el dióxido de carbono, y los cloruros, como para soportar ciertas concentraciones sin ver comprometida su integridad. En el caso del dióxido de carbono y los cloruros, uno de los parámetros para evaluar dicha capacidad está dado por el valor del pH del agua del poro de concreto. A mayor pH se requiere, en el caso de la carbonatación, mayor cantidad de CO_2 para carbonatar el concreto y en el caso de la corrosión por cloruros, mayor concentración de cloruros para iniciar la corrosión del acero de refuerzo.[12]

La corrosión del acero en el hormigón es un proceso electroquímico. Los potenciales electroquímicos que forman las pilas de corrosión se pueden generar de dos formas [16]:

Figura 3. Microestructura de tipos de corrosión en varillas de acero de refuerzo



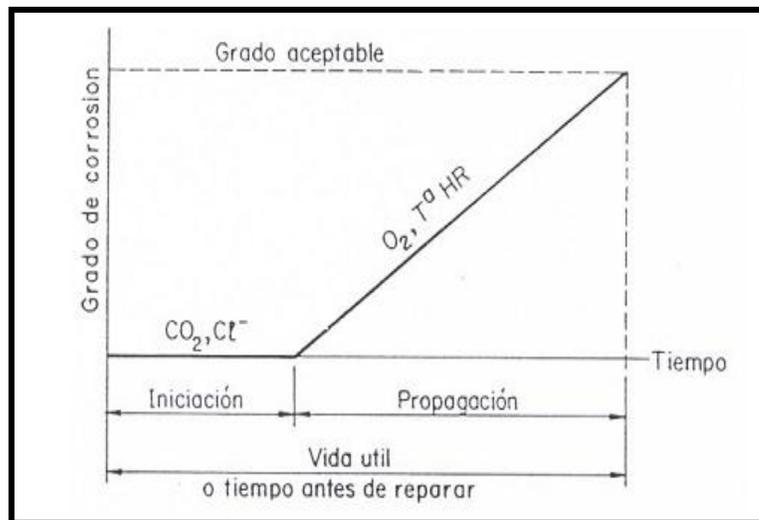
- Las pilas de composición se pueden formar cuando se colocan dos metales diferentes dentro del hormigón, como las armaduras de acero y los conductos de aluminio, o cuando existen variaciones significativas en las características superficiales del acero.

- Las pilas de concentración se pueden formar debido a diferencias en la concentración de los iones disueltos cerca del acero, como los álcalis, cloruros o el oxígeno.
- Como consecuencia, uno de los dos metales (o algunas partes del metal si sólo hay uno) se convierte en anódico y el otro en catódico (ver figura 3)

6.7 CAUSAS DEL PROCESO DE DESPROTECCIÓN

La corrosión del acero tiene un período de iniciación, en el que se produce la desprotección del acero, y un período de propagación, en el que se produce la corrosión del acero [9], (ver figura 4). El concepto de durabilidad del hormigón armado se fundamenta en evitar que se alcance al periodo de propagación durante la vida de servicio de la estructura, poniendo los medios necesarios para dilatar lo máximo posible el periodo de iniciación.

Figura 4 Modelo simplificado del proceso de deterioro por corrosión de las armaduras [18].



La protección del acero se puede perder por los siguientes factores [6]:

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



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

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

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

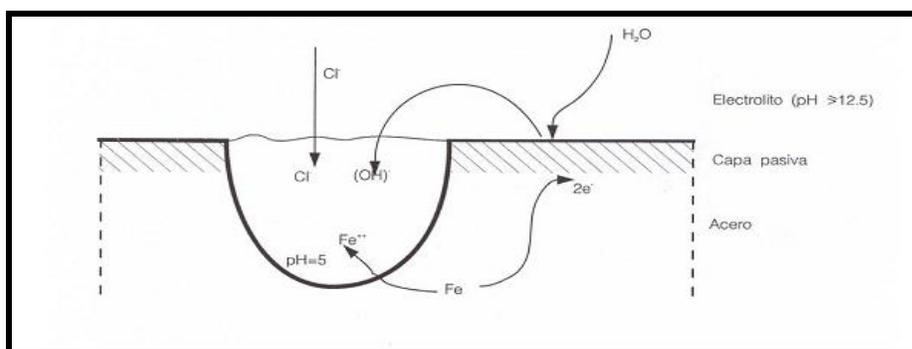
La velocidad de carbonatación depende de la permeabilidad del hormigón a la penetración del dióxido de carbono (que está muy influenciada por la relación agua/cemento), la humedad del hormigón y el contenido total de álcalis del

producto de corrosión. Un hormigón denso y bien compactado y con un buen recubrimiento será muy resistente a la carbonatación.

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

6.7.2 Por destrucción de la capa de pasivación. Efecto que causan los halogenuros (y, entre ellos, los cloruros) [6]. Para que se produzca el proceso anódico es necesario que se destruya la capa pasiva; sin embargo, el proceso catódico puede ocurrir incluso si la capa pasiva está intacta.

Figura 5 . Corrosión por picaduras debido a los cloruros [16].

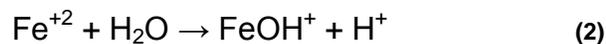


En el caso de corrosión por cloruros, se produce la corrosión por picaduras, debido a que la pasivación se pierde solamente en pequeñas áreas de la superficie, produciéndose una reducción local importante de la sección de la

armadura. Además, los iones cloruro actúan como un catalizador dentro de la picadura y aceleran la corrosión del hierro en la picadura anódicamente activa [17], (ver figura 5).

6.8 CLORUROS

Los cloruros de la solución de los poros del hormigón pueden causar roturas localizadas en puntos debilitados de la capa protectora del acero. El ión Cl^- penetra en la película de óxido, a través de los poros u otros defectos, con mayor facilidad que otros iones, como por ejemplo el SO_4^{2-} , o puede dispersar en forma coloidal la película de óxido e incrementar su permeabilidad. De esta manera, el ataque por cloruros comienza con la picadura en los puntos débiles de la interface acero-hormigón. Un punto débil se puede generar debido a una caída local del pH, a un hueco de aire por mala compactación, a una fisura del hormigón o a un defecto de la superficie del acero. La formación de ánodos locales en los puntos débiles crea diferencias de potencial que atraen cloruros. Al eliminar oxígeno en el comienzo de la picadura, la superficie de acero situada bajo los productos sólidos de la corrosión se acidifica, según la siguiente ecuación



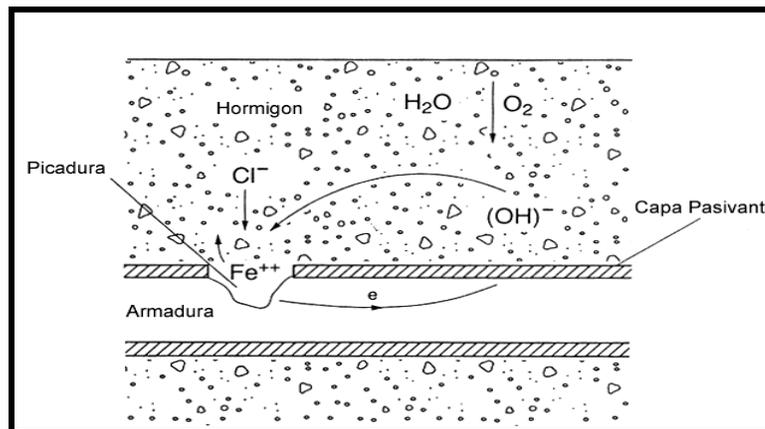
Los iones cloruro forman complejos solubles con los iones hierro, lo que favorece la disolución del óxido de hierro. La formación de complejos de cloro podría consumir los iones de hierro libres presentes en la solución, y cambiar el equilibrio de las ecuaciones de formación de la capa pasiva, causando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

El efecto catalítico de los cloruros es mayor en el hormigón con presencia de oxígeno, debido a la descomposición de los complejos de cloro al difundirse en la

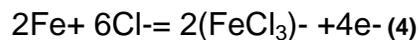
picadura de corrosión pobre en oxígeno al hormigón rico en oxígeno. Los complejos de cloro no son estables en presencia de oxígeno, según se describen la siguiente ecuación (3) .



Figura 6. Esquema de corrosión en presencia de cloruros.



La corrosión por cloruros, típica de los ambientes marinos, se debe al ion cloruro presente en el agua o en la niebla marina que actúa como un catalizador para la oxidación, tomando parte activa en la reacción. Al oxidar al acero para formar el ion complejo férrico (FeCl₃)⁻ ; arrastra este ion 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:



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 ion cloruro y una reducción del pH que favorece la ruptura de la película de óxido pasivante. (Ver figura 6) [26].

6.8.1 Actividad del ion cloruro. El cloro se encuentra inicialmente en el concreto como parte de sus constituyentes. En prevención de esta ocurrencia, los reglamentos de construcción establecen máximos permisibles de ion cloruro para el conjunto del cemento, agregados, agua de mezcla y aditivos según el grado de exposición de la estructura. En el medio marino la corrosión se debe a los iones cloruros provenientes del agua del mar y la brisa marina que ingresan y se difunden a través de la estructura capilar del concreto.

En el concreto el ion cloruro se encuentra combinado químicamente, absorbido físicamente o en estado libre. Únicamente la parte del cloruro no combinado es la responsable de la corrosión del refuerzo. La difusión del ion cloruro en el concreto se reduce por la capacidad del cemento para combinarlo química o físicamente, en cuanto reacciona con los productos de hidratación. Cuando se utiliza agua de amasado con cloruros, cierta cantidad reacciona con los compuestos hidratados del concreto para formar las sales de Friedel, otra cantidad se adsorbe en la superficie de las paredes de los poros y solo una parte queda disuelta. Esta distribución depende del tipo y la cantidad de cemento con que se dosifique.

En el caso de una fuente externa de iones cloruro, el acceso es a través de los poros del concreto. Al avanzar al interior una cantidad reacciona, otra se adsorbe y otra fracción queda disuelta. El medio de exposición es determinante para el ingreso de los iones cloruro. En una estructura sumergida en agua de mar, el mecanismo lo determina la diferencia de concentración entre el exterior y el interior de concreto, es decir se favorece el proceso difusivo.

Tres son los aspectos relevantes a tener en cuenta en el caso de cloruros que penetran desde el exterior

- El tiempo que tardan en llegar hasta la armadura.
- La proporción que induce la despasivación.
- La velocidad de corrosión que causa una vez desencadenada la corrosión.[27]

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

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

Cuando los cloruros están presentes en la fabricación del hormigón, algunos se combinarán químicamente con la pasta de cemento, sobre todo con los aluminatos. Estos cloruros presentes en la mezcla inicial tienden a distribuirse uniformemente, por lo que no se crean pilas de concentración. Por el contrario, cuando los cloruros penetran desde el exterior, no se presentan contenidos uniformes de cloruros alrededor de las armaduras, debido a diferencias en la concentración de cloruros en la superficie del hormigón, diferencias locales de

permeabilidad y variaciones en el espesor de recubrimiento, incluyendo la distancia entre la parrilla superior e inferior de la armadura. Todos estos factores promueven diferencias en los contenidos de oxígeno, humedad y cloruros en el entorno de las barras de la armadura. Por lo tanto, cuando los cloruros penetran desde el exterior, parte de la armadura está en contacto con un hormigón contaminado por cloruros y otra parte lo está con un hormigón sin cloruros. Esta diferencia en la concentración de cloruros dentro del hormigón crea pilas macroscópicas de corrosión [15].

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

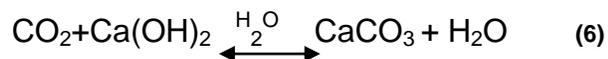
6.8.3 Contenido crítico de los cloruros. El contenido crítico de cloruros es la cantidad de cloruros que causa la corrosión activa del acero. Hasta ahora no se ha encontrado un valor único de este contenido crítico, debido a que varía en función de las características del hormigón (pH de la solución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

Todos estos parámetros influyen en la naturaleza de la capa pasiva, lo que determina el potencial eléctrico que presenta la armadura. Además, la naturaleza de la capa pasiva evoluciona con el tiempo, y por lo tanto también lo hace el potencial. Pourbaix confirmando que el acero situado en soluciones alcalinas que contengan iones cloruros puede sufrir corrosión localizada, por lo que para un pH y una concentración de cloruros determinada, se puede detectar un potencial

(llamado potencial de picadura), por encima del cual el acero se corroe [23] en el presente trabajo de investigación se utilizó concentraciones típicas de ion cloruro presentes en la costa pacífica colombiana según estudios realizados ANEXO6.

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

Inicialmente el CO₂ no es capaz de penetrar profundamente dentro del concreto, debido a que reacciona con el calce del concreto superficial de acuerdo con la siguiente reacción:



Dando como resultado un cambio en el pH:

$$\text{pH} = 12.5 - 13.5 \text{ a } \text{pH} \cong 9$$

Aunque la porción de mezcla externa del concreto se carbonatara rápidamente, el CO₂ continua su ingreso a mayor profundidad y cuando el pH alrededor del acero de refuerzo es cercano a 9, la capa de óxido protector pierde su estabilidad termodinámica dando paso a la corrosión del acero, a la profundidad que el CO₂ ha penetrado y por lo tanto que ha modificado el pH, se llama frente de carbonatación.

En la práctica es útil conocer a qué velocidad progresa el “frente de carbonatación” para estimar si ha alcanzado la interface acero-concreto y poder aproximar el

estado superficial que guarda la varilla metálica. La penetración del CO_2 está determinada por la forma de la estructura de los poros y por el volumen de ellos que está ocupado por la disolución poro de concreto, ya que la velocidad de difusión del CO_2 en agua es más lenta que la velocidad de difusión en el aire.

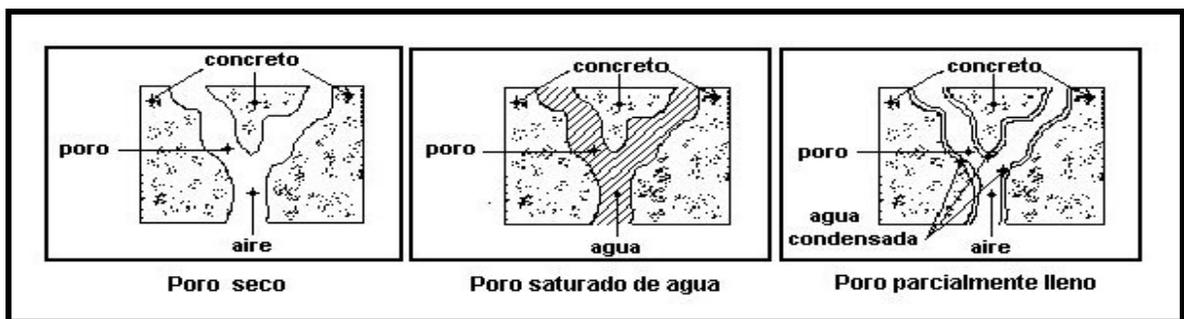
Si el poro está seco, como se muestra en la figura 7a, el CO_2 difunde fácilmente, pero la carbonatación no puede ocurrir debido a la falta de agua. Este caso sólo se presenta en concreto que está sobresecado, como ocurre en climas muy secos.

Si los poros están llenos de agua (figura 7b) hay apenas alguna carbonatación debido a la poca difusión del CO_2 en agua, que es el caso de estructuras sumergidas.

Si los poros están parcialmente llenos de agua (Figura 7c), la carbonatación puede proceder hasta un espesor donde los poros del concreto están secos.

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

Figura 7. Posibles estados del poro.



(a)

(b)

(c)

6.8.5 Técnicas electroquímicas. 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. La rapidez de medición y sensibilidad son algunas ventajas de la técnicas electroquímicas en la norma ASTM C 876-91⁴⁵ se marcan los intervalos de valores de E_{corr} que indican la probabilidad de corrosión de la armadura.

6.8.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica (eie). Este procedimiento consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico procesa las mediciones de Potencial-Tiempo y Corriente-Tiempo dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”. [4]

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica EIE, los espectros de impedancia suelen ser analizados mediante sistemas de circuitos eléctricos compuestos por resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), combinados de tal manera que reproduzcan dichos espectros medidos. Estos circuitos eléctricos son conocidos como “circuitos eléctricos equivalentes”.

En circuitos de corriente alterna (CA) la impedancia es un término que define la resistencia (R). En un circuito de corriente directa (CD), la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm:

$$R = V/I \quad (7)$$

Para la corriente alterna

$$Z=V(\omega)/I(\omega) \quad (8)$$

En donde Z es la impedancia del circuito, V(ω) es el potencial en función de la frecuencia e I(ω) es la corriente en función de la frecuencia. Cuando se aplica un voltaje en un sistema de CA se obtiene una respuesta en términos de corriente de acuerdo a:

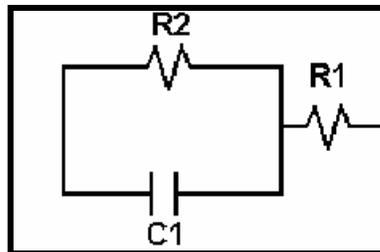
$$V=V_{\max} \text{ sen } \omega t \quad (9)$$

$$I=I_{\max} \text{ sen } (\omega t+\theta) \quad (10)$$

Donde θ es el ángulo de fase, el cual se necesita para aproximar las características de los elementos eléctricos a diferentes frecuencias.

A diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de (CA) depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz Hz o en número de ciclos por segundo s⁻¹. La figura 8 representa el circuito eléctrico equivalente de la interface electrificada.

Figura 8 . Circuito Equivalente [28]



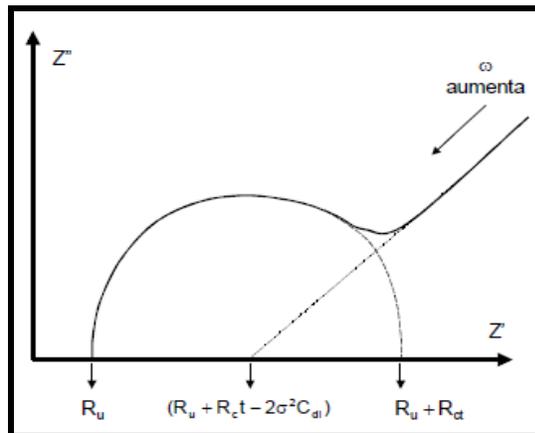
Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica se reportan de dos formas por los equipos:

- Módulo de impedancia $|Z|$ y ángulo de fase ϕ .
- Componente real de la impedancia total $|Z'|$ y componente imaginaria de la impedancia total $|Z''|$.

Estos dos métodos de describir los datos de la impedancia son la base de los gráficos de Nyquist y Bode.

6.8.7 Gráfico de NYQUIST. Es el resultante de graficar $-Z''$ Vs Z' como se puede apreciar en la figura.9. [28]

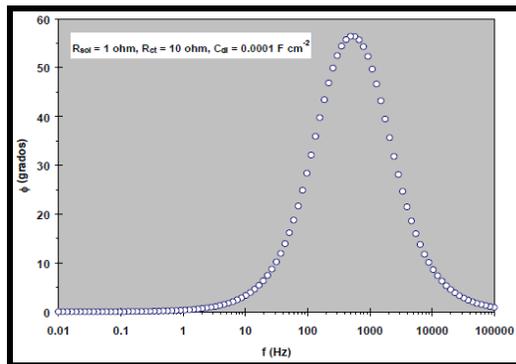
Figura 9. Gráfico de Nyquist



6.8.8 Gráfico de bode. Son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra la frecuencia y existen diversas variantes. Los gráficos de Bode más comúnmente usados son:

- a. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) Vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- b. Angulo de fase (ϕ) Vs logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Ver figura 10.

Figura 10. Gráfico de Bode



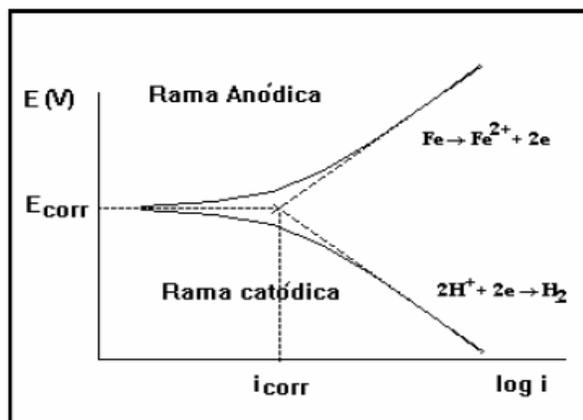
A diferencia de los gráficos de Nyquist, los de Bode contienen toda la información del ensayo EIE debido a que muestran claramente las frecuencias utilizadas.

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 el ANEXO 7.

6.8.9 Técnica de extrapolación de TAFEL. Es una extrapolación de alto campo en la que se aplica sobrepotenciales de 250 a 300 mV, tanto en sentido anódico como catódico.

Extrapolando en esta gráfica las zonas catódica y anódica en el potencial de corrosión, se puede hallar I_{corr} . De éste esquema se puede calcular la pendiente de Tafel, con la cual se puede calcular la velocidad de corrosión utilizando R_p .

Figura 11 . Curva de extrapolación de Tafel. [29]



Extrapolando en esta gráfica las zonas catódica y anódica en el potencial de corrosión, se puede hallar I_{corr}. De éste esquema se puede calcular la pendiente de Tafel, con la cual se puede calcular la velocidad de corrosión utilizando Rp. [15] En sistemas pasivos, esta técnica no es muy útil puesto que la rama anódica tiende a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se aumenta el potencial, haciendo imposible su extrapolación.

6.8.10 Resistencia a la polarización lineal. El método de resistencia a la polarización lineal se basa en la aplicación de un nivel fijado de corriente, seguido de un monitoreo en el potencial (método galvanostático) o una aplicación de un potencial específico, seguido de un monitoreo de la corriente (método potencióstato). Usando esta técnica se puede calcular la velocidad de corrosión pero se debe calcular primero la I_{corr} con la ecuación

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a \beta_c)} \quad (18)$$

En donde Rp es la resistencia a la polarización en KΩcm², β_a y β_c son constantes que se obtienen de las gráficas de TAFEL.

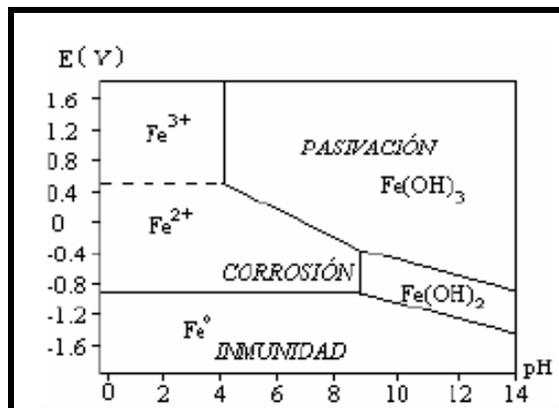
$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (19)$$

B constante de Tafel

Es una extrapolación de alto campo en la que se aplica sobre potenciales de 250 a 300 mV, tanto en sentido anódico como catódico. La figura No. 11 muestra una curva de polarización de Tafel con la extrapolación al potencial de corrosión.

6.8.11 Diagrama de POURBAIX. El estado de energía de un metal en una disolución electrolítica es fuertemente influenciado por el pH de la disolución y las características particulares del metal. Bajo estas consideraciones, Marcell Pourbaix desarrolló una forma sencilla de representar reacciones en un plano, tomando como coordenadas el pH y el potencial electroquímico denominado diagrama de Pourbaix o diagramas de estabilidad termodinámica. El diagrama toma en cuenta los equilibrios electroquímicos y químicos de metales en agua. Debido a que existen varios equilibrios para cada metal, solamente un metal puede ser representado claramente en un diagrama. En estos diagramas se pudo verificar los comportamientos de los sistemas acero y galvanizado en condiciones de potencial y pH diferentes, confirmando las zonas de formación de diferentes subproductos y desarrollo de las etapas de corrosión.

Figura 12. Diagrama de Pourbaix para el hierro.



Las reacciones de reducción del hidrógeno y del oxígeno son importantes en el proceso de corrosión, por lo tanto están contenidos en el diagrama de Pourbaix. Para el hierro el diagrama define zonas en las que las especies químicas pueden estar como sólidos insolubles (Fe, Fe(OH)₂ y Fe(OH)₃ y solubles, como iones (Fe²⁺ y Fe³⁺) (ver figura 12) Las zonas se dividen en :

Zona de pasividad. Los hidróxidos de hierro forman una capa protectora en la superficie del metal, que reduce su actividad química y por lo tanto su velocidad de corrosión, por ello se le denomina zona de pasividad.

Zona de inmunidad En esta región del diagrama la especie termodinámicamente estable es el Fe(α), por lo tanto el metal es inmune y no sufre corrosión.

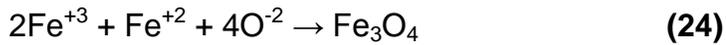
Zona de corrosión Las especies estables del hierro se encuentran como iones, por lo tanto es una condición propicia para la disolución del metal.

En condiciones normales, el acero embebido en el hormigón se encuentra amparado por una doble protección: física (el espesor del recubrimiento de hormigón) y química (el pH alcalino del hormigón, con valores habituales de 12-14, que sitúa al acero en la zona de pasividad del diagrama de Pourbaix, en la que se forma en la superficie del acero una capa protectora de óxido Fe₂O₃ de espesor muy pequeño, del orden de 100.000 Å, que impide toda corrosión [9,6]. Las reacciones de formación de esta capa protectora de óxido son [10]:



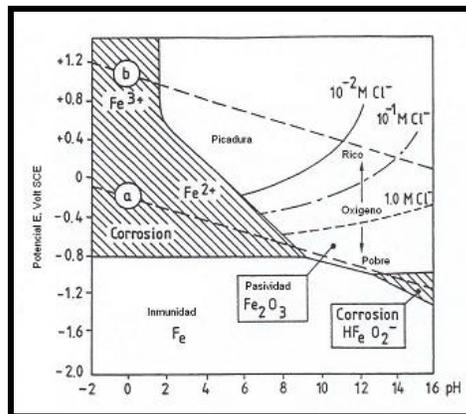
Sin embargo, la capa pasiva está formada no sólo de Fe₂O₃, sino que es una mezcla de Fe₂O₃ y Fe₃O₄ entremezclados con hidratos del cemento, aunque el

Fe_3O_4 no es un óxido pasivo, ya que su porosidad es muy elevada comparada con la del Fe_2O_3 . La formación del Fe_3O_4 es como sigue [11]:



Las líneas de isoconcentración de cloruros indican de forma aproximada la concentración de iones cloruro necesario para destruir la capa pasiva. Una vez que se genera una picadura, el pH se reduce dentro de la picadura y se produce una corrosión activa por picadura localmente en la zona de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$. Además el potencial de no corrosión del acero está controlado por la disponibilidad de oxígeno en el hormigón a la profundidad de la armadura. En un hormigón sumergido, hay poca disponibilidad de oxígeno y por lo tanto el potencial del acero cae a la zona de alta resistencia a la corrosión por cloruros [10] (Figura 13).

Figura 13. Diagrama de potencial –pH para el acero en solución acuosa.

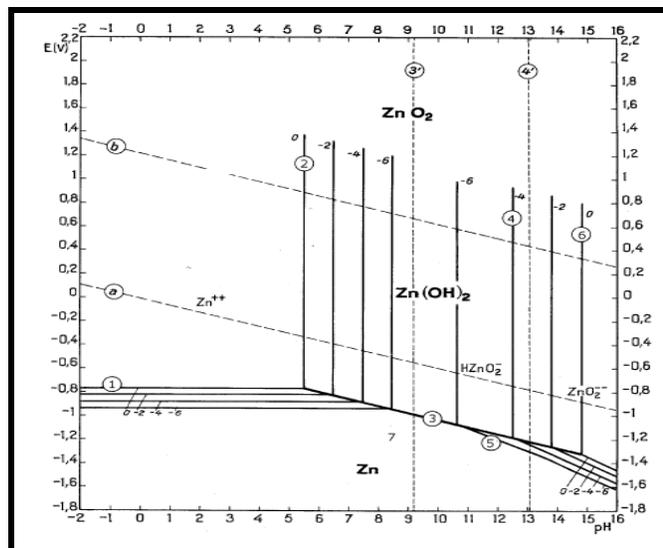


A pesar de la valiosa información que proporciona el diagrama de Pourbaix, en él no se considera la cinética de las posibles reacciones, por lo que no es posible predecir si una reacción concreta se producirá en una cuantía suficiente en la práctica. Además, se supone que se conoce la composición de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

alrededor de la superficie de corrosión, lo que es complicado en los casos reales de corrosión, donde se pueden desarrollar gradientes de concentración [8].

El cinc es un metal base que no tiene dominio de estabilidad común en agua (el metal no es estable en disoluciones acuosas). En el dominio designado con $Z(OH)_2$ y ZnO , se puede esperar una protección más o menos efectiva, por la presencia de una película de óxido o de hidróxido de cinc, mientras que la corrosión ocurre en las condiciones que corresponde a los dominios designados con Zn^{2+} (donde son estables los iones Zn^{2+}) y con $HZnO_2^-$ y ZnO_2^{2-} (donde son solubles los aniones cincato), es decir durante las variaciones de potencial y de pH experimentados por la capa de cinc forman subproductos que según el diagrama de pourbaix para el cinc (figura 14) generan diferentes condiciones de corrosión.

Figura 14. Diagrama de Pourbaix sistema cinc-agua



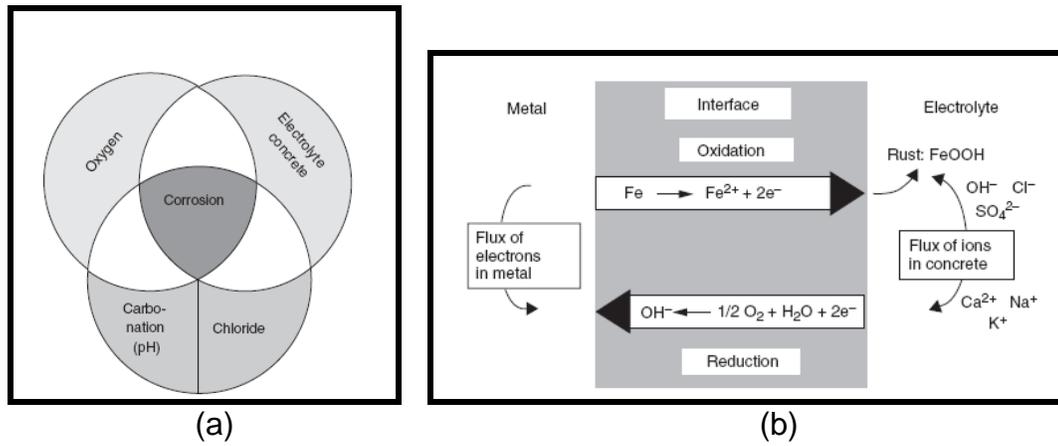
6.8.12 Condiciones para la corrosión del acero en concreto. A continuación se observan las condiciones que deben existir para que haya corrosión en el acero de refuerzo de concretos. (Ver tabla 1)

Tabla 1 Condiciones para la corrosión del acero en concreto

CONDICIÓN PARA CORROSIÓN ACERO EN CONCRETO	CONDICION POSIBLE SI
1. Reacción anódica	La capa pasiva del acero se rompe y la despasivación ocurre. Esta puede ser causada por carbonatación del concreto (bajando el pH del poro de agua) y el ingreso de iones cloruro en el concreto avanzando a un nivel crítico
2. Reacción catódica	El oxígeno como fuerza conductora del proceso de corrosión está disponible en la interface del refuerzo
3. Flujo de iones	Flujo de iones entre el sitio de la reacción anódica y el sitio de la reacción catódica , debido a que el ambiente entre los dos es un buen conductor
4. Flujo de electrones	Debido a una conexión metálica entre los sitios de reacción anódica y catódica

En las figuras 15 se muestra las posibles condiciones necesarias para iniciar el proceso de corrosión las cuales corresponden procesos electroquímicos , que se determinan la susceptibilidad de un material a ser afectado por corrosión, en la figura 15(a) se observa la influencia de factores externos como oxígeno, carbonatación, cloruros y proceso electrolíticos dentro del concreto y en la figura 15(b) las posibilidades de flujo de electrones y iones que desencadenan los procesos de corrosión.

Figura 15. Condiciones para corrosión en acero de refuerzo de concreto, corrosión del acero como un proceso electroquímico Hunkeler 1994



Todo proceso corrosivo del acero de refuerzo dentro un concreto reforzado genera desprendimiento de las capa de concreto y posterior colapso de la estructura como se muestra en la figura 16.

Figura 16. Proceso de corrosión en refuerzo de estructuras en concreto debidas a altas concentraciones de cloruros y procesos de carbonatación



7. METODOLOGÍA

El proceso de investigación incluye las siguientes actividades:

7.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Esta incluye búsqueda, selección y adquisición de información requerida para iniciar el desarrollo del trabajo. Durante esta actividad se recopiló información sobre trabajos de investigación realizados con anterioridad, relacionados con el tema de corrosión en concreto reforzado, estructuras en concreto sometidas condiciones de ambientes marinas y trabajos sobre procedimientos de galvanizado en aceros de refuerzo enfatizando en conceptos , principios y procesos que explicaran la difusión de cloruros, los procesos de carbonatación ,procesos de corrosión y las herramientas y mecanismos utilizables para la evaluación y análisis del proyecto de investigación.

7.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES

Se determinan como variables de acuerdo a los objetivos planteados :

1. Concentración de cloruros
2. Presencia de carbonatos
3. Tiempo de exposición de la probeta
4. Galvanizado

Tabla 2 Relación de variables diseño de experimento

VARIABLE	X1	X3
CONCENTRACION CLORUROS	C1	C3
CONCENTRACION DE CARBONATOS	CO1	C03
TIEMPO	T1	T3
GALVANIZADO	E1	E3

7.2.1 Caracterización del material. Para la ejecución de los ensayos se simuló las condiciones que se querían analizar en el proyecto de investigación, por medio del uso de probetas y diferentes soluciones. Las probetas corresponden a acero comúnmente utilizado en estructuras de concreto reforzado, los espesores de galvanizados debidos a procesos de galvanizado en caliente, las soluciones a condiciones simuladas de concentraciones existentes en ambientes marinos y en soluciones poro de concreto relacionadas con los procesos de carbonatación.

De esta manera se realizó el montaje de los ensayos por medio de técnicas electroquímicas.

Probeta de acero

Se define como acero estructural a la aleación de hierro, carbono y pequeñas cantidades de otros elementos tales como silicio, fósforo, azufre y oxígeno, que le aportan características específicas.

De acuerdo a las normas técnicas de cada país o región se tiene su propia denominación y nomenclatura de acero, pero a nivel general se clasifican en: barras de acero para refuerzo del hormigón: se utilizan principalmente como barras de acero de refuerzo en estructuras de hormigón armado. A su vez poseen su propia clasificación generalmente dada por su diámetro, por su forma, por su uso entre la cuales se encuentran barra de acero liso, barra de acero corrugado, barra de acero helicoidal se utiliza para la fortificación y el reforzar rocas, taludes y

suelos a manera de perno de fijación, malla de acero electro soldada, perfiles de acero ángulos de acero estructural en L etc..

Las probetas a utilizar corresponden a varillas de acero utilizado como acero de refuerzo en estructuras de concreto reforzado, en este caso varillas diámetro 12mm certificadas como acero de tipo estructural de 60000 psi cuya composición fue analizada por medio del equipo SEM ANEXO 1,2.

Espesores de galvanizado

El proceso de galvanizado utilizado corresponde a un tratamiento de galvanizado en caliente, el cual se realizó en la empresa OISA (Organización Industrial S.A.) de la ciudad de Bucaramanga, se galvanizo al espesor de galvanizado más común y comercialmente ofrecido, de esta manera se estableció como otra variable del diseño de experimentos el espesor de capa de galvanizado aplicados a la varilla de acero previamente referenciada:

Tabla 3 Espesores capa de recubrimiento de galvanizado utilizado sobre la probeta de acero.

	Espesor en μm	
E1	0	Realizado bajo la normatividad ISO 9000
E3	110	

El proceso de elaboración de las probetas se llevó a cabo de la siguiente manera:

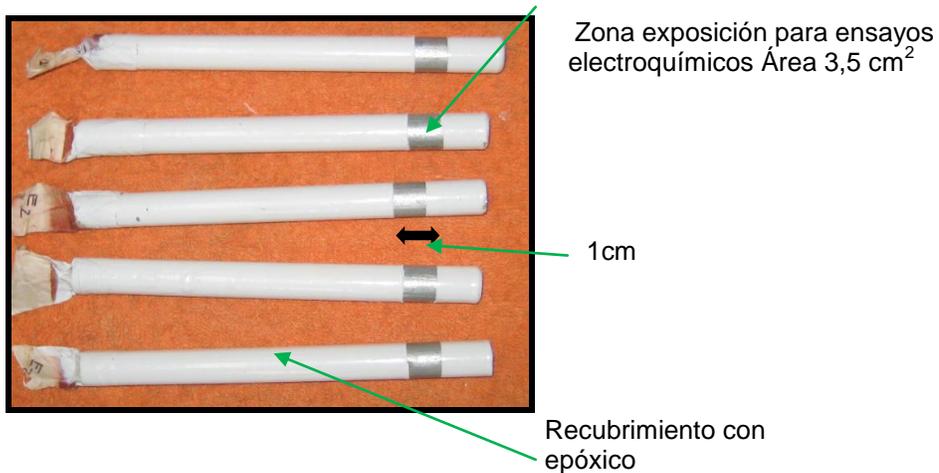
- Se galvanizaron las probetas de acero de 12mm en tramos de 1m para facilitar la manipulación en proceso de galvanizado en caliente.
- Se cortaron las probetas en tramos de 15cm con un equipo de corte.

- Se protegió la probeta con una capa de pintura epóxica que permitiera la exposición de un área de trabajo para los ensayos de 1cm (3,5 cm²) para realizar los ensayos electroquímicos., (figura 18) .

Figura 17. Preparación de la probetas (A) Tramo de 1 m varilla galvanizada y sin galvanizar (B) Corte de probetas tramos de 15cm (C) Medidor de espesor de recubrimiento



Figura 18. Probeta para ensayos electroquímicos utilizados en los ensayos electroquímicos en GIC



Las dimensiones de la probeta fueron las siguientes:

- 12 mm de diámetro.
- 15 cm de altura.
- 3.5 cm² de área expuesta.

El procedimiento de galvanizado ejecutado cumplió con los requerimientos de la normatividad NTC 3320 “Recubrimiento de cinc (galvanizado por inmersión en caliente) en productos de hierro y acero” ,homologada de ASTM A123-09., realizando las correspondientes etapas de :

- **DESENGRASE** En una solución 190gr KS 100/1 litro agua por un tiempo de 10 min (sujeto a la pureza del baño)
- **DECAPADO** En una solución 275 gr HCl/ 1 litro de agua por un tiempo de 35min + 5 min (sujeto a la pureza del baño)
- **FLUXADO** En una solución 100 gr Cloruro de Amonio + 46 gr (Cloruro de zinc/1 litro de agua)
- **SECADO**
- **INMERSION EN CINCO** A una temperatura de 460°C +-5°C por un tiempo de inmersión 2 min una velocidad de retiro de la pieza de baño muy lento y una concentración de 468 lingotes de 28 kg
- **ENFRIAMIENTO** Por inmersión rápida
- **ENCOFINADO** Correspondiente a un acabado sin exceso de zinc
- **EMBALAJE**

Se realizó la caracterización de las muestra por medio de SEM donde se obtuvo la composición de cada una de las fases, del material base acero y de la capa de galvanizado en caliente ANEXO 2.

Concentración de cloruros

Para la determinación de las concentraciones de esta variable se tomó como referencia un estudio previo realizado para caracterizar el agua presente en Bahía Málaga, Colombia y realizado por el grupo de investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y ambiente (GIMBA) el cual determino como contenido crítico de cloruros una solución al 3% .El procedimiento consistió en extraer muestras

para determinar el perfil de concentración basado en la norma ASTM C-1218 (Standard test method for wáter-soluble chloride in mortar and concrete) .

De esta manera se estableció dos valores para la variable de concentración de cloruros en el diseño de experimentos según tabla 4.

Tabla 4 Concentración cloruros

CONCENTRACION CLORUROS	
CCI 1	1%
CCI 3	5%

De esta manera se simulo en condiciones de laboratorio los dos niveles de concentración como variables para la evaluación del diseño de experimentos propuesto.

Concentración de carbonatos

La carbonatación es una reacción química en la que el hidróxido de calcio (llamado portlandita en el hormigón y el cemento) reacciona con el dióxido de carbono en presencia de humedad y forma carbonato cálcico insoluble:



El Ca(OH)₂ es el encargado de mantener un pH elevado (básico) en el hormigón (concreto), para evitar la corrosión de las armaduras de acero. Si se produce esta reacción, el pH se vuelve más ácido, por lo que existe el riesgo de corrosión del acero.

De acuerdo al diseño de experimentos propuesto y a investigaciones anteriores sobre el tema, se determinó que las concentraciones de carbonatos presentes en

las soluciones poro y causantes de procesos de corrosión, se podían clasificar en tres niveles marcados por la presencia de carbonatos $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ que determinan la vulnerabilidad ante la corrosión del acero de refuerzo en condiciones de ataque por carbonatos que logren atravesar la protección del concreto. (Tabla 5)

Tabla 5 Concentración carbonatos

CONCENTRACION CARBONATOS		
CCar1	Solución poro concreto sin carbonatos	0.9 M NaOH + X % en peso de NaCl en agua destilada pH = 13,9
CCar3	Solución poro concreto altamente carbonatado	0.3 M NaHCO_3 + 0.1 M $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ + X % en peso de NaCl en agua destilada. pH= 9

Fuente [25]

Tiempo de inmersión

Para determinar la variable tiempo se realizaron unas pruebas preliminares las cuales arrojaron resultados que junto con el marco teórico investigado [30] determino como tiempos para el diseño de experimentos los siguientes tiempos de inmersión ,basado en el tiempo que necesita el concreto para que ocurra fraguado y que corresponde a 28 días después de fundido la mezcla (tabla 6).

Tabla 6 Tiempos de Inmersión en solución

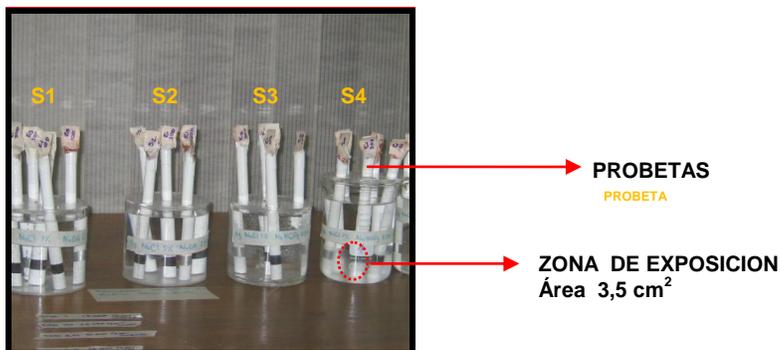
TIEMPO DE INMERSIÓN	
T1	10 días
T3	30 ías

7.2.2 Diseño de experimentos. Después de establecidas las variables a utilizar y caracterizarlas se realiza con ayuda de un paquete estadístico el diseño de experimentos 2^4 con 4 repeticiones escogidas al azar, para un total de experimentos de 24 (figura 19).

Tabla 7 Ensayos a realizar según paquete estadístico

Probeta No	Cloruros	Carbonatación	Espesor	Tiempo	Nomenclatura
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	
2	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	
3	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	
4	1,0	1,0	-1,0	-1,0	
5	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	
6	1,0	-1,0	1,0	-1,0	
7	-1,0	1,0	1,0	-1,0	
8	1,0	1,0	1,0	-1,0	
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0	
11	-1,0	1,0	-1,0	1,0	
12	1,0	1,0	-1,0	1,0	
13	-1,0	-1,0	1,0	1,0	
14	1,0	-1,0	1,0	1,0	
15	-1,0	1,0	1,0	1,0	
16	1,0	1,0	1,0	1,0	
17	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	
18	1,0	-1,0	-1,0	1,0	
19	-1,0	1,0	-1,0	-1,0	
20	1,0	1,0	1,0	-1,0	

Figura 19. Probetas recubiertas con epóxico y sumergidas en las diferentes soluciones según el diseño de experimentos para realizar los ensayos electroquímicos en los diferentes tiempos



Se preparó cada solución en cantidad de 500ml, volumen con el cual se determinó las cantidades y concentraciones según el diseño de experimentos.

Tabla 8 Soluciones según combinación de concentración de las variables

SOLUCIÓN	CONCENTRACIÓN CLORUROS Na Cl	CONCENTRACION NaOH	CONCETRACION NaHCO ₃	CONCENTRACION Na ₂ CO ₃	PH MEDIDO
SOLUCION 1	1% 5gr	0,9M 18gr			13,1
SOLUCION 2	5% 25gr	0,9M 18gr			12,9
SOLUCION 3	1% 5gr		0,3M 12,6015gr	0,1M 14,307gr	9,72
SOLUCION 4	5% 25gr		0,3M 12,6015gr	0,1M 14,307gr	8,97

En cada solución se encuentran sumergidas las siguientes probetas dando origen a la nomenclatura utilizada:

Solución 1 (sin carbonatos bajos cloruros)

e1 10 días → e1s1 10días

e1 20 días → e1s2 30días

e3 10 días → e3s1 30días

e3 30 días → e3s1 30días

Solución 2 (sin carbonatos altos cloruros)

e1 10 días → e1s2 10días

e1 20 días → e1s2 30días

e3 10 días → e3s2 30días

e3 30 días → e3s2 30días

Solución 3 (altos carbonatos bajos cloruros)

e1 10 días → e1s3 10días

e1 20 días → e1s3 30días

e3 10 días → e3s3 30días

e3 30 días → e3s3 30días

Solución 4 (altos carbonatos altos cloruros)

e1 10 días → e1s4 10días

e1 20 días → e1s4 30días

e3 10 días → e3s4 30días

e3 30 días → e3s4 30días

El montaje correspondió a cuatro soluciones en las cuales se encontraban sumergidas las diferentes probetas de acuerdo al diseño 2^4 , este se realizó en el laboratorio de GIC donde se referenciaron las diferentes probetas, clasificadas por espesor de galvanizados, tiempo de inmersión y las cuatro soluciones correspondientes a las condiciones de concentración de cloruros y procesos de carbonatación.

Las probetas se referenciaron por el número correspondiente del diseño de experimentos de 1 a 20 las cuales se colocaron en las soluciones correspondientes y los días de inmersión calculados.

Equipo utilizado:

Figura 20 Equipo utilizado en pruebas electroquímicas (a) BIOPONTENCIOSTATO GALVANOSTATO GAMRY (B) MEDIDOR DE PH (C) BAÑO ULTRASONICO



(A)



(B)



(C)

7.2.3 Descripción del montaje realizado para los ensayos electroquímicos.

Pasos para realizar el montaje de los ensayos:

- Preparación de los electrodos de trabajo (acero de refuerzo con recubrimiento epóxico que defina el área de trabajo para ensayos electroquímicos) y contra electrodos.
- Preparación del tubo Luggin.
- Preparación de la solución poro de concreto y concreto carbonatado con y sin cloruros. Según diseño de experimentos 5 soluciones.
- Montaje del electrodo de trabajo (acero de refuerzo), contra electrodos (grafito) y electrodo de referencia (calomel) en la celda electroquímica.

- Conexión de los cables del bipotenciostato a los respectivos electrodos de trabajo, referencia y contra electrodos.
- Realización de pruebas electroquímicas.
- Ajuste de equipos para pruebas electroquímicas.

7.2.4 Desarrollo experimental y pruebas de ensayos electroquímicos. Se realizaron unos ensayos preliminares para determinar el comportamiento del proceso de corrosión en las probetas y poder confirmar las variables del diseño de experimento establecidas.

De acuerdo al diseño de experimentos se realizó una valoración de la corrosión mediante el uso de las técnicas E.I.E. y, Tafel con el fin de evaluar el comportamiento a la corrosión del acero de refuerzo en soluciones similares a las que pueden existir en los poros de las estructuras de hormigón alcalino y carbonatado, y por otro lado determinar el efecto que causa la variación de la concentración de carbonatos y la presencia de iones cloruro los cuales se consideran como un contaminante en estructuras de hormigón.

7.2.5 Caracterización de los productos de corrosión. Con el diseño de experimentos definido, se realizan los análisis de las probetas en la concentración de cloruros y simulación del proceso de carbonatación con el objetivo de evaluar el comportamiento de la despasivación y comportamientos de la capa de galvanizado bajo condición de concentración de cloruro y carbonatación

Esta caracterización se hizo con ayuda del equipo SEM, para lo cual se escogieron las probetas que con el análisis de las curvas electroquímicas mostraron la mayor vulnerabilidad a la corrosión, correspondientes a las probetas con espesores e1 y e3 a exposiciones de 30 días bajo las soluciones S4 (altos cloruros y altos carbonatos) y S2 (altos cloruros bajos carbonatos).

A estas muestras se les realizó un corte transversal para poder evaluar los productos de corrosión y establecer las interfaces existentes para el análisis de circuito eléctrico planteado.

Figura 21 Preparación probetas para ensayo SEM (A) Probetas con productos de corrosión (B) Probetas cortadas transversalmente con protección de resina epoxica.



(A)

(B)

Las probetas fueron cortadas con ayuda de la microcortadora y posteriormente preparada la probeta mediante pulido con paño, para realizar el corte se hizo una inmersión en resina epóxica y se colocó una abrazadera en acero inoxidable para delimitar y evitar contaminación de las fases generadas sobre la superficie del metal (ver figuras 21 y 22).

Figura 22 Equipo preparación probeta SEM (A) MICROCORTADORA GIC (B) PULIDORA DE PAÑO (C) EQUIPO SEM QUANTA FEG 650



(A)

(B)

(C)

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica a partir de las cuales se obtuvo las gráficas de Tafel para el cálculo de las pendientes anódicas y catódicas, con el fin de calcular la velocidad de corrosión. Adicionalmente, se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica para caracterizar las diferentes interfaces presentes.

Posteriormente, se realizó superposición de las diferentes gráficas obtenidas con el fin de comparar el efecto de las variables de estudio.

8.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

Para determinar la composición química de las probetas con y sin galvanizado se realizó la prueba de microscopia de barrido electrónico (SEM) con ayuda del equipo SEM QUANTA FEG 650 de la Universidad Industrial de Santander. En las figuras 23 y 24, se presentan las composiciones obtenidas y la foto de las superficies analizadas.

Figura 23 Datos EDS para probeta sin galvanizar zona acero (A) Porcentaje elementos (B) Fotografía SEM

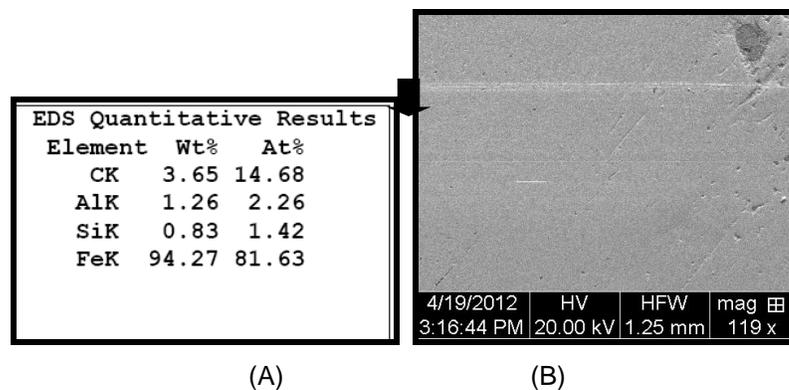
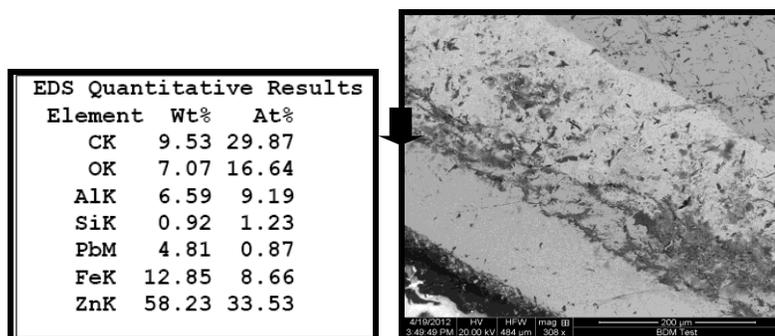


Figura 24 Datos EDS para probetas con galvanizado zona de galvanizado (A) Porcentaje elementos (B) fotografía SEM



El espesor del galvanizado, calculado con medidor de capas de recubrimientos, fue de 110 µm.

El valor del pH encontrado para cada solución del diseño de experimentos correspondiente a las posibles combinaciones de las concentraciones de cloruros y carbonatos medidos en laboratorio fue:

Tabla 9 Valores de pH para soluciones

SOLUCIÓN	pH
SOLUCIÓN 1	13,1
SOLUCIÓN 2	12,9
SOLUCIÓN 3	9,72
SOLUCION 4	8,97

8.2 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

8.2.1 Polarización Potenciodinámica y Curvas Tafel. El procedimiento para el cálculo de las velocidades de corrosión de cada una de las probetas analizadas se realizó según la norma ASTM G102 “Calculo de las velocidades de corrosión e

información relacionada con las mediciones electroquímicas”, en donde se sugiere usar la Ecuación 26 (ver figura 25):

$$CR = k_1 x \left(\frac{i_{corr}}{\rho} \right) x EW \quad (26)$$

Dónde:

K_1 : 3.27×10^{-3} , g/ μ A Cm yr

EW: Peso equivalente, para nuestro caso fue 32.68

ρ = Densidad del material, $\rho = 7,14$ [g/cm³]

Figura 25 Cálculo pendientes de TAFEL e1 s1 a 30días

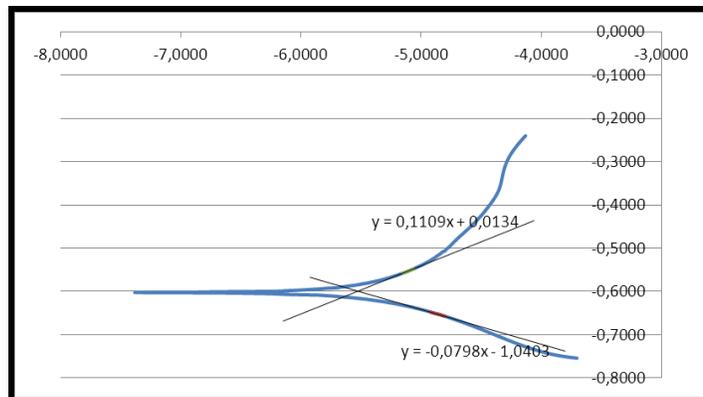


Tabla 10 Cálculo de velocidades de corrosión.

Ecuaciones [y=Mx+B]	M	B	
Catódica	0,0798	1,0403	
Anódica	0,1109	0,0134	
i_{corr} (μ A/cm ²)	B	Rp	mmpy
2,9824	0,1236	0,04143	0,0446

Previo al análisis del diseño de experimento se realizaron una pruebas preliminares para evaluar el comportamiento de las gráficas en un intervalo de tiempo de 14 días donde se tomaron muestras a 0 , 7 y 14 días encontrando los siguientes comportamientos de las curvas (ver figuras 26 y 27).

Figura 26 Curvas potenciodinamicas preliminares E1S1 en 0,7 y 14 días de exposición (SIN GALVANIZADO)

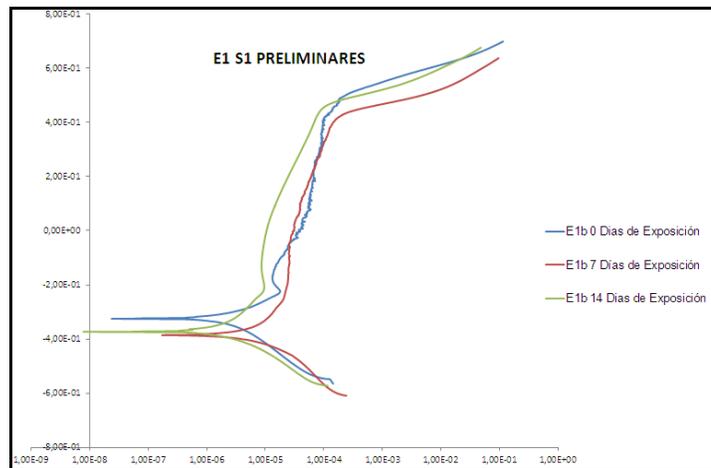
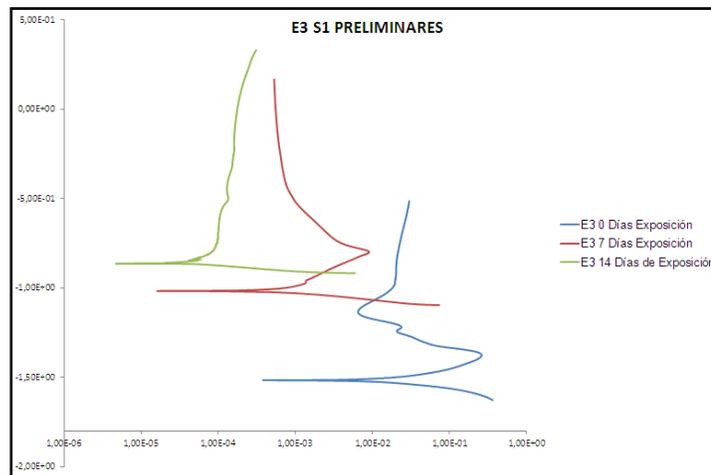


Figura 27 Curvas potenciodinámicas preliminares E3S1 en 0,7 y 14 días de exposición (CON GALVANIZADO)

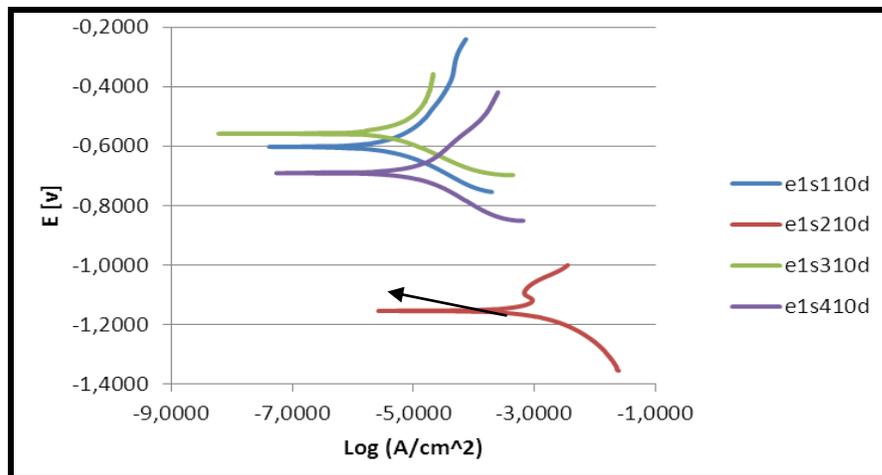


Se pueden observar desplazamientos de las curvas a medida que varían los tiempos de exposición desde las E3S1 y E1S1 a 0 días de exposición (curva azul) hasta E3s1y E1S1 a 14 días de exposición (curva verde) , y la presencia de algunas zonas de pasivación y rotura de la misma capa en los dos graficas a 0 y 7 días de exposición.

Después de realizar los ensayos preliminares con los cuales se ajustaron los montajes para el diseño del experimento se procede realizar los ensayos correspondientes con las variables establecidas.

En la Figura 28 se presentan la curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para las probetas sin galvanizar a 10 días de exposición en las diferentes soluciones analizadas.

Figura 28 Curvas de Tafel para las probetas sin galvanizar a 10 días de exposición en las diferentes soluciones.



Como se aprecia en la Figura 28, ninguna de las curvas presenta corriente límite de corrosión en la parte catódica, por tanto, se puede afirmar que no hay control de la corrosión por difusión de oxígeno o de hidrógeno. Además, los valores de las

pendientes anódicas y catódicas son muy diferentes entre sí, por consiguiente, se descarta el control mixto para estos sistemas.

Se observa que la curva potenciodinámica obtenida para la solución 2 (curva roja) presenta el menor potencial de corrosión y la mayor corriente de corrosión, es decir, es termodinámicamente menos estable y cinéticamente más activa a su vez presenta una pasivación (según zona señala figura) que rápidamente se pierde por rotura de la capa formada. Por otra parte, la curva potenciodinámica para la solución 3 (curva verde) presentó el mayor potencial de corrosión y la menor corriente de corrosión, siendo entonces la más estable y la que se corroe menos. Este comportamiento, indica que:

- a) La concentración de cloruros aumenta significativamente la velocidad de corrosión de las probetas
- b) La presencia de carbonatos tiene un efecto inhibitor, que disminuye la velocidad de corrosión de la probeta
- c) En los ph menores (ph 9) la barra de acero sin recubrimiento no genera una capa pasiva estable si no inicia un proceso de corrosión.

Al comparar las curvas potenciodinámicas obtenidas para las probetas sin galvanizar en las soluciones 1 y 2, Figura 29, se observa el crecimiento de una capa de óxido en ambas curvas, sin embargo, en la solución 2, se observa un constante rompimiento de esta capa, debido a que tiene una mayor concentración de cloruros. Ambas presentan potencial de picado lo que indica que el mecanismo de corrosión es localizada por picadura. Lo anterior fue corroborado por microscopia óptica, tal como se observa en la Figura 30.

Figura 29 Curvas potenciodinámicas para las probetas sin galvanizar en la solución 1 (curva azul) y solución 2 (curva roja).

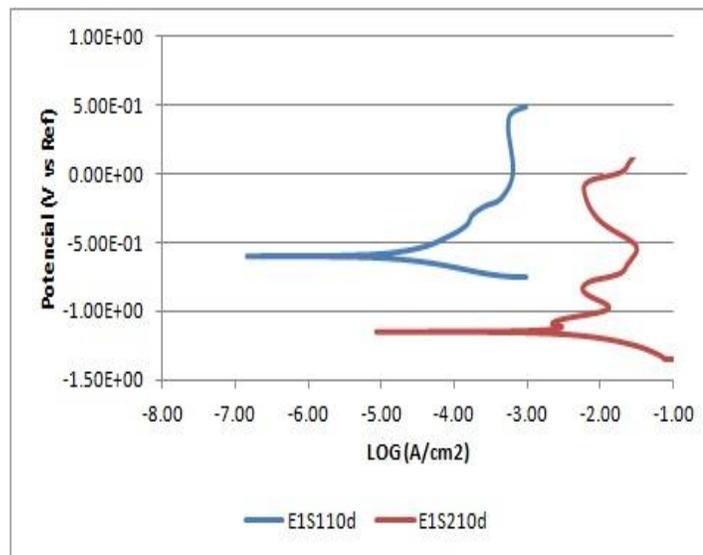


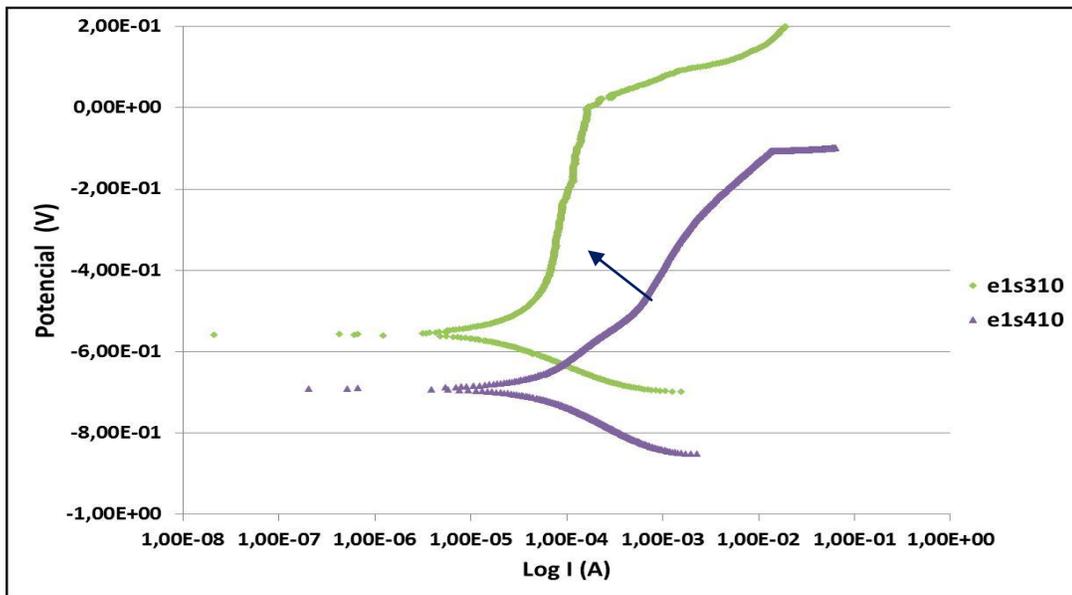
Figura 30. Imágenes de microscopía óptica de las probetas sin galvanizar después de 10 días de exposición (A) SOLUCIÓN 1 (B) SOLUCIÓN 2



↓ Zonas de picado de la probeta.

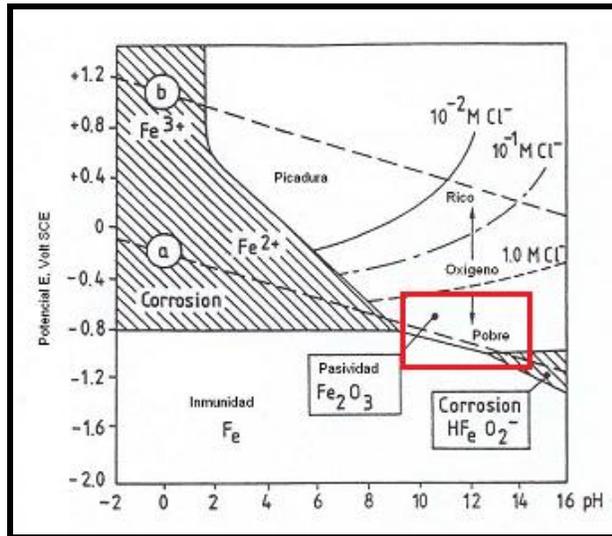
En la Figura 31 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para las probetas sin galvanizar en las soluciones 3 y 4. Las dos curvas presentan inicialmente el crecimiento de una capa de óxido y un posterior potencial de picado, indicando nuevamente un mecanismo de corrosión localizada por picadura, en la gráfica se puede observar en la que la probeta e1s410 (indicador) se corroo más rápidamente en la zona anódica..

Figura 31 Curvas potenciodinamicas para las probetas sin galvanizar en las SOLUCIONES 3 Y 4.



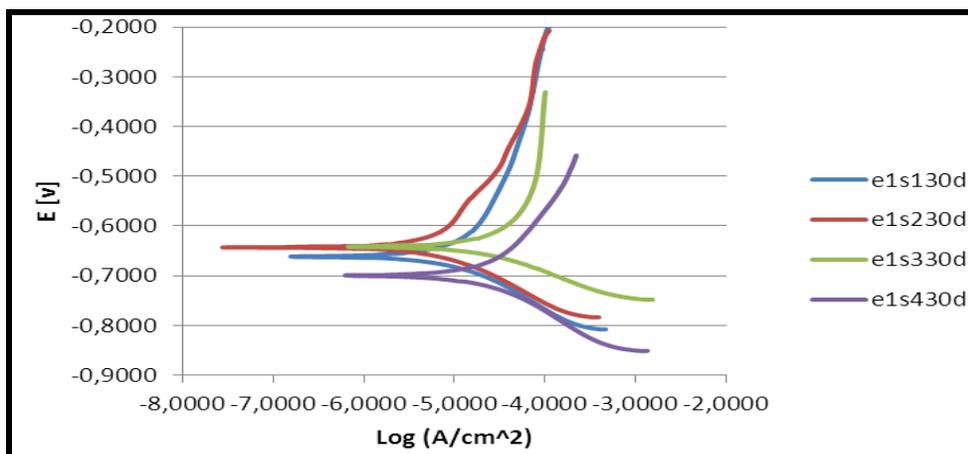
Al analizar el diagrama de Pourbaix para el Hierro, ver Figura 32, se observa que a condiciones de pH entre 8,5 y 13,5 y voltajes alrededor de -0.7V, se forma una capa pasiva y estable de Fe_2O_3 . La formación de esta capa es congruente con la formación de la capa observada en la curvas potenciodinámicas, sin embargo, el hecho de que estas curvas presentaran un potencial de picado, indica que a 10 días de exposición la capa de Fe_2O_3 aún es muy delgada y porosa, y por tanto no protege completamente a la probeta.

Figura 32 Diagrama de Pourbaix para el hierro en solución acuosa.



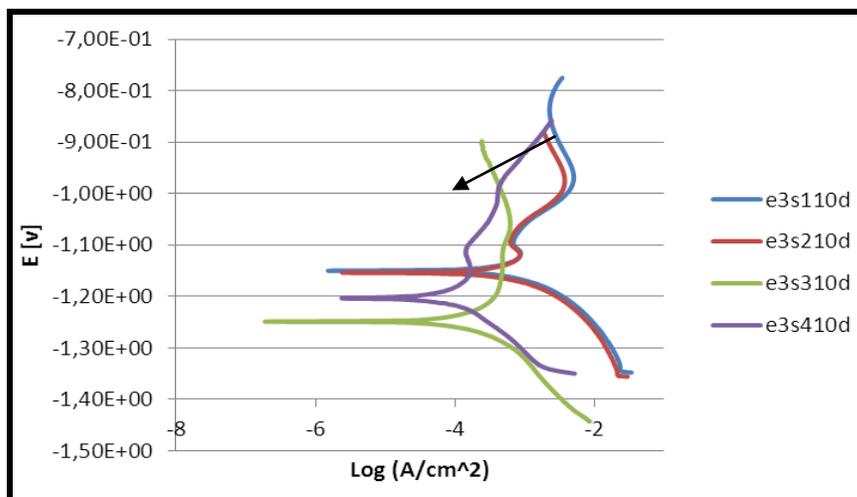
En las curvas presentadas en la Figura 33 se observa que a 30 días de exposición, las probetas en todas las soluciones tienen un comportamiento similar. En ninguna de las curvas se observó potencial de picado, lo que indica que el mecanismo de corrosión fue por corrosión generalizada lo que comprobamos con la formación de productos de corrosión de diagrama de Pourbaix (figura 32). Este comportamiento indica que la capa de Fe₂O₃ formada a 30 días de exposición, es más estable y menos porosa que la formada a 10 días de exposición, la curva e1s430d a su vez muestra una disolución anódica más rápida que las otras curvas (curva morada).

Figura 33 Curvas potencio dinámicas para las probetas sin galvanizar a 30 días de exposición en las diferentes soluciones



En la Figura 34 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para las probetas galvanizadas a 10 días de exposición. Se observa que las probetas en solución 1 y en solución 2, tienen un comportamiento muy similar y presentan una mayor corriente de corrosión, en comparación con las probetas que se encontraban en solución 3 y 4.

Figura 34 Curvas potencio dinámicas para las probetas galvanizadas a 10 días de exposición en las diferentes soluciones.



Este comportamiento se explica debido al aumento del pH 9 a 13 inducidos por la presencia de los carbonatos, el cual hace que se cree una capa estable de hidróxido de cinc, según se predice en el diagrama de Pourbaix para el cinc, presentado en la Figura 35. En ninguna de la curvas potenciodinámicas se observó potencial de picado, sugiriendo así que la capa de galvanizado a 10 días de exposición aún no ha fallado.

Solución 1 (↓cloruro ↓carbonatos)

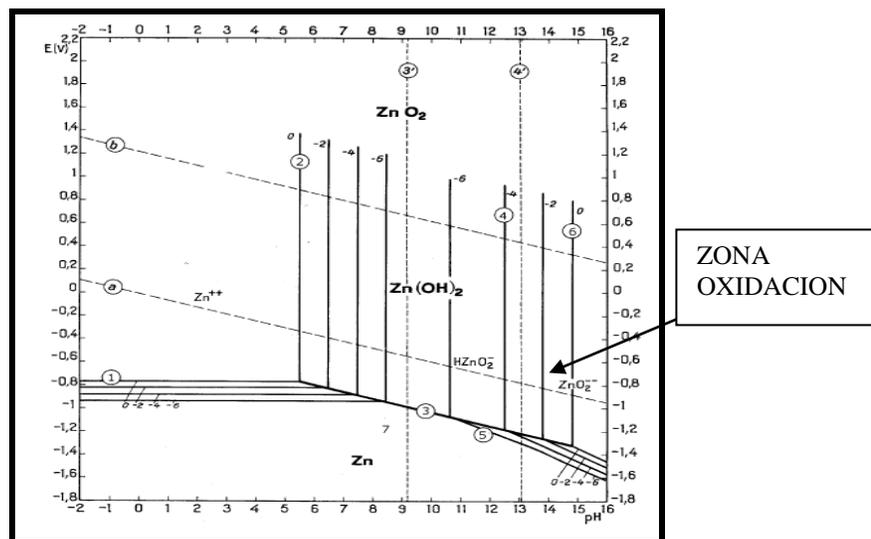
Solución 2 (↑cloruros ↓carbonatos)

Solución 4 (↓cloruros ↑carbonatos)

Solución 5 (↑cloruros ↑carbonatos)

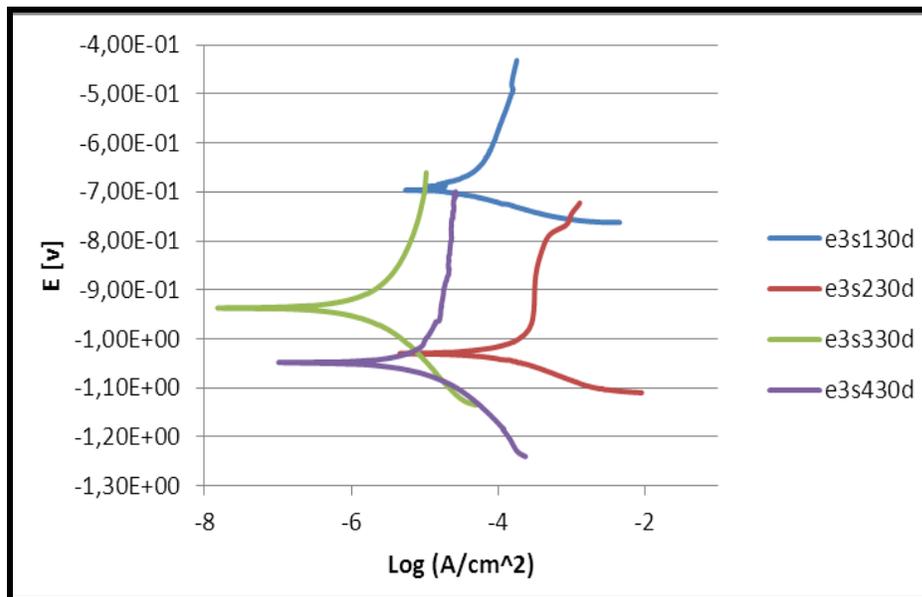
En las gráficas de la figura 34 se puede observar que el comportamiento de la capa de galvanizado en las diferentes soluciones, muestra zonas de pasivación (indicador) debidas a las formación de productos de corrosión y posterior rotura de la capa pasiva (curvas azul y roja), estos subproductos se pueden apreciar en el diagrama de Pourbaix de cinc, donde el efecto de reducir el pH es más beneficioso ya que no sitúa el cinc las zonas de hidróxidos u óxidos de cinc (figura 38).

Figura 35. Diagrama de Pourbaix Cinc Agua



Luego de 30 días de exposición, ver Figura 36, la probeta galvanizada en solución 3 presentó la menor corriente de corrosión, debido a que tiene la presencia de carbonatos, los cuales elevan el pH favoreciendo la formación de compuestos estables de cinc y adicionalmente tiene una menor concentración de cloruros.

Figura 36 Curvas de polarización potencio dinámicas para probetas galvanizadas a 30 días de exposición en las diferentes soluciones analizadas.



En la Tabla 9, se puede ver las velocidades de corrosión, obtenidos a las diferentes condiciones de trabajo, mediante la técnica electroquímica de extrapolación de Tafel, para poder corroborar toda la información analizada anteriormente. Los cálculos se realizaron bajo la norma ASTM G-102, en donde se sugiere usar la Ecuación 27:

$$CR = k_1 \times \left(\frac{i_{corr}}{\rho} \right) \times EW \quad (27)$$

Dónde:

K_1 : 3.27×10^{-3} , g/ μ A Cm yr

EW: Peso equivalente, para nuestro caso fue 32.68

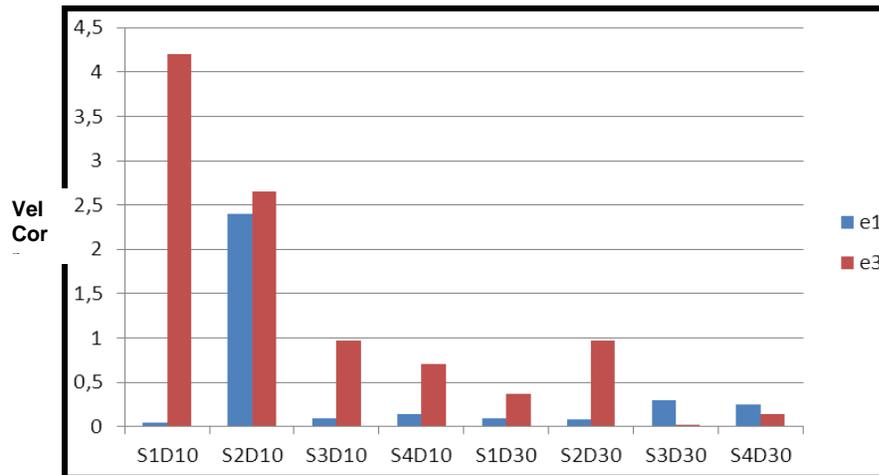
P= Densidad del material, $\rho= 7,14 \text{ [g/cm}^3\text{]}$

Tabla 11. Velocidades de corrosión calculadas para las diferentes condiciones de trabajo.

Condiciones	Pendiente Catódica	Pendiente Anódica	E_{corr} [mV]	Velocidad de Corrosión [mm/yr]
e1s110d	-79.8	110.9	-602.4	0.0446
e1s130d	-85.2	133.7	-661.1	0.0992
e1s210d	-38.7	59.9	-1154.0	4.9131
e1s230d	-80.2	193.3	-643.0	0.0864
e1s310d	-74.8	129.9	-558.1	0.0915
e1s330d	-72.4	150.1	-642.0	0.3013
e1s410d	-95.1	128.4	-691.0	0.1359
e1s430d	-88.1	139.9	-699.0	0.2554
e3s110d	-29.7	53.5	-1150.0	4.2019
e3s130d	-32.9	159.3	-696.6	0.3654
e3s210d	-21.7	36.1	-1154.0	2.6562
e3s230d	-43.8	51.7	-1030.0	0.9651
e3s310d	-43.1	43.11	-1249.0	0.9746
e3s330d	-96.2	127.7	-936.9	0.0165
e3s410d	-55.7	53.3	-1204.0	0.7099
e3s430d	0	0	0.0	0.1423

En la Figura 37, se puede ver de forma gráfica los resultados obtenidos de las velocidades de corrosión y así poder ver más fácilmente una tendencia del comportamiento para cada sistema, como actúa los cloruros frente a un sistema desprotegido y un sistema con un recubrimiento de Zn.

Figura 37 Gráfico de barras de las velocidades de corrosión calculadas.



Comparando las velocidades de corrosión obtenidas para las mismas concentraciones de cloruros y carbonatos entre 10 y 30 días de inmersión de las probetas en las soluciones, se encontró que las velocidades disminuyeron significativamente, debido, a que el Zn presente en la capa del galvanizado reacciona con la solución, permitiendo la formación de varios tipos de compuestos como ZnO , $Zn(OH)_4^-$ y $Zn(OH)_2$, siendo este último el compuesto que se forma en mayor proporción, generando una capa compacta y protectora, que tiene una mejora en las propiedades pasivas a medida que transcurre el tiempo [32]

8.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se realizó un análisis de las propiedades electroquímicas de los productos de corrosión formados, observando los fenómenos que ocurren en la doble capa electroquímica.

En las Figuras 38, 39 y 40, se muestran los gráficos EIE obtenidos a las diferentes condiciones de trabajo

En las Figura 38 y 39, para el análisis del efecto de los cloruros sobre el acero sin galvanizar a 10 y 30 días de inmersión, se encuentra que la impedancia en la

solución de altos cloruros es muy pequeña, en comparación con la obtenida a menor concentración de cloruros, determinando así, que la resistencia a la transferencia de carga es menor, y como consecuencia de ello, un aumento de la velocidad de corrosión. Este comportamiento se presenta también en las soluciones 3 y 4, en presencia de carbonatos, con el aumento de la concentración de cloruros. El comportamiento de la curva de Nyquist para las soluciones 3 y 4 a 30 días de inmersión, es muy similar, lo que implica valores de capacitancia y resistencia similares.

Figura 38 Diagrama de Nyquist para las probetas sin galvanizar a 10 días de exposición a las diferentes soluciones

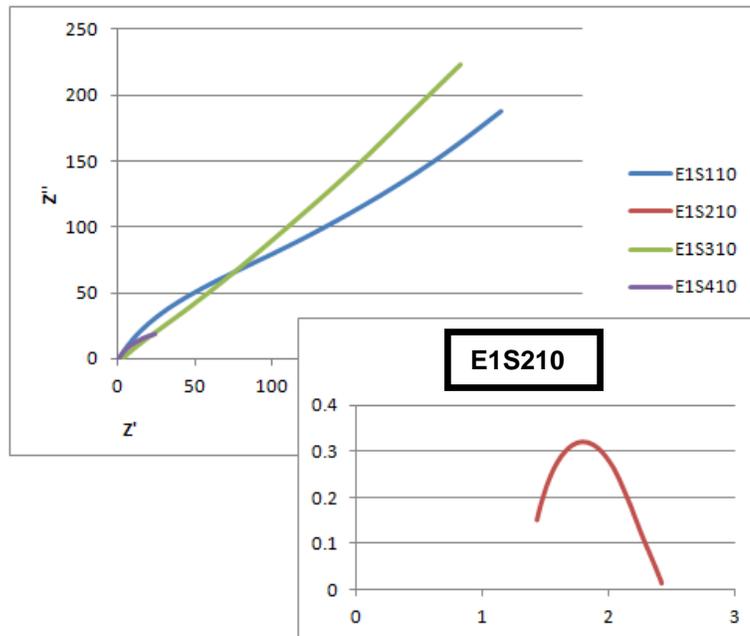
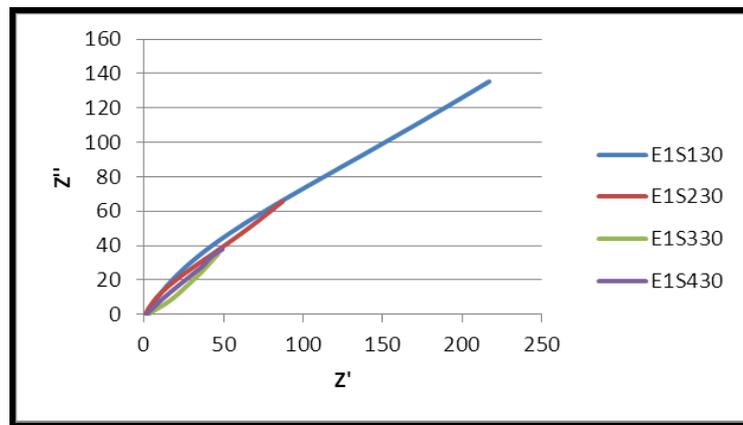


Figura 39. Diagrama de Nyquist para las probetas sin galvanizar a 30 días de exposición a las diferentes soluciones.



Para el caso del material protegido, con el galvanizado (E3) presenta un comportamiento similar a lo obtenido con el material descubierto, es decir que para los casos en el que se presentaron mayores velocidades de corrosión, el comportamiento de la curva de Nyquist es inversamente proporcional a las gráficas 38 y 39.

Figura 40. Diagrama de Nyquist para E3 y 10 días de inmersión de la probeta

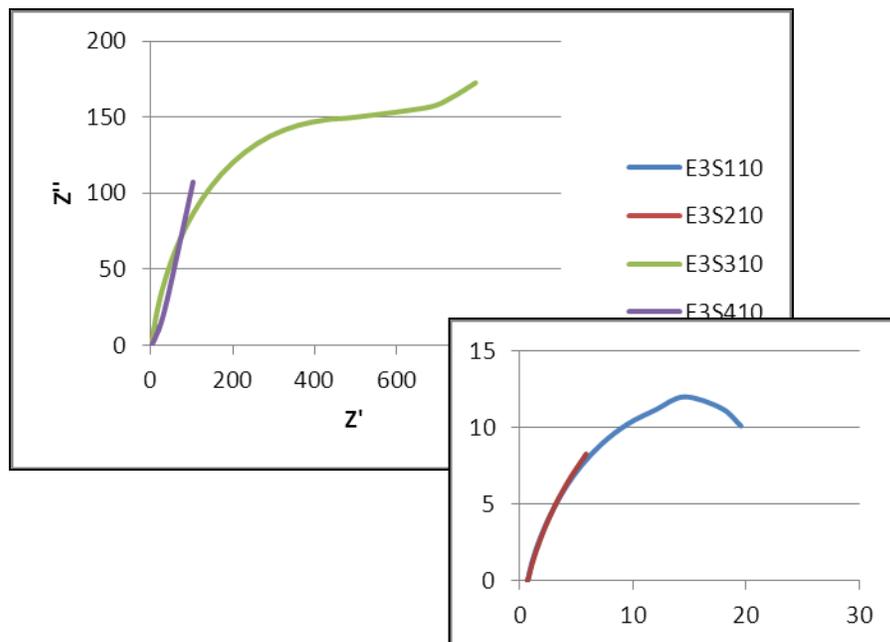
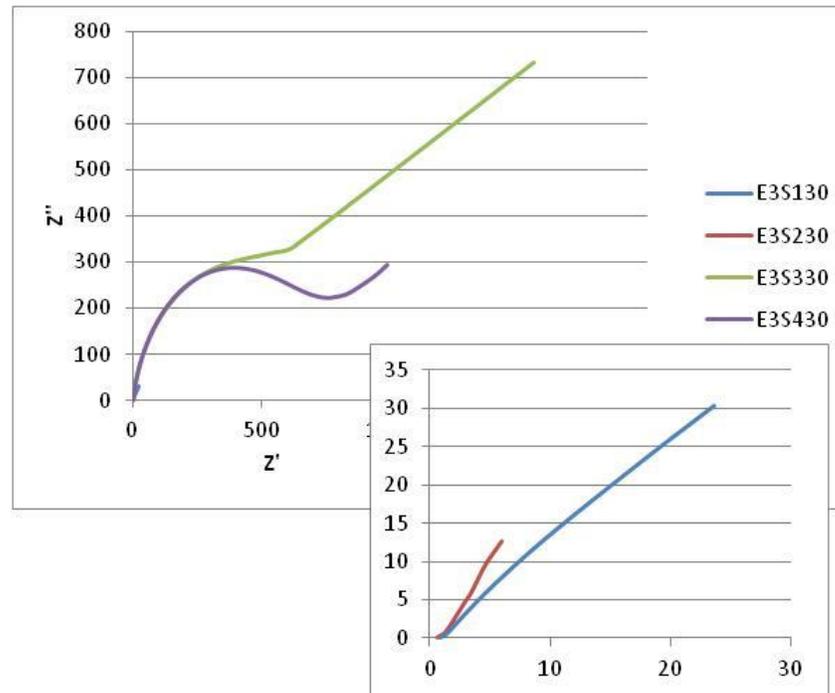


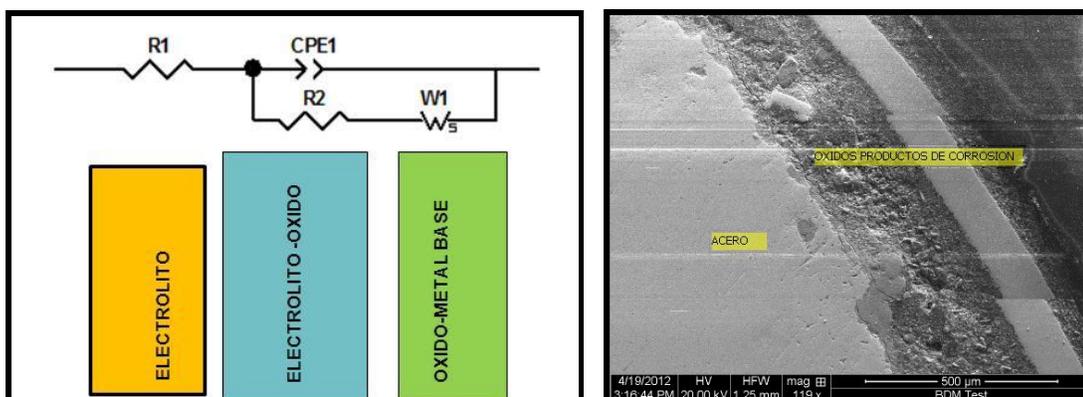
Figura 41 Diagrama de Nyquist para E3 Y 30 días de inmersión de la probeta



8.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES.

De acuerdo con lo analizado anteriormente, y con base a la bibliografía consultada se propusieron dos circuitos diferentes. Debido a las características de las curvas de bode, para las dos condiciones de espesores, dado que para el sistema sin protección galvánica, las curvas de bode: $|Z|$ vs Frecuencia (Figura 42,43), presenta dos constantes de tiempo y para las el material con galvanizado, se presentaron tres constantes de tiempo.

Figura 42 Circuitos equivalentes propuestos. (a) Para metal sin galvanizado y (b) Fotografía SEM.



Cada constante es asociada como se ve en la tabla 10.

Tabla 12. Elementos del circuito equivalente acero- oxido

Solución poro	R₁	Resistividad del electrolito ubicado en los poros del concreto simulado por medio de la solución poro.
Productos de Corrosión de la fase electrolito -óxido	CPE₁	Capacitancia de los productos de corrosión, representada por el elemento de fase constante
	R₂	Resistencia al flujo de corriente que ejercen los productos de corrosión del metal base acero .
Impedancia de Warburg fase acero corrosión	W₂	Difusión de iones conductores desde y hacia la interface zinc-productos de corrosión.

Figura 43 Circuitos equivalentes propuestos. (a) Para metal galvanizado y (b) Fotografía SEM

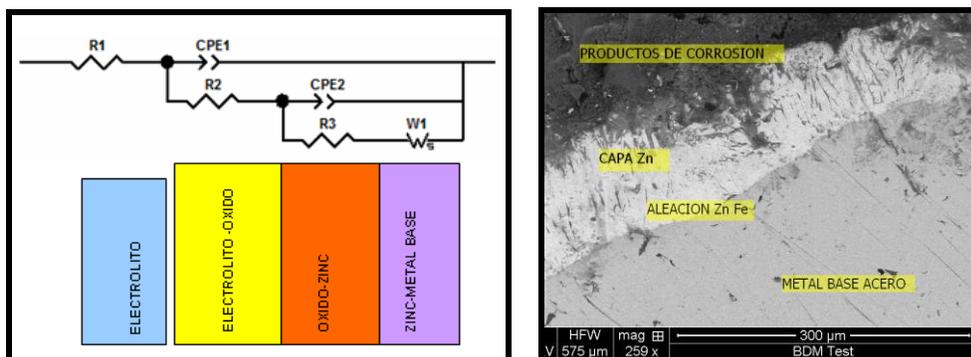


Tabla 13 Elementos del circuito equivalente acero-cinc - oxido

Solución poro	R_1	Resistividad del electrolito ubicado en los poros del concreto simulado por medio de la solución poro.
Productos de Corrosión de la fase electrolito - óxido	CPE_1	Capacitancia de los productos de corrosión, representada por el elemento de fase constante
	R_2	Resistencia al flujo de corriente que ejercen los productos de corrosión de la capa de zinc y posible difusión de metal base.
Doble Capa Eléctrica óxido-zinc	CPE_2	Capacitancia de la doble capa eléctrica, representada por el elemento de fase constante
	R_3	Resistencia al flujo de corriente que ejerce la doble capa eléctrica.
Impedancia de Warburg fase zinc metal	W_2	Difusión de iones conductores desde y hacia la interface acero-productos de corrosión.

En el modelo R_1 es la resistencia a la solución, CPE_1 es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interface óxido-solución dividida en 2 componentes: el C_{PE1T} que está asociado a la transferencia de carga y el C_{PE1P} relacionado con la fase; R_2 es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; CPE_2 es la capacitancia de la doble capa

electroquímica medida desde la interface óxido-metal dividida también en dos componentes: $C_{PE2} T$ asociada a la transferencia de carga y $C_{PE2} P$ relacionada con la fase; R_3 es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interface

El elemento W_1 , es el resultado de la alta concentración de oxígeno en la interface metal-recubrimiento, en donde el fenómeno dominante deja de ser el transporte de carga y pasa a ser un fenómeno controlado por la difusión.

De acuerdo a revision bibliografica los productos de corrosion encontrados sobre la capa de zinc despues de una exposicion atmosferica critica corresponden a:

1. Óxido de cinc ZnO
2. Hidróxido de cinc $\xi-Zn(OH)_2$ $\beta-Zn(OH)_2$
3. Carbonatos de Cinc $[Zn CO_3]$
4. Carbonatos Basicos $ZnOH(CO_3)_{0,5}$, $Zn(OH)_{1,2}(CO_3)_{0,4}$ $Zn(OH)_{1,2}(CO_3)_{0,25}$

8.5 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

Para determinar el coeficiente de difusión es necesario calcular las concentraciones de los cloruros y carbonatos aportados a la solución, es decir, para cada una de las soluciones preparadas.

Por ejemplo para el caso de la solución N. 3, con concentraciones de NaCl al 1% y los aportes de carbonatos en la solución están dados por $NaHCO_3$ y Na_2CO_3 , con concentraciones de 0.3 y 0.1 respectivamente.

- Los cálculos que se hicieron para el caso del NaCl fueron:

Tomando como base de cálculo 1 litro de solución.

$$[NaCl] = \frac{\text{Peso NaCl [gr]}}{\text{Volumen [ml]}} \times 100 = \frac{X \text{ gr}}{1000 \text{ ml sln}} \times 100 = 1\%$$

$$X \text{ gr} = 10 \text{ gr NaCl}$$

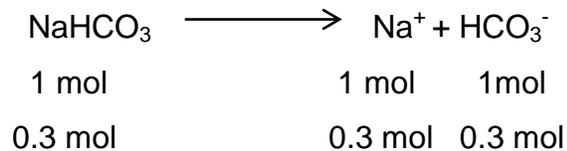
$$10 \text{ gr NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58.5 \text{ gr NaCl}} = 0.1709 \text{ mol NaCl}$$

Por lo tanto la concentración de NaCl en un litro de solución es:

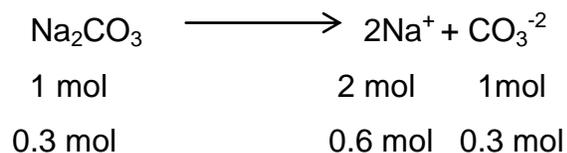
$$[NaCl] = 0.171 \text{ Mol NaCl/Lt} = 0.171 \text{ M}$$

- Los cálculos que se realizaron para el aporte del carbonato a la solución de los compuestos NaHCO₃ y Na₂CO₃ son:

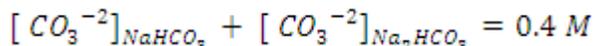
Teniendo en cuenta las reacciones de disolución de los compuestos se calcula el número de moles necesario para que ocurra la reacción, para el caso del NaHCO₃ es:



Y para el Caso del Na₂CO₃:



Por lo tanto la concentración de los carbonatos aportados por estos dos componentes es:



Al realizar ese mismo procedimiento, para las demás concentraciones se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 14. Valores de concentración para cada una de las soluciones.

Solución	concentración Cloruro [M]	Concentración Carbonato [M]
1	0.171	0
2	0.8547	0
3	0.171	0.4
4	0.8547	0.4

Tabla 15. Resultados del circuito equivalente para material sin recubrimiento.

Condiciones	R1	CPE 1.		R2	W1		
		CPE 1-T	CPE 1-P		W1-R	W1-T	W1-P
e1s110d	0,88	0,00	0,73	124,50	882,80	33,37	0,46
e1s130d	1,79	0,00	0,68	81,32	1012,00	162,80	0,35
e1s210d	0,68	0,20	0,80	31,07	24,99	45,69	0,47
e1s230d	0,87	0,00	0,72	73,67	1054,00	260,00	0,31
e1s310d	2,17	0,00	0,54	178,90	4342,00	70,33	0,54
e1s330d	2,82	0,02	0,40	39,27	402,00	15,40	0,58
e1s410d	1,35	0,00	0,82	0,74	0,34	0,01	0,23
e1s430d	1,61	0,02	0,49	219,80	1163,00	39,55	0,95

Condiciones	[Cl-] [mol/m3]	[Co3] [mol/m3]	WR [Ωm2]	Capacitancia de la doble capa electrolitica [F/m2]	σw[Ωm 2s ^{-1/2}]	Coeficiente de difucion [m2/seg]	
						[Cl-]	[Co3]
e1s110d	0,171	0	0,09	15,014	0,05422	23,33	
e1s130d	0,171	0	0,10	19,094	0,05148	14,42	
e1s210d	0,8547	0	0,00	1988,3	0,00079	5,32E-05	
e1s230d	0,8547	0	0,11	15,311	0,05867	0,89	
e1s310d	0,171	0,4	0,43	35,801	0,07787	4,10	
e1s330d	0,171	0,4	0,04	182,93	0,01048	0,15	
e1s410d	0,8547	0,4	3,41E-05	2,6239	0,00255	30,57	
e1s430d	0,8547	0,4	0,12	214,5	0,01646	0,0045	

Condiciones	R1	CPE 1.		R2	CPE 2.		R3	W1		
		CPE 1-T	CPE 1-P		CPE 2-T	CPE 2-P		W1-R	W1-T	W1-P
e3s110d	0,693	0,2091	0,857	16,890	0,173	0,927	11,89	60,13	193,1	0,965
e3s130d	0,631	0,0647	0,696	1,072	0,087	0,811	12,68	350,4	5,881	0,766
e3s210d	0,625	0,1496	0,727	0,727	0,336	0,554	32,25	12,32	1,6	0,931
e3s230d	0,822	0,0379	0,635	0,874	0,049	0,716	160,2	50,77	5,6277	0,028
e3s310d	2,029	0,0001	0,863	50,220	0,000	0,490	490,5	1746	15,09	0,410
e3s330d	2,291	0,0004	0,955	9,272	0,000	0,711	630,4	1442	7,397	0,479
e3s410d	2,957	0,0064	0,512	7,772	0,011	0,563	32,94	1461	336	0,595
e3s430d	1,088	4,0000	0,934	2,682	0,000	0,682	630,3	2015	91,01	0,380

Tabla 16. Resultados del circuito equivalente para material con recubrimiento

Condiciones	[Cl-] [mol/m3]	[Co3] [mol/m3]	WR [Ωm2]	Capacitancia de la doble capa electrolitica [F/m2]	σw [Ωm2s ^{-1/2}]	Coeficiente de difucion [m2/seg]	
						[Cl-]	[Co3]
e3s110d	0,171	0	0,01	1725,3	0,00132	0,00177	
e3s130d	0,171	0	0,04	873,88	0,00448	0,00689	
e3s210d	0,855	0	0,00	3361,1	0,00043	0,00002	
e3s230d	0,855	0	0,01	492,88	0,00227	0,00087	
e3s310d	0,171	0,4	0,17	2,5549	0,18485	805,72	
e3s330d	0,171	0,4	0,14	2,953	0,15626	603,12	
e3s410d	0,855	0,4	0,15	106,66	0,02617	0,018	
e3s430d	0,855	0,4	0,20	0,295	0,58440	2419,11	

Los valores obtenidos para cada uno de los elementos pertenecientes a los circuitos propuestos, se calcularon a partir de los datos experimentales obtenidos

y simulados por medio del software ZVIEW 3.1C, con el objetivo de conocer las características de los productos formados.

Los valores equivalentes a los circuitos muestran que las resistencias obtenidas en la Solución 2 (con mayor contenido de cloruros y menor de carbonatos) son los menores 0,727 y 0874 presentando de esta manera mayor difusión de iones y mayor velocidad de corrosión.

En las probetas sin recubrimiento la formación de capas de óxido presenta valores de la capacitancia están en su gran mayoría en intervalos de 0.5 y 1, es decir que se consideran medios capacitivos y a su vez se puede decir que si morfología es porosa, debido a los valores obtenidos de CPE.

En las probetas con recubrimiento la formación de óxidos, presenta valores de las capacitancias están también en intervalos de 0.5 y 1.0, es decir que por este medio permite una difusión de iones a través de la capa, por sus propiedades capacitivas, pero también se ve que los valores de la segunda capacitancia asociada a la interfase óxido-galvanizado, los valores están son un poco menores que la otra capacitancia es decir, que el sistema tiene unas propiedades un poco más resistivas, disminuyendo la difusión de iones, a través de la interfase capa de óxido-Galvanizado.

La estabilidad del cinc en un medio agresivo depende de las propiedades protectoras de la película que desarrolla, cuya composición química y estructura determinan su comportamiento como barrera que controla el tipo de ataque y la velocidad de corrosión. El producto inicial de la corrosión de cinc en la atmósfera es la formación de óxido de cinc (ZnO), que se caracteriza por ser una película muy dura. Este óxido al reaccionar con la humedad del aire, forma el hidróxido de cinc ($Zn(OH)_2$) como segundo producto de corrosión. Posteriormente, este reacciona con CO_2 de la atmósfera para formar un carbonato básico de cinc,

generalmente de la forma $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$. Esta película de carbonato básico de cinc es altamente adherente, relativamente insoluble y es la principal responsable de la protección contra la corrosión del cinc en variadas condiciones atmosféricas.

8.6 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

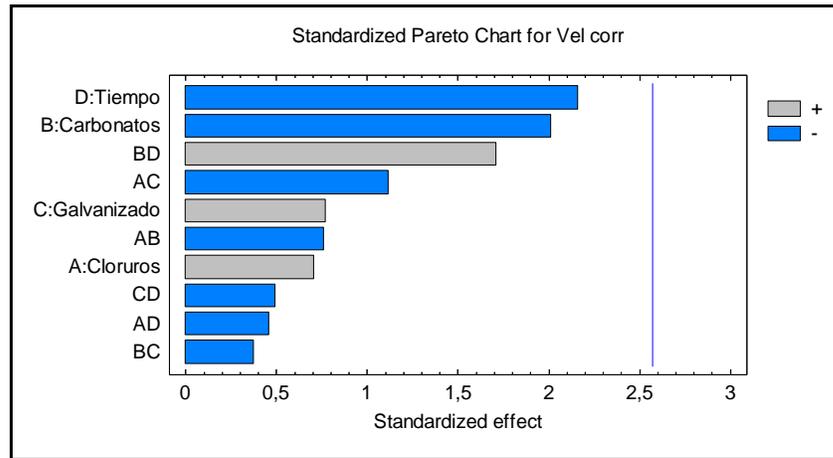
El diseño de experimento utilizado corresponde a un diseño factorial 2^4 con 4 repeticiones, para un total de 20 datos con dos niveles para cada factor, espesor, concentración cloruros, concentración carbonatos y tiempo tabla 15.

Se realizó un análisis estadístico, y se encontró la ecuación de regresión con los mejores valores de los coeficientes de determinación de R^2 y R^2 ajustado.

Tabla 17 Tabla de diseño experimental.

C. CLORUROS	C. CARBONATOS	GALVANIZADO	TIEMPO	VEL CORR
-1	-1	-1	-1	0,0446
1	-1	-1	-1	4,9131
-1	1	-1	-1	0,0915
1	1	-1	-1	0,1359
-1	-1	1	-1	4,2019
1	-1	1	-1	2,6562
-1	1	1	-1	0,9746
1	1	1	-1	0,7099
-1	-1	-1	1	0,0992
1	-1	-1	1	0,0868
-1	1	-1	1	0,3013
1	1	-1	1	0,2554
-1	-1	1	1	0,3659
1	-1	1	1	0,9651
-1	1	1	1	0,0165
1	1	1	1	0,1423

Figura 44 Gráfica estandarizada de Pareto



Teniendo en cuenta todas las variables y las posibles combinaciones no se presenta una variable significativamente representativa por lo cual llevamos al error las 6 menos significativas y obtenemos otro diagrama de Pareto figura 45

Figura 45 Grafica de Pareto enviando al error las variables menos significativas

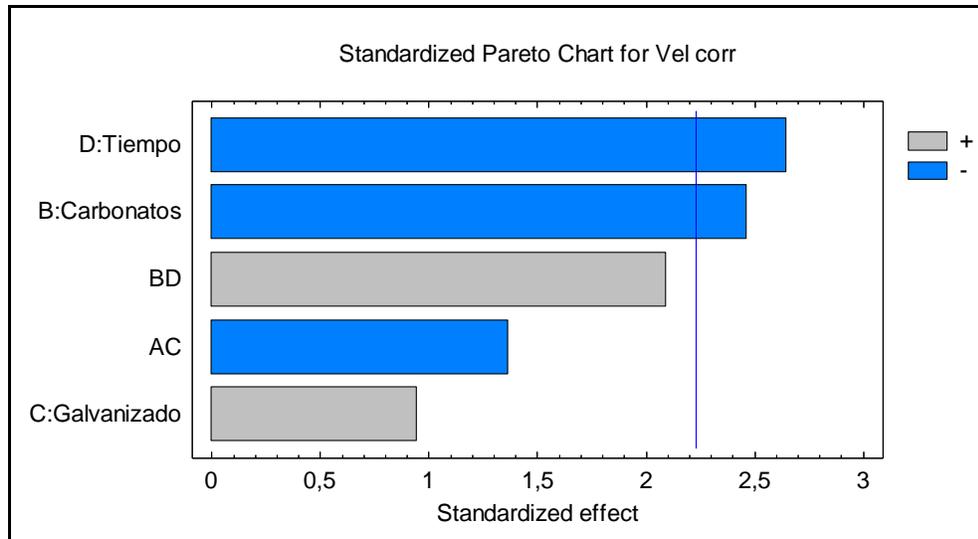


Tabla 18 Tabla ANOVA

Analysis of Variance for Vel corr

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
B:Carbonatos	7,16285	1	7,16285	6,06	0,0335
C:Galvanizado	1,05298	1	1,05298	0,89	0,3674
D:Tiempo	8,25873	1	8,25873	6,99	0,0246
AC	2,20523	1	2,20523	1,87	0,2018
BD	5,17836	1	5,17836	4,38	0,0627
Total error	11,8131	10	1,18131		
Total (corr.)	35,6713	15			

R-squared = 66,8834 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 50,3251 percent

Standard Error of Est. = 1,08688

Mean absolute error = 0,61615

Durbin-Watson statistic = 2,52161 (P=0,6775)

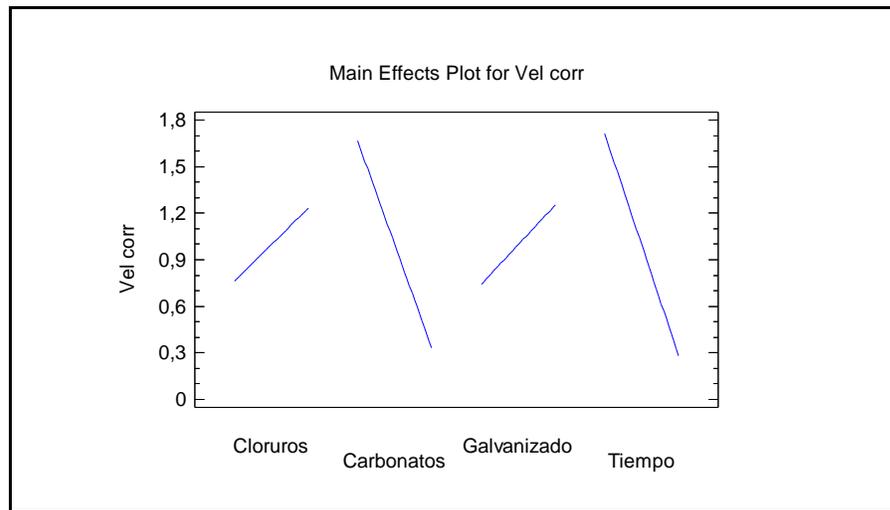
Lag 1 residual autocorrelation = -0,481391

La tabla de variabilidad ANOVA, muestra la significancia de cada uno de los efectos comparando el cuadrado medio contra una estimación del error experimental, en este caso 2 efectos han obtenido valores-p inferiores a 0,05 lo que indica que son estadísticamente significativos en el 95% de nivel de confianza.

En la gráfica de Pareto (figura 45) se observan los valores que son estadísticamente significativos (tiempo, carbonatos) los efectos que nos son significativos han sido excluidos (interacción BC). Siendo A(concentración cloruros) , B (concentración carbonatos) , C(galvanizado) y D (tiempo).

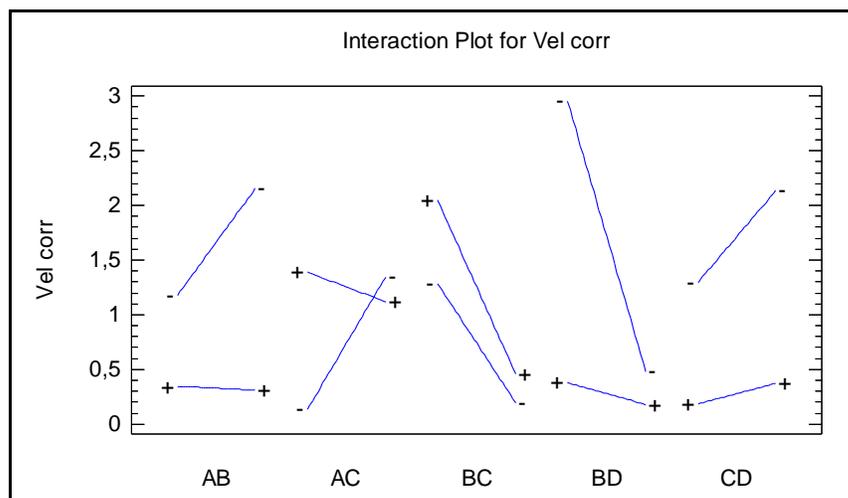
Se observa que existe un efecto significativo negativo de la variable D(tiempo) y B (carbonatos) sobre la variable de respuesta en este caso la velocidad de corrosión y la interacción BD tiene un efecto positivo .

Figura 46 Efectos de interacción de las variables con la respuesta



De esta grafica (figura 46) se puede observar la interacción de la variables con la respuestas, a mayor concentración de cloruros mayor velocidad de corrosión, a mayores carbonatos menor velocidad de corrosión, a mayor espesor de galvanizado mayor velocidad de corrosión (en la primera etapa) ya que el cinc es un metal más activo que el hierro, y da lugar a la formación de un par galvánico con el acero, disminuyendo así su velocidad de deterioro (SIN 1132, 1994; Granesse y Rosales, 1986).

Figura 47 Efectos de interacción de combinación de variables y la respuesta

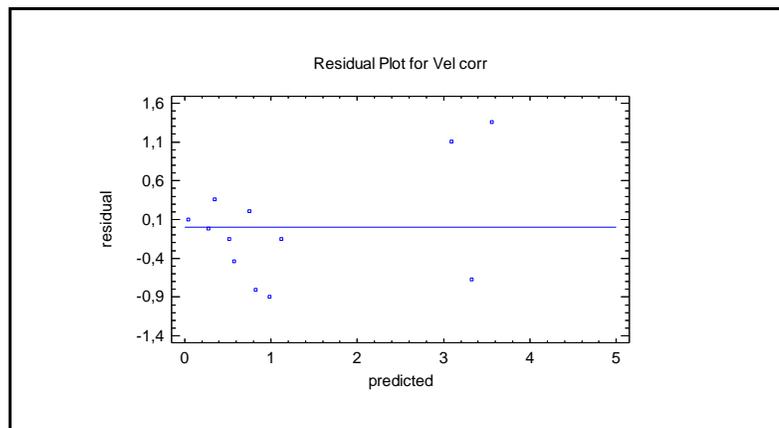


En la gráfica de interacción de la combinación de las variables con la respuesta se puede observar:

- Interacción AB (cloruros carbonatos) a mayor cantidad de cloruros y menor cantidad de carbonatos la velocidad de corrosión es mayor, mientras a mayor cantidad de cloruros y mayor de carbonatos la velocidad de corrosión disminuye, es decir hay un enfrentamiento de las concentraciones altas de cloruros y carbonatos que termina favoreciendo el sistema, generando menor velocidad de corrosión.
- Interacción AC (cloruros y galvanizado) se ratifica lo encontrado en las pruebas electroquímicas a mayor capa de galvanizado hay mayor protección al ataque de cloruros, por lo tanto la velocidad de corrosión es menor.
- Interacción BC (carbonatos galvanizado) la interacción muestra que a mayor contenido de carbonatos la velocidad de corrosión disminuye es decir, la disminución del pH generado por los carbonatos favorecen la capa de galvanizado situándolo en una capa más estable dentro del diagrama de Pourbaix.

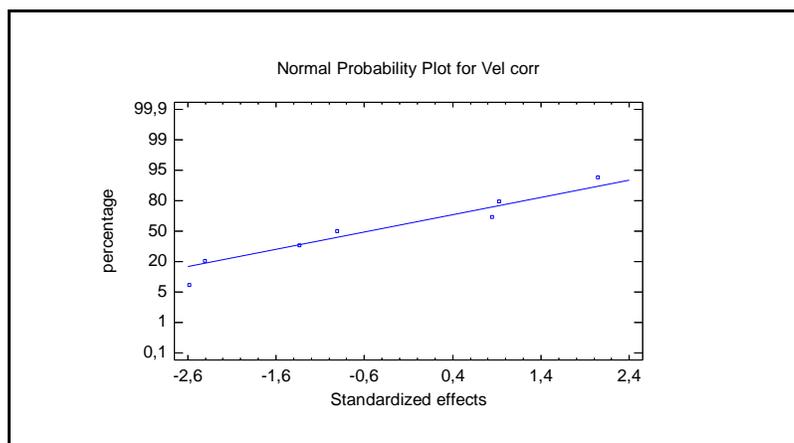
- Interacción BD (carbonatos y tiempo) El efecto de los carbonatos con respecto el tiempo hace disminuir la velocidad de corrosión, lo que explica la formación de capas que tienden a pasivar el sistema.
- Interacción CD esta muestra una mayor velocidad de corrosión de galvanizado respecto el aumento de tiempo pero esta oxidación corresponde a una capa pasiva que se va volviendo más estable.

Figura 48 Gráficos de Residuos vs Predichos



Para hacer el análisis estadístico se supone normalidad, varianza constante e independencía de los factores. Para verificar los supuestos de varianza constante, es necesario analizar la muestra de residuos, ya que si los supuestos se cumplen los residuos o residuales se pueden ver como una muestra aleatoria de una distribución normal con media cero y varianza constante. Si los puntos en la gráfica de residuos vs predichos se distribuyen aleatoriamente por encima y por debajo en una banda horizontal, entonces es señal de que se cumple el supuesto de que los tratamientos tienen igual varianza que corresponde al caso expuesto.

Figura 49 Grafica de probabilidad media normal



Con la gráfica de probabilidad normal se observa que los residuos están alineados en una línea recta, en este caso se cumple que el supuesto de normalidad es correcto, lo que quiere decir que la variable de respuesta sigue una distribución normal con media cero. Esta comprobación de supuesto de varianza constante se hizo de acuerdo al modelo que correspondió al mejor Anova.

Regression coeffs. for Vel corr

Coefficient	Estimate
constant	0,997513
B:Carbonatos	-0,669087
C:Galvanizado	0,256537
D:Tiempo	-0,71845
AC	-0,37125
BD	0,5689

The StatAdvisor

This pane displays the regression equation which has been fitted to the data. The equation of the fitted model is

La ecuación de regresión para el diseño de experimentos de la velocidad de corrosión en función de las variables, la cual solo es apta para .

$$\text{Vel corr} = 0,997513 - 0,669087*B + 0,256537*C - 0,71845*D - 0,37125*AC + 0,5689*BD$$

A Cloruros

B Carbonatos

C Galvanizado

D Tiempo

9. CONCLUSIONES

La presencia de altas concentraciones de carbonatos causan una disminución del pH, este efecto es negativo para barras de refuerzo sin galvanizado porque genera procesos de corrosión definidos por el diagrama de Pourbaix de acero, a diferencia de barras con recubrimientos de cinc donde se favorece el sistema situándolo en una zona estable del diagrama Pourbaix del cinc.

Según el análisis estadístico las variables más representativas corresponden a los carbonatos y el tiempo, esto debido a la influencia del pH y el tiempo necesario para la consolidación de capas estables y fuertes, que son producto de óxidos de cinc que protegen las barras de refuerzo en acero galvanizado.

El recubrimiento de galvanizado en caliente para varillas de refuerzo genera una protección que permite el retraso del proceso de corrosión, se debe tener cuidado que durante el fraguado del concreto donde las concentraciones de pH son altamente alcalinas se promueva la generación de hidróxidos de cinc que se pasiven y formen la capa compacta de protección.

Se determinó el circuito equivalente que simula la interface de la barra de acero galvanizado en contacto solución poro y bajo los efectos de cloruros y carbonatos, el circuito demostró que la interface metal recubrimiento el fenómeno dominante es la difusión del oxígeno a través de la misma.

10. RECOMENDACIONES

Se recomienda el análisis conjunto con otros agentes corrosivos que puedan afectar las barras de acero y que se encuentran presente en el medio ambiente tales como Nitratos; sulfuros, etc.

Se recomienda realizar investigación del comportamiento de las barras de refuerzo en concreto reforzado sin simulación solución poro y bajo efectos de ambientes con cloruros y carbonatos para comparar los resultados obtenidos con la presente investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. **BRE CENTRE FOR CONCRETE CONSTRUCTION.** (2000). Corrosion of steel in concrete. Digest 444 (parts 1 to 3). Londres: CRC.
2. **DEL VALLE A. PEREZ T M MARTINEZ** Publicación técnica N182 sanfabdila qro 2001 Secretaria de comunicaciones y trasporte instituto mexicano del transporte]
3. **F. HUNKELER .** Techinal research an consulting on cementa n concrete TFB SWITZERLAND
4. **FONTANA , M.G. ,** Corrosion engineering , 3ra ed., Mc Graw Hill , Nueva York , 1986, p.556
5. **GALLIGO ESTEVEZ, J. M.** (1998). Los procesos de corrosión de las armaduras. En CEDEX. Curso sobre durabilidad y reparación de estructuras de hormigón. Madrid: Ed.
6. **GENESCÁ J.,** Técnicas Electroquímicas de Corriente Directa para la Determinación de la Velocidad de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, UNAM, 2007.
7. **GONZALEZ DE LA COTERA, Manuel.** La corrosión del concreto en ambiente .I Congreso Nacional de Ingeniería Estructural y Construcción , organizado por American Concrete Institute Perú 1998 ppm 6-24
8. **GONZALEZ MANUEL** La corrosión del concreto en ambiente ASOCEM ACI DIC 1998]

9. **GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN** (1996). “Durabilidad de estructuras de hormigón”. Guía de diseño CEB, boletín GEHO nº 12. Madrid: Ed. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
10. **HANSSON, C. M.; PORISAE, A. & JAFFER, S.J.** Corrosión of reinforcing bars in concrete . Portland Cement Assosioattion R&D Serial N 3013 ,2007 ;3p
11. **M.A. ARENAS** y J.J. DE DAMBORENEA**, Mecanismos de corrosión e **inhibición** electroquímica del acero galvano recocido, REVISTA DE METALURGIA, 42 (3) MAYO-JUNIO, 165-174, 2006 ISSN: 0034-8570
12. **MENDOZA FLORES J., DURÁN ROMERO R.**, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Instituto Mexicano del Petróleo, Facultad de Química UNAM, 2008.
13. **MENTHA, P. K. y MONTEIRO, P. J. M.** Concrete. Structure, “Properties and Materials” (113-178). Ed. Prentice Hall. (1986).
14. **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.
15. **MINETTI, GRUPO.** Guía práctica para diseñar y obtener hormigones durables. Buenos aires, Argentina. pp. 24
16. **MORENO DEL VALLE, A. PEREZ LOPEZ, T. MARTINEZ** Madrid, M. “El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado”. Publicación Técnica 2001, No. 182 Sanfandila.

17. **MORENO ERIC I.** Determinación del pH de la solución de los poros de concreto después de un proceso acelerado de carbonatación. Facultad de Ingenierías UADY 2006
18. **MORENO M. W. Morris, M Alvarez, m G Duffo** (2004) Corrosion of reinforcing Steel in simulated concrete pore solutions Effect of carbonation and chloride content. Instituto de Tecnología Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nac. Gral San Martin Argentina. CORROSION SCIENCE
19. **MORON, O. DE RINCON, O, GARCIA, C. ARRIETA,** Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. "Development of a model to predict the durability of reinforced concrete structures in marine environment" Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia.
20. **NRCMA,** El Concreto en la práctica. "¿Qué, Por qué y Cómo?" CIP 25 – Corrosión del acero en el concreto.
21. **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)
22. **RILEM.** "Corrosion of steel in concrete". Report of the Technical Committee 60-CSC. : P. Schiessl.
23. **RITA GHOSH,** D.D.N. Singh. Kinetics, mechanism and characterization of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution. Surface and Coating Technology (2007), pp 7346-7359.

24. **SANDBERG, P.** (1998). "Chloride initiated reinforcement corrosion in marine concrete". Report TVBM-1015. Lund, Suecia: Lund Institute of Technology, Division of Building Materials.
25. **TOMBÁ CZ, Etelka.** Adsorption from electrolytes solutions. Edit. University of Szegend, Szegend, Hungary. 2002. pp. 133-138.
26. **V. BARRANCO,S. FELIU Jr** EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 2:coatings covered with an inhibitor-containing lacquer, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain
27. **VALLE MORENO, A, PEREZ L.T. & MARTINEZ M.M.** El fenómeno de la corrosión en estructuras de concreto reforzado. Secretaria de Comunicaciones y Transportes instituto mexicano del transporte .Publicación técnica N 182 74p
28. **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
29. **VICO, A MORRIS, W & VAZQUEZ, M.** Evaluación del avance de corrosión de refuerzo en estructuras de hormigón INTEMA División Corrosión, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de mar del Plata .Mar del Plata –Argentina ,2000; 5p.
30. **VICO, A MORRIS, W & VAZQUEZ, M.** Evaluación del avance de corrosión de refuerzo en estructuras de hormigón INTEMA División Corrosión, Facultad de ingeniería, Universidad Nacional de mar del Plata .Mar del Plata –Argentina ,2000; 5p.

31. **Y.HAMLAOUI.,F PEDRAZA** ,Comparative Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) On The Corrosion Resistance of Industrial and Laboratory Zinc Coating, American Journal of Applied Sciences 430-438,2007

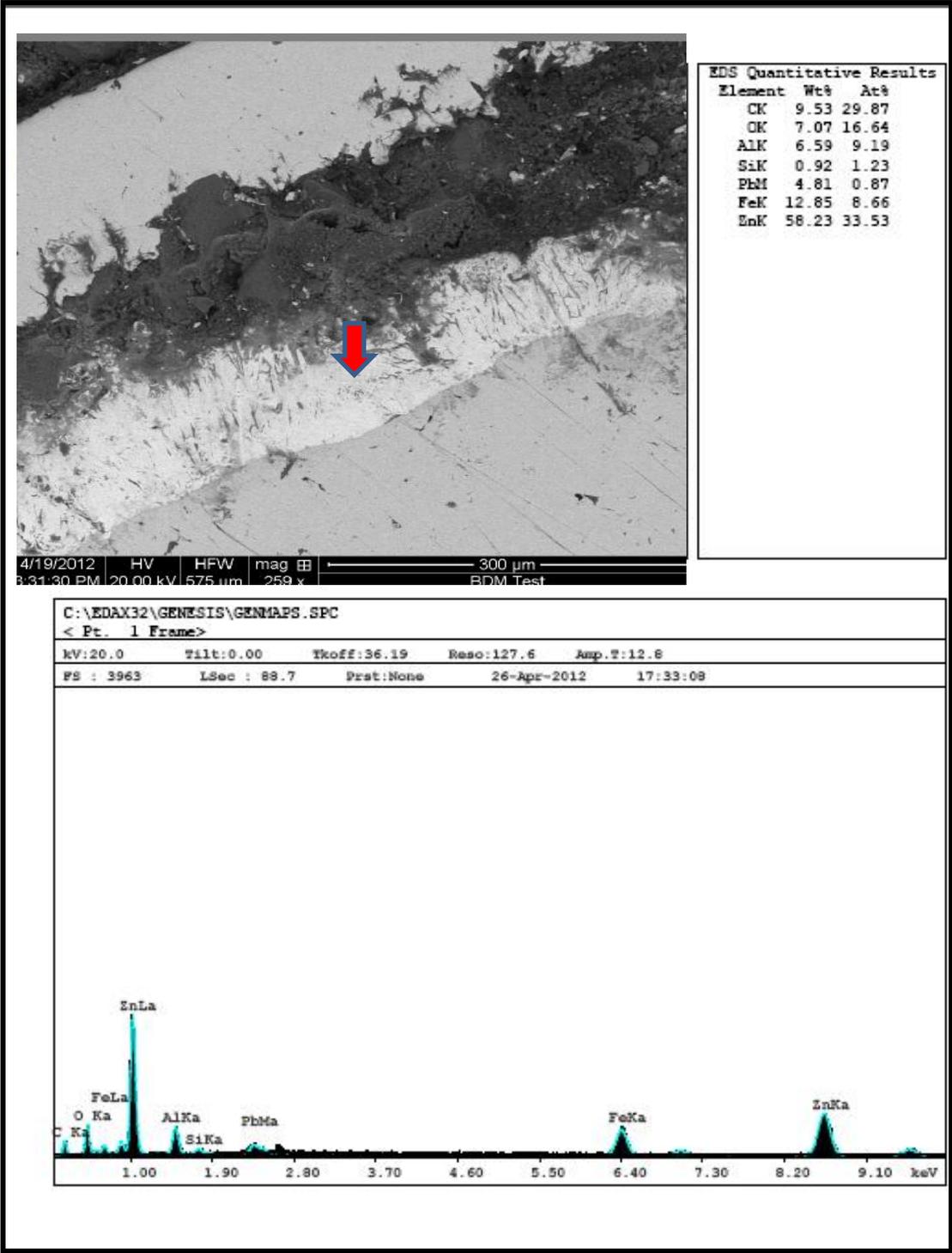
32. **ZUO QUAN TAN**, The effect of galvanizar Steel corrosión on the Integrity of concrete , University of Waterloo 2007

ANEXOS

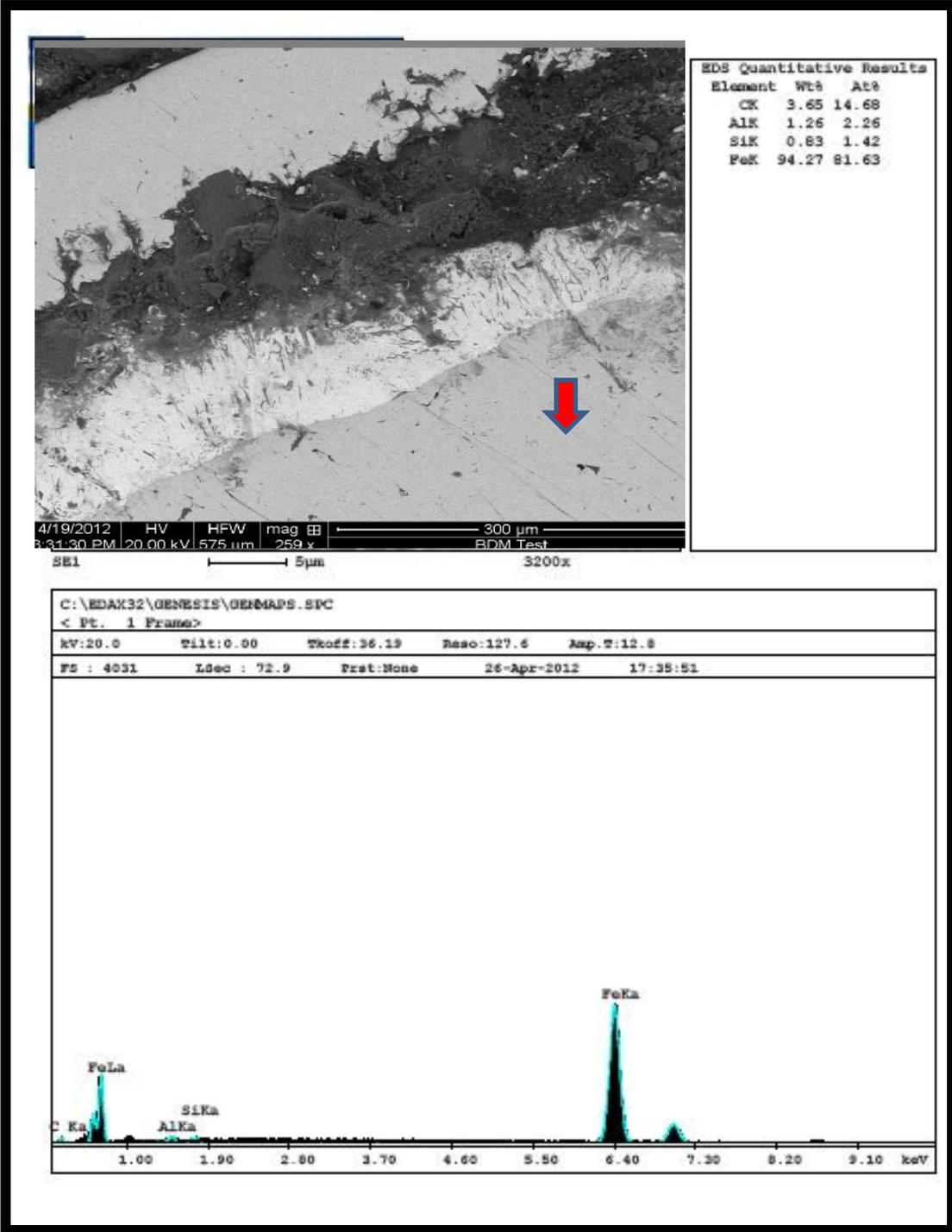
ANEXO A. Tabla

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	0.62539	0.00094486	0.15108
CPE1-T	Free(+)	0.14961	0.004678	3.1268
CPE1-P	Free(+)	0.72718	0.0036674	0.50433
R2	Free(+)	0.36611	0.026679	7.2872
CPE2-T	Free(+)	0.055438	0.0040451	7.2966
CPE2-P	Free(+)	0.92562	0.012518	1.3524
R3	Free(+)	32.25	12056	37383
W1-R	Free(+)	12.32	12056	97857
W1-T	Free(+)	1.6007E-13	3.5622E-15	2.2254
W1-P	Free(+)	0.93096	0.020719	2.2256
Chi-Squared:		4.9932E-05		
Weighted Sum of Squares:		0.0024966		
Data File:		~Clipboard		
Circuit Model File:		F:\circuito elkin.mdl		
Mode:		Run Fitting / All Data Points (1 - 30)		
Maximum Iterations:		100		
Optimization Iterations:		0		
Type of Fitting:		Complex		
Type of Weighting:		Calc-Modulus		

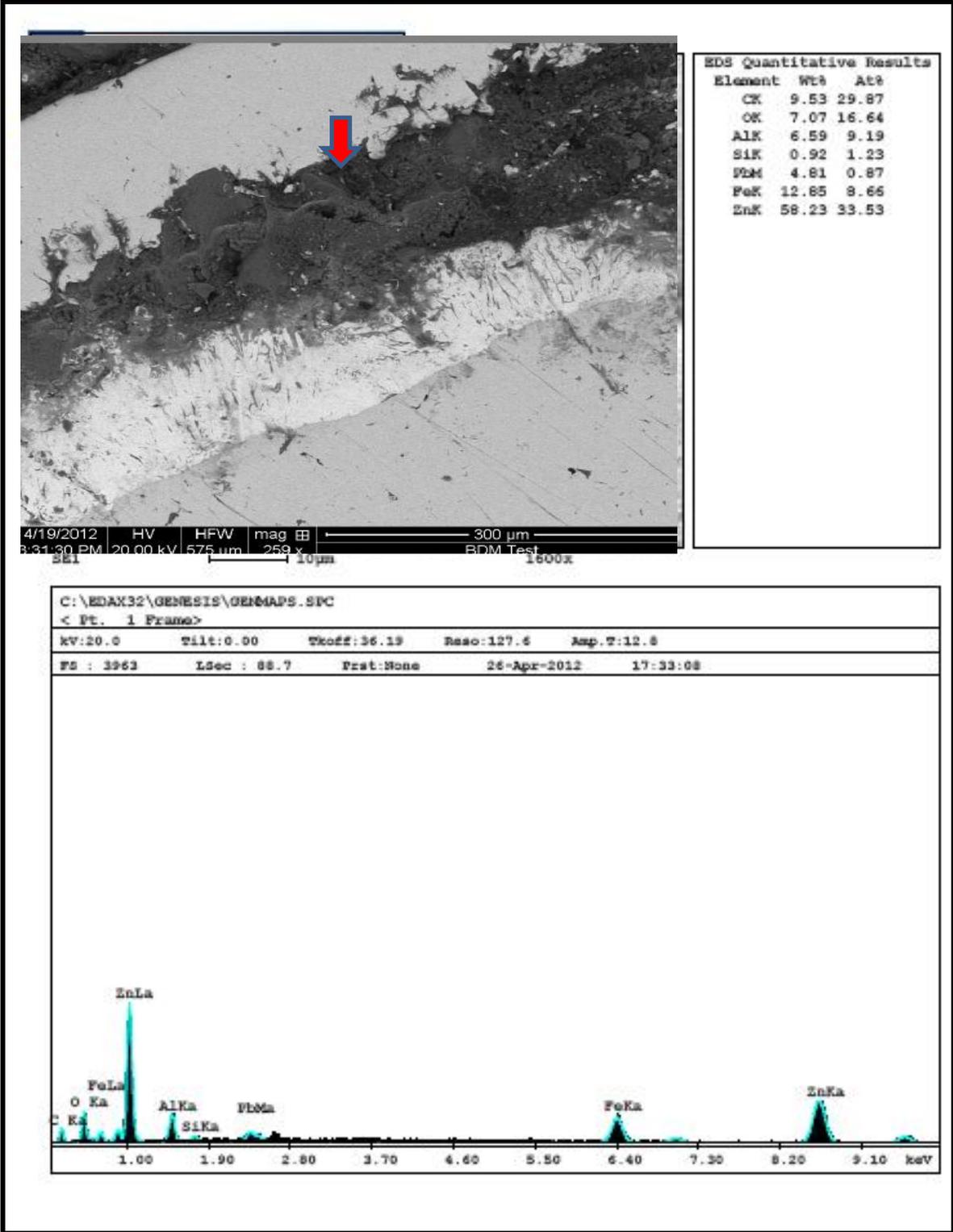
ANEXO B. Analisis SEM y cuantificacion de elementos encontrados en capa recubrimiento galvanizado.



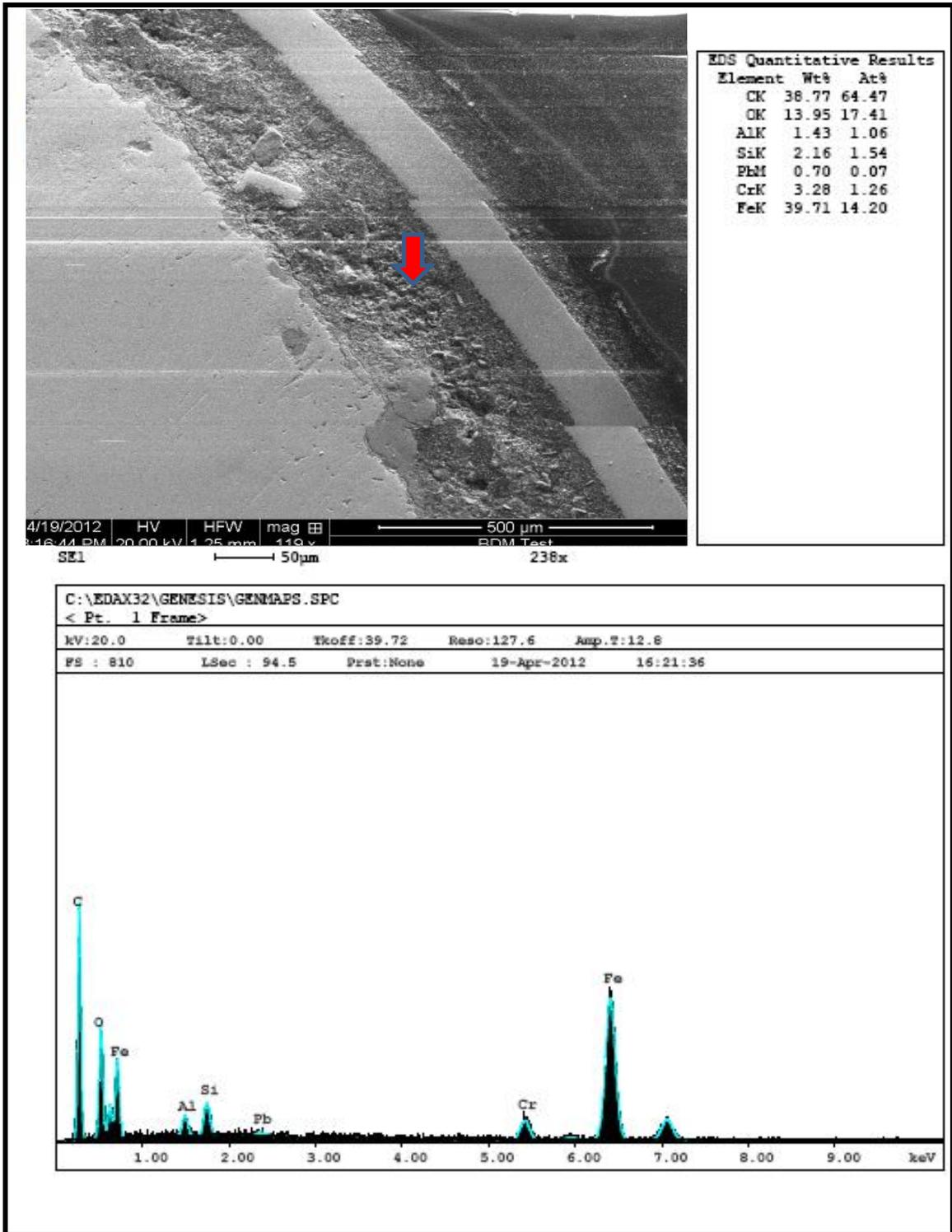
ANEXO C. Analisis SEM y cuantificacion de elementos encontrados en capa de acero metal base.



ANEXO D. Análisis SEM y cuantificación de elementos encontrados en capa subproductos de corrosión encontrados sobre capa de galvanizado.



ANEXO E. Analisis SEM y cuantificacion de elementos encontrados en capa subproductos de corrosion encontrados sobre de metal base.



ANEXO F. “Caracterización agua de mar de Bahía Málaga”

Análisis químico del agua de mar presente en Bahía Málaga.

DESCRIPCIÓN DEL SERVICIO						
Descripción de la muestra		Agua de mar				
Descripción de los resultados		Partes por millón [ppm ó mg/L] de cada elemento cuantificado				
Nombre de la Muestra	Código Interno	Parámetros analizados y la desviación estándar en la medición				
		Cl ⁻ [ppm]	Fe [ppm]	Ca [ppm]	K [ppm]	Na [ppm]
Agua de Mar	M-271	13889 ± 23	0.218 ± 0.005	294.07 ± 2.12	313.00 ± 2.53	5471.66 ± 17.58

ANEXO G. Norma ASTM C-876-91.

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

Fuente: norma ASTM C876-91.