

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN**  
**COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGÍA**  
**“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Corrosión del refuerzo en el hormigón. Análisis de  
diversas variables involucradas y de las técnicas de  
detección<sup>(\*)</sup>**

**Por Ing. Damián René Vazquez**

**Director**

**Dr. Gustavo S. Duffó**

**\*Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología -Mención Materiales**

**República Argentina**

**2022**



# ***Dedicatorias***

*A Dios, por toda su bendición.*

*A mis abuelos, por su amor y humildad. Aunque ya no estén, sigo aprendiendo  
de ustedes y de su ejemplo.*

*A mi familia, por todo lo que me dieron convirtiéndome en la persona que soy.  
Por apoyarme, escucharme y aconsejarme.*

*A mis amigos de siempre, Emilio y Gastón. Por estar en todos los momentos,  
por apoyarme y saber marcar mis errores.*

*A los nuestros olvidados Gauchos Caudilleros: trabajadores, guardianes,  
soldados, defensores y hacedores de La Patria. Por haber forjado nuestra  
identidad y asegurarnos nuestro lugar en el mundo. Patrimonio que no está  
siendo defendido y anda siendo entregado.*



# Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a la República Argentina, mi Patria, que me dio la posibilidad de estudiar, educarme, aprender lo que quiero desde los libros (y todo lo que no está en ellos) sin pagar un mango... en todas las etapas de mi vida. Este trabajo es una humilde devolución.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, por darme un lugar donde desarrollarme no solo aportando los recursos sino dándome la oportunidad de conocer excelentes compañeros, personas en todas las especialidades, donde el profesionalismo no radicó únicamente en el título universitario.

Al Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábató y la Universidad de General San Martín y a sus excelentes profesores, por darme la posibilidad de la realización de este trabajo de tesis.

A la IAEA, por el financiamiento de mi pasantía. A la Universidad del Sur de Florida por brindarme su espacio.

Al Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT) de La plata, disponer de sus instalaciones y equipamientos para el desarrollo de los hormigones.

A mi Director, el Dr. Gustavo Duffó, por sus enseñanzas invaluable, su didáctica, confianza, asesoramiento, consejos, paciencia y el tiempo dedicado.

Al Dr. Alberto Sagüés por darme la oportunidad de trabajar allí y hacer en tan solo cuatro semanas un gran aporte a este trabajo y a mi formación.

A los Doctores Eva Sosa, Claudio Zega, Yury Villagrán, el Ing. Ángel Di Maio y el personal técnico del Grupo de Tecnología del Hormigón del LEMIT. Por su colaboración en la formulación, desarrollo, ensayos y fabricación de probetas de hormigón.

A todo el personal de la Gerencia de Materiales y del Departamento Corrosión por la colaboración y gran compañerismo.

A todos mis compañeros y amigos de La Oficina 99, por todo lo compartido, ayudas y asistencias técnicas, apoyo, aguante, paciencia, ocupación y preocupación, por los debates científicos y técnicos, espirituales, fulbo, política, geopolítica, conspiraciones y conspiranoias, sobre el sexo de los ángeles, por las risas, asados y salidas. En orden alfabético: Ana, Dennis, Enzo, Estefanía, Evelina, Juan, Silvia y Yon.

A los chicos Del Galpón 36, Claudio, Sebastián y Rodrigo, por sus asistencias, consejos y por ofrecer su lugar de trabajo siempre con la mejor onda.

A los chicos de Mecanizado, en especial a Daniel Acosta.

Al personal del departamento de Metalografía y Microscopía: Guillermo Arnaldo, Ana Marzocca, Adriana Domínguez, Ricardo Montero y Gonzalo Zbhilei.

A mis compañeros que me ayudaron a subir las cuatro pesadas probetas a la terraza, a mano y dos altos pisos por escalera: Jorge Acosta, Juan Barbona, Mariano Kappes, Edgar Hornus y Santiago “El Verdadero Wally” Sosa que, aunque lo busquemos, no lo vamos a encontrar.

A Angelito Caro, Maité, Rodri y Zaira, compañeros y amigos que siempre estuvieron presentes con un abrazo, su apoyo, sus chistes, visitas, risas, salidas y consejos.

# Resumen

El Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos prevé la construcción de un repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo (RRNB) en la República Argentina. Este tipo de residuos requiere de un tiempo de confinamiento y aislamiento del medio ambiente de 300 años, por lo cual el requerimiento de durabilidad de los materiales a emplear es que sea mayor que dicho periodo. El material mayoritario para este tipo de repositorios es el hormigón armado y para garantizar dicha durabilidad, desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo, la velocidad de corrosión umbral expresada como densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) debe ser de  $0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En este contexto, se requiere del estudio de formulaciones de hormigón y el desempeño a la corrosión de sus refuerzos, así como el desarrollo de técnicas de medición capaces de detectar valores de velocidad de corrosión inferiores al umbral, para la medición de parámetros asociados al proceso corrosivo, y métodos de monitoreo empleando las técnicas estudiadas. El desafío abarca el estudio del grado de importancia de emplear refuerzos libres de óxidos y propuestas para la mejora en la pasivación del refuerzo y su desempeño en diferentes medios corrosivos.

En este trabajo se estudiaron, en probetas de mortero, la susceptibilidad a la corrosión de refuerzos con tres condiciones superficiales: pre-oxidadas, as-received y pre-pasivadas artificialmente. Estas fueron expuestas en laboratorio a cuatro medios corrosivos: ambiente interior, ambiente con 98 % de humedad relativa, inmersión parcial en agua potable de red e inmersión parcial en solución de NaCl 3,5%, la cual es la concentración de cloruro en agua de mar.

Por otro lado se estudió, también en probetas de laboratorio, una nueva técnica para medir velocidad de corrosión pasiva con valores muy bajos, menores al umbral mencionado arriba. Esta consistió en la resolución en el dominio del tiempo del modelo de Randles más robusto, ya que no se realizaron aproximaciones de primer orden. El modelo se ajustó a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con diferentes velocidades de barrido y entre los parámetros que optimizan el ajuste se encuentra  $i_{corr}$ .

Como tercera línea de trabajo se estudió la corrosión del refuerzo en probetas de hormigón armado con formulaciones candidatas a ser empleadas en repositorios de residuos radioactivos de nivel bajo, una fabricada con cemento pórtland normal y la otra con cemento pórtland puzolánico, y expuestas al medio ambiente exterior, realizando un monitoreo de aproximadamente 10 años. Se emplearon refuerzos en la forma de barras y mallas electrosoldadas, siendo parte del estudio la comparación entre estos tipos de refuerzo y entre zonas de la malla con y sin soldadura. Ambos tipos de refuerzos se midieron electroquímicamente con un instrumento comercial, que emplea electrodos auxiliares superficiales y permite medir la resistividad eléctrica de la matriz ( $\rho$ ), la velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) del refuerzo y el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del refuerzo. Al mismo tiempo, las barras se midieron electroquímicamente mediante electrodos auxiliares embebidos (en las probetas), los que permitieron, además de medir  $\rho$  y  $E_{corr}$ , implementar diferentes técnicas electroquímicas y procesamientos de datos usando un instrumento de laboratorio. Se incluyeron también sensores embebidos diseñados para medir, aparte de los tres parámetros mencionados, la disponibilidad de oxígeno ( $F_{O_2}$ ) y la temperatura interna, ambos en torno al refuerzo. Se ensayaron, también, probetas de la misma partida de hormigón con ambos cementos para medir la velocidad de penetración de dióxido de carbono.

Los refuerzos con la condición pre-oxidada demostraron no haberse pasivado aún en probetas expuestas al ambiente de laboratorio y alcanzando altos valores de resistividad eléctrica. Las clasificaciones de la norma ASTM respecto al  $E_{corr}$  como indicador de probabilidad de corrosión activa, no resultaron válidas para refuerzos con esta condición superficial. A su vez, las  $i_{corr}$  en solución NaCl 3,5 % son extremadamente altas, del orden de la corriente límite de difusión de oxígeno. Por estas razones quedó evidenciada la necesidad de emplear barras libres de óxidos preexistentes. En los refuerzos con la condición pre-pasivada se comprobó que las  $i_{corr}$  fueron menores que aquellos con la condición as-received y se retardó el periodo de despasivación en solución de NaCl 3,5%.

El modelo de Randles más robusto pudo ser ajustado apropiadamente a las curvas de la polarización cíclica catódica a las diferentes velocidades de barrido, permitiendo medir valores de  $i_{corr}$  inferiores al valor umbral para repositorios de RRNB. A su vez, se demostró la independencia de los resultados respecto de la velocidad de barrido y el buen acuerdo con los valores resultantes de la extrapolación de la recta de Tafel catódica (con barridos muy lentos) y con espectroscopia de impedancia electroquímica (ajustando modelo de Randles más simple). Esto permitió validar la técnica con velocidades de barrido rápidas y medir con una técnica de diez minutos de duración velocidades de corrosión muy bajas, con los mismos resultados que empleando cualquiera de las otras dos técnicas, cuya duración es mayor a 24 horas.

En las probetas expuestas el medio ambiente exterior, para ambos tipos de refuerzo en ambos tipos de hormigón, los resultados mostraron una evolución decreciente de la velocidad de corrosión, valores similares. Mediante el instrumento comercial se registraron, en las barras refuerzo, valores similares a aquellos calculados mediante un ajuste del modelo de Randles simple a las curvas resultantes de la aplicación del pulso galvanostático. Estos valores disminuyeron por debajo del umbral (requerido para la aplicación en repositorios de RRNB) cuando las temperaturas fueron inferiores durante los dos últimos años. Se logró implementar la técnica de polarización cíclica catódica con barridos rápidos y ajuste del modelo, mediante la cual se midieron velocidades de corrosión menores al valor umbral. Por otro lado, las probetas fabricadas con cemento pórtland normal experimentaron fisuración, en mayor medida en la cara del recubrimiento de la malla electrosoldada de una de ellas, registrándose un incremento en la velocidad de corrosión. A su vez, se midieron similares valores en la velocidad de carbonatación para ambos tipos de hormigón y mayores valores de la resistividad eléctrica para las probetas fabricadas con cemento pórtland puzolánico, lo que sugiere mayor una compacidad en este tipo de hormigón y, por consiguiente, una posible mayor resistencia a la penetración de cloruro.

**Palabras clave:** Acero pre-oxidado, corrosión del refuerzo de acero, monitoreo de la corrosión, durabilidad del hormigón, velocidad de corrosión, pulso galvanostático, resistencia de polarización, disolución pasiva, polarización cíclica.

# Abstract

The National Program for Radioactive Waste Management has planned the construction of a low-level radioactive waste repository (RRNB) in Argentina. This type of waste requires safe containment and isolation from the environment for at least 300 years. Most of the material to be used in the repository is reinforced concrete, so its durability must be greater than that period. In order to guarantee the material durability, from the reinforcement corrosion point of view, the threshold corrosion rate expressed as current density ( $i_{corr}$ ) must be  $0.01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . In this context, the study of concrete formulations and corrosion performance of their reinforcements is required, as well as the development of measurement techniques capable of detecting corrosion rate values below the threshold, in order to measure the parameters associated with the corrosive process, and monitoring methods using the techniques studied. This challenge includes assessing the importance of using oxide-free reinforcements and proposals for improvement of the reinforcement passivation and its performance in different corrosive media.

In this work, the corrosion behavior of reinforcements with three surface conditions was studied in mortar specimens: pre-oxidized, as-received and artificially pre-passivated. The specimens were exposed in the laboratory to four corrosive media: indoor environment, 98% relative humidity environment, partial immersion in tap water and partial immersion in 3.5% NaCl solution, which is the concentration of chloride in seawater.

On the other hand, a new technique to measure low passive corrosion rates, below the threshold value above mentioned, was also studied in laboratory specimens. This consisted of the time-domain resolution of the most robust Randles model, since no first-order approximations were made. The model was fitted to experimental curves of cathodic cyclic polarization with different scanning rates. The  $i_{corr}$  is one of the parameters that optimize the fitting.

As a third line of work, the reinforcement corrosion in the reinforced concrete specimens was studied in two candidate formulations for the low-level radioactive waste repositories, one made with ordinary Portland cement and the other with pozzolanic Portland cement. They were both exposed to outdoor and monitored for a period of 10 years. Reinforcements were used in the form of bars and electro welded meshes, being part of the study the comparison between the two reinforcements and between zones of the mesh with and without welding. Both types of reinforcements were measured electrochemically with a commercial instrument, which employs surface auxiliary electrodes and allows to measure the electrical resistivity of the matrix ( $\rho$ ), the corrosion rate ( $i_{corr}$ ) and the corrosion potential ( $E_{corr}$ ) of the reinforcement. At the same time, the bars were electrochemically measured by means of auxiliary embedded electrodes (in the specimens), which allowed, besides measuring  $\rho$  and  $E_{corr}$ , to implement different electrochemical techniques and data processing using a laboratory instrument. Embedded sensors were designed to measure oxygen availability ( $F_{O_2}$ ) and internal temperature, both around the reinforcement, were also included. Specimens of the same batch of concrete with both cements were also tested to measure the carbon dioxide penetration rate.

The pre-oxidized reinforcements showed no passivation, even in specimens exposed to the laboratory environment and reaching high values of electrical resistivity. The ASTM classifications for  $E_{corr}$  as an indicator of probability of active corrosion were not valid for reinforcements with this surface condition. In addition, in 3.5 % NaCl solution the  $i_{corr}$  values were extremely high, in the same order of magnitude of limit oxygen diffusion current density. For these reasons, the need to use oxide free

bars was evident. On the other hand, in the reinforcements with the pre-passivated condition,  $i_{corr}$  was lower in all of the corrosive media and, particularly, the depassivating period in the 3.5% NaCl solution was longer than those with the as-received condition.

The robust Randles model was fitted to the CCP experimental curves with good agreement at the different scanning rates, allowing to measure  $i_{corr}$  values below the threshold for RRNB repositories. The values were consistent with those resulting from the extrapolation of the cathodic Tafel line (low rate scans), and electrochemical impedance spectroscopy (fitting the simple Randles model). This made it possible to validate the technique with fast scanning speeds and to measure very low corrosion rates with a ten-minute technique, with the same results as using any of the other two techniques, which takes more than 24 hours.

For the specimens exposed outdoors, the results showed a decreasing development of the corrosion rate and the values were similar in both types of reinforcement and those embedded in both concrete formulations. The  $i_{corr}$  values measured from the bars reinforcement by mean of the commercial instrument were similar to those calculated by fitting the simple Randles model to the curves from the galvanostatic pulse measured by the laboratory instrument. These values decreased below the threshold when temperatures were lower, during the last two years. The CCP technique and fitting the model was implemented, allowing the measurement of  $i_{corr}$  lower than the threshold value. It was possible to implement the cathodic cyclic polarization technique with fast sweeps and fitting the model, measuring corrosion rates lower than the threshold. On the other hand, cracking developed in the specimens made with normal Portland cement, to a greater extent on the electro welded mesh cover of one of them, which increased corrosion rate. Besides, similar values were measured in the carbonation rate for both types of concrete and higher values of electrical resistivity for the specimens made with Portland pozzolanic cement, which suggests greater compactness in this type of concrete and, consequently, a possible higher resistance to chloride penetration.

**Keywords:** Prerusted steel, corrosion of steel reinforcement, corrosion monitoring, concrete durability, corrosion rate, galvanostatic pulse, polarization resistance, passive dissolution, cyclic polarization.

# Trabajos Presentados

## Congresos

- Implementación de diferentes técnicas para el estudio y monitoreo de la corrosión de armaduras embebidas en hormigones de cemento pórtland normal y puzolánico diseñados para contenedores de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio. G. S. Duffó, D. R. Vazquez, Y. A. Villagrán Zaccardi, C. J. Zega, M. E. Sosa. 13º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET, Iguazú (2013).
- Estudio y monitoreo de la corrosión por distintos métodos en armaduras de hormigones de cemento portland y puzolánico diseñados para contenedores de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo y medio. G. S. Duffó, D. R. Vazquez, Y. A. Villagrán Zaccardi, C. J. Zega, M. E. Sosa. XXXXI Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires (2013).
- Comparación de dos hormigones candidatos para repositorios de residuos de medio y bajo nivel de actividad desde el punto de vista de la corrosión de las armaduras. D. R. Vazquez, Y. A. Villagrán Zaccardi, C. J. Zega, M. E. Sosa, G. S. Duffó. XXXXI Reunión Anual de AATN, Buenos Aires (2014).
- Implementation of Non-Destructive Techniques for the Monitoring of Rebar Corrosion of Concretes Developed for Nuclear Applications. Damián Vazquez and Gustavo Duffó, COMADEM 2015 AND 10º CORENDE, Buenos Aires (2015).
- Estudio de la corrosión de refuerzos de hormigón en dos formulaciones candidatas para repositorios de residuos de bajo y medio nivel de actividad. Vazquez, D. y Duffó, G. XLII Reunión Anual de la AATN, Buenos Aires (2015).
- Métodos de monitoreo de la corrosión del refuerzo de hormigón en formulaciones para aplicaciones nucleares. D. Vazquez y G. Duffó. 16º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, 16º SAM-CONAMET, Córdoba (2016).
- Challenges in the Measurement of Passive Dissolution of Steel in Concrete. Damián Vazquez and Alberto A. Sagüés. Paper # 809, Symposium on Corrosion in Concrete Structures, 232nd Meeting of The Electrochemical Society, National Harbor, MD, October 1 – 5 (2017).
- Transient Measurements of Passive Corrosion of Steel in Mortar - Nature of the Cathodic Reaction. Alberto A. Sagüés and Damián R. Vazquez. LATINCORR 2018, XI Corrosion Latinamerican Congress, Buenos Aires, 23-25 Octubre, 2018.
- Corrosion Behavior of Steel Embedded in Mortar Influenced by the Initial Surface Condition. Damián R. Vazquez and Gustavo S. Duffó. LATINCORR 2018, XI Corrosion Latinamerican Congress, Buenos Aires, 23-25 Octubre, 2018.

## Publicaciones Internacionales

- Implementation of different techniques for monitoring the corrosion of rebars embedded in concretes made with ordinary and pozzolanic cements. D. R. Vazquez, Y. A. Villagrán Zaccardi, C. J. Zega, M. E. Sosa, G. S. Duffó. Procedia Materials Science, Vol. 8, pag. 73-81 (2015), ISSN 2211-8128.
- Implementation of Non-Destructive Techniques for the Monitoring of Rebar Corrosion of Concretes Developed for Nuclear Applications. D. Vazquez and G. Duffó. International Journal of Condition Monitoring and Diagnostic Engineering Management. Pp. 33-37, July 2016, ISSN 1363-7681.

- Methods of Monitoring Reinforced Concrete Corrosion in Formulations for Nuclear Facilities. Damián R. Vazquez and Gustavo S. Duffó. Paper No 9154, Proceeding Corrosion 2017, NACE, New Orleans, March 26 – 30, 2017.
- Challenges in the Measurement of Passive Dissolution of Steel in Concrete. Damián Vazquez and Alberto A. Sagüés. ECS Trans. 2017 80 (10), Pp 645-653; doi:10.1149/08010.0645ecst.
- Monitoring Reinforcement Corrosion in Concretes for Nuclear Facilities D. Vazquez and G. Duffó. Materials Performance, Vol. 57, No. 3, Pp. 1-5, March 2018, ISSN 0094-1492.
- Monitoring reinforcement corrosion of concretes designed for nuclear facilities. Damián Vazquez, Gustavo Duffó. Revista Materia, Vol. 23, No. 2, June 2018, ISSN 1517-7076.

# Índice de Contenido

1	Introducción	1
1.1	Los residuos radioactivos y su gestión	1
1.1.1	Marco legal	2
1.1.2	Actividades que generan residuos radioactivos	2
1.1.3	Clasificación de los residuos radioactivos	2
1.1.3.1	Residuos exentos	3
1.1.3.2	Residuos de período de semidesintegración muy corto	3
1.1.3.3	Residuos radiactivos de nivel muy bajo	3
1.1.3.4	Residuos radiactivos de nivel bajo (RRNB)	3
1.1.3.5	Residuos radiactivos de nivel medio (RRNM)	3
1.1.3.6	Residuos radiactivos de nivel alto (RRNA)	4
1.1.3.7	Gestión de los residuos radioactivos	4
1.1.4	La disposición final de RRNB	4
1.2	Estructura general del hormigón	7
1.2.1	Aspectos generales	7
1.2.2	Estructura del agregado	8
1.2.3	Estructura de la pasta de cemento hidratado	8
1.2.3.1	El cemento pórtland	9
1.2.3.2	Hidratación del cemento	9
1.2.3.3	Fases sólidas y microestructura de la pasta de cemento hidratado	11
1.2.4	Vacios y huecos en la pasta de cemento hidratado	12
1.2.5	Influencia de la relación agua/cemento y el grado de hidratación en la porosidad capilar	13
1.2.6	Agua en la pasta de cemento hidratada	13

1.2.7	La zona de transición	14
1.2.8	Mecanismos de transporte en fase líquida	16
1.2.8.1	Porosidad, permeabilidad y percolación	17
1.2.9	Tipos de cemento y adiciones	17
1.2.9.1	Clasificación del cemento pórtland	18
1.2.9.2	El cemento pórtland puzolánico	18
1.3	Fundamentos electroquímicos del proceso de corrosión	20
1.3.1	Características generales del proceso de corrosión	20
1.3.2	Sistemas electroquímicos en equilibrio	20
1.3.2.1	Sistema metal/catión metálico	20
1.3.2.2	La doble capa	22
1.3.2.3	Potencial de electrodo y electrodos de referencia	23
1.3.2.4	Diagramas de Pourbaix	25
1.3.2.5	La corriente de intercambio	26
1.3.3	Sistemas fuera del equilibrio	26
1.3.3.1	Espontaneidad del proceso de corrosión	26
1.3.3.2	Sobrepotenciales	27
1.3.3.3	Teoría del potencial mixto - potencial de corrosión	31
1.3.3.4	Curvas de polarización e información brindada	32
1.3.4	Pasividad	34
1.3.4.1	Mecanismo de pasivación	35
1.3.4.2	Transporte en la película pasiva y estado estacionario	38
1.3.4.3	Transporte en estado transitorio y cambio de espesor de la película pasiva	39
1.4	Medición electroquímica de la velocidad de corrosión	42
1.4.1	Modelado del sistema	42
1.4.1.1	El electrolito	42

1.4.1.2	La doble capa eléctrica y el proceso no faradaico	43
1.4.1.3	El proceso faradaico	43
1.4.1.4	El circuito de Randles	45
1.4.2	Estado estacionario y transitorio	46
1.4.3	Técnicas de medición de la velocidad de corrosión	47
1.4.3.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica	47
1.4.3.2	Extrapolación de las rectas de Tafel	48
1.4.4	Métodos de polarizaciones pequeñas. Medición de la resistencia de transferencia de carga	50
1.4.4.1	Método de polarización lineal	50
1.4.4.2	Método de pulso galvanostático	51
1.4.4.3	Método de pulso potencioestático	52
1.5	Corrosión del refuerzo de hormigón	54
1.5.1	Aspectos generales de la corrosión del refuerzo	54
1.5.2	Desencadenantes de la corrosión activa	57
1.5.2.1	Efecto del ion cloruro	58
	Iniciación del picado	59
1.5.2.2	Efecto del dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	60
1.5.2.3	Lixiviación por aguas blandas	61
1.5.2.4	Corrosión en espacios confinados	62
1.5.2.5	Productos de corrosión previos al embebido	62
1.5.3	Modelo de vida útil de Tuutti	63
1.5.4	Parámetros asociados a la corrosión del refuerzo	64
1.5.4.1	La resistividad eléctrica	64
1.5.4.2	La disponibilidad de oxígeno	65
1.5.4.3	La velocidad y el potencial de corrosión	67
	La velocidad de corrosión	68

El potencial de corrosión	71
1.5.5    Productos de corrosión y su influencia en el mecanismo de corrosión	72
1.5.6    La medición de la velocidad de corrosión del refuerzo de hormigón	74
2    Objetivos del trabajo	77
3    Procedimiento experimental	81
3.1    Estudio de refuerzos con diferentes estados superficiales	81
3.1.1    Diseño de probetas y materiales	82
3.1.1.1    Cemento	83
3.1.1.2    Arena	83
3.1.1.3    Barras para refuerzo	83
3.1.2    Acondicionado y tratamiento superficial de barras	84
3.1.3    Preparación de probetas	86
3.1.4    Exposición en diferentes medios corrosivos	88
3.1.5    Mediciones electroquímicas	90
Resistividad eléctrica	90
Potencial de corrosión	91
Velocidad de corrosión	91
3.2    Medición de velocidad de corrosión pasiva	92
3.2.1    Diseño de probetas y materiales	92
3.2.2    Medio corrosivo	94
Control de temperatura	94
Control de humedad	96
3.2.3    Técnicas electroquímicas y modelización	97
Espectroscopía de impedancia electroquímica	99
Polarización cíclica catódica	99
Extrapolación de las rectas de Tafel	99

Ajuste mediante modelo	100
3.3 Mediciones en campo	102
3.3.1 Diseño de probetas	103
3.3.2 Formulaci3n de los hormigones	106
3.3.3 Sensores de corrosi3n	109
3.3.3.1 Dise1o, materiales y fabricaci3n	109
3.3.4 Preparaci3n de refuerzos	111
3.3.4.1 Preparaci3n de mallas electrosoldadas	112
3.3.4.2 Preparaci3n de barras	113
3.3.4.3 Preparaci3n de barras de acero inoxidable	113
3.3.4.4 Preparaci3n de electrodos de referencia	114
3.3.5 Armado de moldes y hormigonado	117
3.3.6 Exposici3n al medio ambiente	119
3.3.7 Mediciones electroqu3micas	120
3.3.7.1 Sensores de corrosi3n	120
Nomenclatura de los sensores	120
Temperatura	121
Resistividad el3ctrica	121
Disponibilidad de ox3geno	121
Potencial de corrosi3n	122
Velocidad de corrosi3n	122
3.3.7.2 Instrumento comercial	122
3.3.7.3 Medici3n de barras mediante instrumento de laboratorio	124
Resistividad el3ctrica del electrolito	125
3.3.8 Penetraci3n de di3xido de carbono	128
4 Resultados y Discusi3n	131

4.1	Condición superficial preexistente y su efecto en el comportamiento a la corrosión	131
4.1.1	Comportamiento de una misma condición superficial en diferentes medios corrosivos	131
4.1.1.1	Condición as-received	131
4.1.1.2	Condición pre-oxidada	140
4.1.1.3	Condición pre-pasivada	149
4.1.2	Curvas de polarización en probetas inmersas en solución de NaCl	157
4.1.2.1	Microscopía electrónica de barrido	158
4.1.3	Comparación entre condiciones superficiales en un mismo medio corrosivo	163
4.1.3.1	Ambiente de laboratorio	163
4.1.3.2	Ambiente con humedad relativa del 98 %	165
4.1.3.3	Inmersión en agua potable de red	167
4.1.3.4	Inmersión en solución de NaCl	169
4.1.4	Consideraciones sobre comportamiento en solución de NaCl	171
4.1.5	Relación entre la velocidad de corrosión y la resistividad eléctrica de matriz	174
4.2	Determinación de la velocidad de corrosión pasiva	178
4.2.1	Extrapolación de la recta de Tafel catódica	178
4.2.2	Espectroscopia de impedancia electroquímica	181
4.2.3	Ajuste con modelo	184
4.2.4	Comparación entre técnicas	190
4.3	Mediciones en campo. Formulaciones candidatas para repositorios de RRNB	195
4.3.1	Sensores de corrosión	195
4.3.1.1	Probetas con cemento pórtland normal	195
4.3.1.2	Probetas con cemento pórtland puzolánico	200
4.3.1.3	Consideraciones sobre la velocidad de corrosión	203
4.3.1.4	Consideraciones sobre la resistividad eléctrica	204

4.3.2	Instrumento comercial	205
4.3.2.1	Probetas con cemento pórtland normal	205
4.3.2.2	Probetas con cemento pórtland puzolánico	210
4.3.2.3	Consideraciones finales	213
4.3.3	Medición de barras refuerzo mediante electrodos auxiliares embebidos	215
4.3.3.1	Velocidad de corrosión	215
	Pulso galvanostático	215
	Polarización cíclica catódica	217
4.3.3.2	Potencial de corrosión	219
4.3.3.3	Resistividad eléctrica	221
4.3.3.4	Comparación entre técnicas de medición	223
4.3.3.5	Consideraciones finales	225
4.3.4	Velocidad de penetración del dióxido de carbono	226
5	Conclusiones	229
	Sobre las condiciones superficiales preexistentes en el refuerzo	229
	Sobre la determinación de la velocidad de corrosión en estado pasivo	230
	Sobre el monitoreo en campo	231
6	Apéndices	235
6.1	Apéndice A: Sistemas	235
6.1.1	Representación matemática de sistemas	235
6.1.2	Sistemas estables	236
6.1.3	Sistema causal	236
6.1.4	Invariancia en el tiempo	236
6.1.5	Linealidad	237
6.1.6	Sistema Lineal e Invariante en el Tiempo	238
6.1.7	Sistema ordinario	238

6.1.7.1	Linealidad de sistemas ordinarios	239
6.1.7.2	Invariancia en el Tiempo	239
6.1.8	Sistema LTI no ordinario	240
6.1.9	Sistema LTI en el dominio del tiempo	240
6.1.10	Sistema LTI causal	242
6.1.11	Sistema LTI causal y entradas causales	242
6.1.12	Sistema LTI estable	243
6.1.13	Sistemas LTI en el dominio de la frecuencia	243
6.1.14	Autovalores y autofunciones de sistemas LTI	244
6.1.15	Sistemas LTI con corriente alterna	246
6.1.16	La función impedancia	246
6.2	Apéndice B: Sistemas LTI Reales	248
6.2.1	Propiedades de los sistemas LTI reales	248
6.2.2	Resistencia eléctrica	248
6.2.2.1	Propiedad LTI de la resistencia eléctrica	249
6.2.2.2	Corriente alterna en una resistencia	249
6.2.3	Condensador ideal – Capacitor	250
6.2.3.1	Propiedad LTI del capacitor	250
6.2.3.2	Corriente alterna en un capacitor	250
6.2.4	Condensador no ideal – Elemento de fase constante	251
6.2.4.1	Propiedad LTI del CPE	251
6.2.4.2	Respuesta del CPE a escalones de potencial	252
6.2.5	Elemento faradaico	253
6.2.5.1	Invariancia en el tiempo del elemento faradaico	253
6.2.5.2	No Linealidad del elemento faradaico	253
6.3	Apéndice C: Modelización del sistema acero/hormigón	254

6.3.1	Resolución matemática del modelo	254
6.3.2	Capacitor ideal como condensador	255
6.3.3	Elemento de fase constante como condensador	256
6.3.4	Explicitación de $\Delta VF_{ti}$	257
6.3.4.1	Operatoria a partir de IF	257
6.3.4.2	Operatoria a partir de VF	258
6.3.4.3	Operatoria a partir de INF	258
6.3.5	Cálculo de $\Delta VF_{ti}$ para entradas de potencial	258
6.3.6	Cálculo de $\Delta VF_{ti}$ para entradas de corriente	259
6.3.7	Condiciones iniciales	260
6.3.8	Aplicación a una polarización cíclica catódica	261
6.4	Apéndice D: Códigos de cálculo. Polarización cíclica catódica	264
6.4.1	Escritura de código en MATLAB	264
6.4.2	Escritura en Python	267
6.4.2.1	Script "Principal"	267
6.4.2.2	FUNCIÓN "calc_modelo"	268
6.4.2.3	Función "calc_experimental"	272
6.5	Apéndice E: Código para controlador de temperatura	274
6.5.1	Escritura en el lenguaje para ARDUINO UNO (C++)	274
7	Referencias Bibliográficas	277



# 1 Introducción

El presente trabajo se enmarca en el Programa Nacional de Residuos Radioactivos cuyo uno de sus objetivos es el diseño y construcción de un repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo. El material mayoritario de esta instalación es el hormigón armado, por lo que es relevante, como parte del desarrollo, el estudio de la corrosión de sus refuerzos en formulaciones candidatas, así como de sus técnicas de monitoreo y problemáticas asociadas a este fenómeno.

En el presente capítulo se desarrollará primero una descripción de los residuos radioactivos y su gestión para detallar mejor el contexto del trabajo. A continuación, se dará una descripción del hormigón como material, para tener una comprensión de su relación con la corrosión de su refuerzo de acero. Se seguirá con los fundamentos teórico-experimentales del fenómeno de la corrosión y sus técnicas de medición. Finalmente se dará una reseña del estado del arte de la problemática de la corrosión del refuerzo de hormigón, su comprensión, y metodologías de estudio y monitoreo.

## 1.1 Los residuos radioactivos y su gestión

Por **residuos radiactivos** se entiende aquellos materiales que por su concentración de actividad y/o actividad total no pueden ser dispersados en el ambiente y que, por lo tanto, requieren tratamiento, acondicionamiento y disposición final [1,2].

Los componentes radioactivos presentes en estos residuos consisten en isótopos de diferentes elementos químicos, libres o combinados químicamente. A diferencia de otros residuos tóxicos que se generan en otras actividades, la peligrosidad de los residuos radiactivos decrece con el tiempo a medida que los radionucleídos se desintegran y se transforman en núcleos de isótopos de elementos más estables. Sin embargo, durante un periodo de decaimiento prolongado (décadas o siglos), los niveles de radiación emitidos presentan un riesgo para el medio ambiente y la biósfera, por lo que deben ser gestionados de manera segura.

### 1.1.1 Marco legal

Existe un marco legal y regulatorio asociado a las actividades vinculadas a la gestión de los residuos radioactivos, según el cual:

- La CONSTITUCIÓN NACIONAL (Reforma 1994), Art. 41, prohíbe el ingreso de residuos radioactivos al país; por lo tanto, todos los residuos son generados en el país.
- Ley Nº 24.804, Ley de la Actividad Nuclear (1997). Asigna a la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) la responsabilidad de regular y controlar todas las actividades relativas a la seguridad radiológica y nuclear. Asigna a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) la responsabilidad de la gestión de los residuos radiactivos, de los combustibles nucleares gastados y del desmantelamiento de las instalaciones nucleares [3].
- Ley Nº 25.018, Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos (1998). Reitera las responsabilidades asignadas a la CNEA por la Ley 24.804. Crea el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR). Crea el Fondo para la Gestión y Disposición Final de los Residuos Radiactivos. Instruye a la CNEA para que elabore un Plan Estratégico de Gestión de Residuos Radiactivos e informe anualmente al Honorable Congreso de la Nación sobre la marcha del mismo [4].
- Ley Nº 25.279, Ley de Convenciones (2000). Ratifica la adhesión a la “Convención Conjunta sobre Seguridad en la gestión del combustible gastado y sobre seguridad en la gestión de los desechos radiactivos”, vigente desde junio de 2001 [5].

Existen, de manera complementaria, legislaciones provinciales y municipales, así como también normas regulatorias emitidas por la Autoridad Regulatoria Nuclear.

### 1.1.2 Actividades que generan residuos radioactivos

Las actividades que generan residuos radioactivos en el país son las asociadas a operación y mantenimiento de centrales nucleares y reactores de investigación; la fabricación de combustibles nucleares para reactores de potencia (en centrales) y reactores de investigación; la producción de radioisótopos, así como también la aplicación de estos en la industria, en medicina y en investigación; la clausura y desmantelamiento de instalaciones nucleares y la minería de uranio, ya sea su explotación como la purificación de minerales [6,7].

### 1.1.3 Clasificación de los residuos radioactivos

Se adopta como sistema de clasificación el nuevo esquema propuesto por el Organismo Internacional de Energía Atómica, que contempla seis clases de residuos radiactivos, basados principalmente en consideraciones de seguridad a largo plazo y en la disposición de los residuos. Si bien se contempla la relación genérica entre las diferentes clases de residuos y las opciones de disposición, la aceptación de un residuo para una instalación de disposición particular necesita ser demostrada mediante un análisis de seguridad [1,2]. Las diferentes clases de residuos radioactivos se describen a continuación.

### 1.1.3.1 Residuos exentos

Son aquellos que cumplen los criterios para dispensa, exención o exclusión del control regulatorio de acuerdo con los criterios de radioprotección [1,2].

### 1.1.3.2 Residuos de período de semidesintegración muy corto

Son aquellos residuos que poseen un período de semidesintegración muy corto y un nivel de actividad superior a los niveles de exención. Son aquellos que pueden ser almacenados para su decaimiento durante un período de tiempo limitado de pocos años y, en consecuencia, liberados de acuerdo con la autoridad regulatoria, para disposición no controlada, uso o descarga. Esto incluye residuos radiactivos que contienen radioisótopos de período de semidesintegración muy corto, frecuentemente utilizados para investigación o con propósitos médicos [1,2].

### 1.1.3.3 Residuos radiactivos de nivel muy bajo

Son aquellos que no cumplen con el criterio de exención, pero que no necesitan una contención y aislamiento relevante y, por lo tanto, se pueden disponer en instalaciones superficiales tipo rellenos sanitarios, con limitado control regulatorio. Tales instalaciones pueden contener, además, otros residuos riesgosos. Residuos típicos en esta clase incluyen suelos y materiales con muy baja concentración de actividad [1,2].

### 1.1.3.4 Residuos radiactivos de nivel bajo (RRNB)

Son aquellos que contienen materiales radiactivos con valores de actividad superiores a los niveles de exención, pero con cantidades limitadas de radioisótopos de período de semidesintegración largo. Requieren de fuerte aislamiento y contención por períodos de 300 años, y se pueden disponer en instalaciones superficiales. Cubren un amplio rango de materiales que incluyen radioisótopos de período de semidesintegración corto pero altos niveles de actividad, y contenido de radioisótopos de período de semidesintegración largo en niveles de actividad muy bajos [1,2].

En su mayoría proceden de las actividades en las centrales nucleares como, por ejemplo, filtros gastados y resinas de intercambio iónico del circuito primario de una central nuclear, fuentes de uso médico en general, etc. Las mayores cantidades de este tipo de residuo se obtendrán cuando se lleve a cabo el cierre de las centrales nucleares de potencia (al presente las de Embalse y Atucha I y Atucha II), lo que implica descontaminar y dismantelar las instalaciones, los dispositivos y los equipos [2,6–8].

### 1.1.3.5 Residuos radiactivos de nivel medio (RRNM)

Son aquellos que, debido a su contenido de actividad, particularmente radioisótopos de período de semidesintegración largo, requieren una contención y aislamiento superior al alcanzado en repositorios superficiales. No es necesario proveer elementos para la disipación de calor durante su almacenamiento, o la misma es limitada. Incluye radioisótopos de período de semidesintegración largo, en particular emisores alfa, que no decaen a un nivel de actividad aceptable para repositorios superficiales durante el período de tiempo con control institucional y, por lo tanto, requieren disposición a mayores profundidades, en el orden de centenas de metros [1,2].

Estos residuos son los que provienen principalmente de la parte final del ciclo del combustible nuclear [1,2].

### 1.1.3.6 Residuos radiactivos de nivel alto (RRNA)

Son aquellos con niveles de actividad suficiente como para generar cantidades de calor significativas por decaimiento radiactivo o con grandes cantidades de radioisótopos de período de semidesintegración largo. Deben estar incluidos en matrices muy insolubles como vidrios o cerámicos, y envasados en contenedores de alta integridad y durabilidad, para lo cual sus materiales deben poseer altas prestaciones térmicas y mecánicas. Requieren un aislamiento de varios miles de años y la opción a adoptar para una gestión a largo plazo es la disposición en formaciones geológicas profundas (cientos de metros o más) y estables [1,2].

### 1.1.3.7 Gestión de los residuos radioactivos

La gestión de los residuos radiactivos comprende el conjunto de todas las actividades técnicas, científicas, económicas y administrativas, para cumplir con las etapas de [1,2]:

- Caracterización radiológica y cuantitativa, e identificación trazable en el sitio de generación
- Manipulación bajo protocolos de seguridad para su transporte
- Transporte hacia la planta de tratamiento y acondicionamiento
- Caracterización
- Registro
- Tratamiento y acondicionamiento
- Almacenamiento
- Disposición final

Los procedimientos, protocolos y normativas de las mencionadas etapas varían de acuerdo con el tipo de residuos del que se trate, de modo que cada uno tendrá asociados tecnologías y procesos particulares. El Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos (PNGRR), a través de la Comisión Nacional de Energía Atómica está encargado del desarrollo de diferentes actividades requeridas para poder llevar a cabo la gestión de los residuos satisfactoriamente. Algunas de estas comprenden: inspección y asesoramiento a generadores, recolección y transporte de los residuos, operación de instalaciones, caracterización de los residuos, investigación y desarrollo, proyectos y obras, documentación y gestión de la calidad, gestión ambiental, comunicación social, gestión económica, etc. [1,2].

El presente trabajo se enmarca en el estudio de la corrosión de refuerzos de hormigón, el cual es el principal material usado para la disposición final de RRNB, por lo que en lo que sigue se expondrán solamente detalles sobre las características y diseño de una instalación para almacenar este tipo de residuos, haciendo referencia, por su estrecha relación, a las etapas mencionadas anteriormente: tratamiento y acondicionamiento, almacenamiento.

### 1.1.4 La disposición final de RRNB

La disposición final de los RRNB consiste en su inmovilización, aislamiento y confinamiento de los residuos respecto al medio ambiente, de modo de impedir la liberación de los radionucleídos y su

contacto con la biósfera. El período de disposición final de los residuos debe ser, como mínimo, aquel en el cual la actividad de los radionucleídos decaiga lo suficiente como para haber alcanzado valores similares a los presentes en el medio ambiente. De este modo, cualquier eventual retorno de los radionucleídos al medio ambiente no supondrá riesgos para la biósfera. Para RRNB este periodo es de 300 años [6–8].

Un escenario probable es el contacto del repositorio con agua subterránea del lugar donde sea emplazado, donde se busca que el repositorio preserve al medio ambiente por medio de las siguientes acciones: a) dificultando el acceso del agua a los residuos y la lixiviación de éstos; b) fomentando la absorción del agua por el material de relleno y por los materiales de la roca receptora; c) retrasando la velocidad de flujo del agua y, d) a través de la dilución, de modo que, en el peor de los casos, las concentraciones de radionucleídos que llegasen a la superficie estuvieran por debajo de los niveles aceptables.

La facilidad para la disposición final de los RRNB se denomina **repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo (LLRWR: low level radioactive waste repository)**. La CNEA ha tomado como modelo conceptual de repositorio el actualmente en operación en El Cabril (España), cuyo diseño consiste en un sistema de barreras múltiples, redundantes e independientes; donde las interiores son artificiales (matrices de inmovilización, paredes de hormigón, etc.) y la exterior natural (formación geológica). La seguridad en el plazo mencionado yace en la durabilidad de sus materiales y componentes, así como también la complementariedad (o actuación conjunta) de las barreras. Este diseño consta de cinco barreras, que se describen a continuación [6–9].

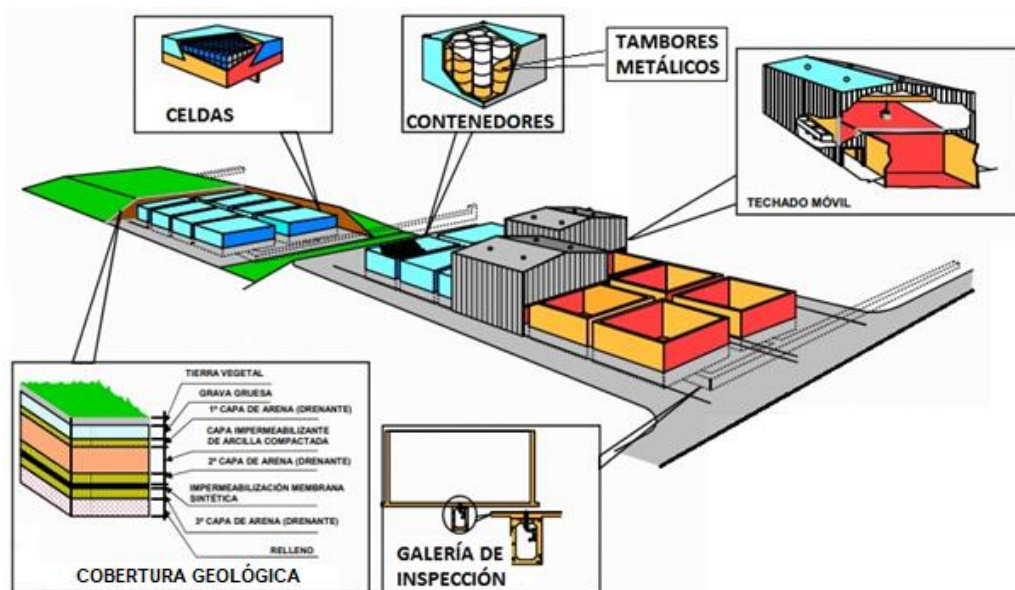
- La **primera barrera** o “barrera química”, cuyo objetivo principal es la inmovilización del residuo en una matriz sólida, estable, químicamente inerte y duradera. Esta operación se denomina “acondicionamiento”. Las matrices más utilizadas en el mundo para los RRNB son el cemento, el bitumen (material del tipo asfáltico) y los polímeros. En general, las principales características de una matriz de inmovilización de estos tipos de residuos deben ser una buena conductividad térmica para permitir la disipación del calor residual y una baja tasa de lixiviación; en búsqueda de que los radionucleídos no se escapen, y en el caso de que suceda, sea sólo una parte muy pequeña de la cantidad total.
- La **segunda barrera** o “barrera física” es el contenedor metálico que consta en un tambor de 200 litros, donde se confinan los residuos inmovilizados sellando la tapa del tambor por soldadura, con el fin de evitar su contacto con los agentes exteriores y su posible dispersión. El material metálico utilizado debe poseer una buena resistencia a la corrosión y una elevada conductividad térmica para permitir la disipación del calor residual. La utilización de contenedores metálicos simplifica el manejo y transporte de los residuos hasta su disposición.
- La **tercera barrera** está constituida por el contenedor de hormigón armado, donde se colocan los tambores metálicos sellados con los residuos inmovilizados adentro. Lo que se busca con esta barrera es tener una protección más, tanto para el confinamiento de la radiactividad durante el tiempo de almacenamiento, como para impedir o limitar la penetración de agua hacia los tambores metálicos y, a su vez, a los residuos inmovilizados. Teniendo en cuenta que el agua es la principal vía de transferencia de los radionucleídos, ante un posible escenario de inundación, esta barrera aporta a limitar, retrasar y retener la lixiviación y escape de los radionucleídos. El requerimiento de durabilidad del material de los contenedores es de 300 años, para asegurar vida útil del repositorio.
- La **cuarta barrera** consta de celdas de hormigón armado, las cuales almacenan una cantidad alta de contenedores (tercera barrera). La celda es la última de las barreras artificiales y su función análoga a lo expuesto para el contenedor, aportando una barrera extra a este último

## Introducción

y por lo tanto al nivel de seguridad del conjunto. Al mismo tiempo la efectividad de esta barrera se garantiza si su durabilidad mínima es de 300 años. El repositorio consta de un conjunto de celdas, las cuales, de acuerdo con su tamaño (a definir), albergarán una cantidad específica de contenedores.

- La **quinta barrera** está constituida por la formación geológica del sitio donde sea emplazado el repositorio. Idealmente, esta barrera geológica debería ser altamente estable e impermeable. Las formaciones geológicas favorables se caracterizan por una alta capacidad de confinamiento, expresada por sus condiciones hidrogeológicas y geoquímicas, y por una adecuada estabilidad tectónica y geomecánica. En caso de que los radionucleídos superasen las cuatro barreras anteriores, la barrera geológica dificultará su movilidad mediante interacciones físico-químicas, por lo que serían retenidos, o bien, se retardaría su ingreso al medio ambiente.

Este sistema de múltiples barreras tiene la ventaja de que, en caso de falla de alguna de las barreras, las otras mantienen su independencia estructural, conservando a los residuos aislados del medio ambiente. En la figura 1.1, se muestra el esquema de un LLRWR como el construido en El Cabril, basado en [10]. De todos los componentes que hacen al repositorio, el hormigón armado es el principal material y, en consecuencia, es el más estudiado desde el punto de vista estructural y mecánico de durabilidad, con el fin de asegurar la vida útil de la instalación.



**Figura 1.1.** Esquema de un LLRWR basado en el repositorio construido en El Cabril (España) [10].

Si bien hay mucha experiencia en la construcción de estructuras de hormigón armado, la experiencia del ser humano con este material es de aproximadamente 100 años, período menor al de la durabilidad prevista del repositorio descrito. Es así, que resulta imprescindible el estudio de diferentes formulaciones de hormigón teniendo en cuenta diferentes escenarios climatológicos y diferentes tipos de suelos presentes en el país en el cual podrá estar ubicado y emplazado el repositorio.

## 1.2 Estructura general del hormigón

### 1.2.1 Aspectos generales

La estructura del hormigón es muy compleja y variable, ya que, una vez definidos los materiales y formulación (incluyendo aditivos), la forma y distribución de fases es el resultado del proceso de, mezcla, compactación, fraguado y curado al cual fue sometido. Al examinar macroscópicamente una sección transversal de hormigón pueden distinguirse fácilmente tres componentes: las partículas del agregado grueso de variadas dimensiones y formas dispersas en una matriz llamada mortero, la cual contiene huecos de aire. Si se observa dicha matriz en mayor detalle, resulta compuesta por un medio aglutinante consistente en la masa de pasta de cemento hidratada que contiene dispersas las partículas de agregado fino (arena); por lo tanto, la pasta de cemento hidratado es el medio aglutinante tanto para el agregado fino como grueso. Si se observa la pasta cementícea con detalle se puede notar la existencia de vacíos de diferentes tamaños. A nivel microscópico comienzan a mostrarse huecos de diferente tamaño y complejidades en la estructura de la pasta de cemento hidratado, tales como áreas de la que parecen tan densas como el agregado mientras que otras son altamente porosas. A su vez, dependiendo de la humedad relativa del medio al que esté expuesto el hormigón, los vacíos (a escala microscópica) pueden estar ocupados de manera total o parcial por líquido acuoso (solución de poro). Cuando no están saturados de líquido, en los vacíos habrá tanto líquido como aire y vapor de agua [11].

Es correcto decir que el hormigón es un material cuya microestructura está constituida por un amplio rango de tamaño de partículas y vacíos. Macroscópicamente, puede ser considerado como un material con heterogeneidades del orden de centímetros, que es el tamaño máximo del agregado grueso. El mortero, formado por el agregado fino disperso en la matriz de pasta de cemento hidratado, contiene heterogeneidades del orden de los milímetros. La pasta de cemento puede visualizarse como un material que contiene diferentes fases químicas (cemento anhidro, productos de hidratación y poros capilares con su propia composición), cuyos tamaños son del orden de los micrómetros. Las fases químicas de la pasta de cemento hidratado la constituyen en sí misma como un material complejo, con discontinuidades del orden de los nanómetros. Los tamaños de las fases que integran el hormigón cubren siete órdenes de magnitud, por lo cual resulta muy difícil tratar de vincular la microestructura con las propiedades macroscópicas en forma teórica. Sin embargo, se pueden asociar ciertas ideas que brindan un marco de referencia con este propósito, que se desarrollaran en lo que sigue [12].

A escala microscópica, se observa que la estructura de la pasta de cemento hidratada en la vecindad de las partículas de agregado es, en general, muy diferente de la estructura de la pasta masiva. De hecho, muchos aspectos del comportamiento del hormigón pueden explicarse cuando se considera la interfaz de la pasta de cemento hidratada/agregado como una fase más. Por lo que, en el hormigón, se distinguen tres componentes principales, estos son: la pasta de cemento hidratada, el agregado y la zona de transición. Es así que hay tres aspectos de la estructura del hormigón que pueden resumirse en la forma siguiente [11]:

**Zona de transición.** Representa la región límite común entre las partículas del agregado grueso y la pasta de cemento hidratada, existiendo como un cascarón delgado, generalmente de 10 a 50 micrones de espesor alrededor del agregado grueso. La zona de transición es, en general, más débil que cualquiera de los dos componentes principales del hormigón y, por lo tanto, ejerce una influencia

## Introducción

mayor en el comportamiento mecánico del hormigón que lo que su proporción en volumen pareciera reflejar [11,12].

**Microestructura de los componentes.** Cada una de los tres componentes está compuesto de multifases. Cada partícula de agregado puede contener varios minerales además de microgrietas y huecos. De manera similar, tanto la masa de pasta de cemento hidratada como la zona de transición, contienen generalmente una distribución heterogénea de diferentes tipos y cantidades de fases sólidas, poros y microgrietas [11].

**Estabilidad microestructural.** La microestructura del hormigón no permanece estable, ya que la pasta de cemento hidratada y la zona de transición están sujetos a cambios dependientes de la humedad del medio ambiente, la temperatura y a la propia evolución química que se desarrolla en el tiempo [11].

## 1.2.2 Estructura del agregado

El agregado es predominantemente responsable del peso unitario, del módulo de elasticidad y de la estabilidad dimensional del hormigón. Estas propiedades dependen, en gran parte, de la densidad masiva y la resistencia del agregado los que, por su parte, están determinados por las características físicas, más que por las características químicas de la estructura del agregado. En otras palabras, la composición química o mineral de las fases sólidas del agregado es generalmente menos importante que las características físicas tales como el volumen, el tamaño y la distribución de poros [11].

Siendo en general más resistente que los otras dos componentes (la pasta de cemento hidratado y la zona de transición), el agregado no tiene influencia directa en la resistencia del hormigón convencional, excepto en el caso de algunos agregados altamente porosos y débiles o en hormigones de alta resistencia, donde la pasta de cemento puede alcanzar resistencias mayores a la del agregado. El tamaño y forma del agregado grueso puede, sin embargo, afectar la resistencia del hormigón de manera indirecta. Cuanto más grande sea el agregado y mayor la proporción de partículas alargadas y planas, mayor será la tendencia de acumular películas de agua cerca de su superficie, desarrollándose zonas de transición en la interfaz pasta de cemento/agregado, lo que debilitará al hormigón. Este fenómeno es conocido como sangrado interno [11].

## 1.2.3 Estructura de la pasta de cemento hidratado

El término pasta de cemento hidratada se utiliza en general para referirse a pastas hechas con cemento pórtland, que es la base para la mayoría de los cementos comúnmente usados. Es un polvo fino gris que consiste en partículas angulares, generalmente dentro del rango de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . Es producido por molienda del clínker junto con una pequeña cantidad de yeso (sulfato de calcio), el cual tiene el efecto de controlar la velocidad de fraguado, regulando la hidratación de los compuestos minerales del cemento [11]. La estructura de la pasta de cemento hidratada es el resultado de las reacciones químicas de los minerales del cemento pórtland y el agua; de modo que la pasta inicial, de consistencia plástica, fragua y se endurece. Además de la interacción entre materiales componentes y de las reacciones de hidratación del cemento, la estructura que la pasta adquiere también está relacionada con las condiciones de colocación, compactación y curado.

Existen diferentes tipos de cemento pórtland, así como también diferentes tipos de adiciones químicas y minerales, como se describen en la sección 1.2.9.

### 1.2.3.1 El cemento pórtland

El clínker es el producto obtenido por cocción hasta fusión parcial (clinkerización), de mezclas denominadas crudos, preparadas artificialmente y convenientemente dosificadas a partir de materias calizas y arcillas, con la inclusión de otros materiales que, sin aportar elementos extraños a los de composición normal del cemento, facilitan la dosificación deseada de los crudos en cada caso [13].

Sus principales componentes son silicatos dicálcico ( $C_2S$ ) y tricálcico ( $C_3S$ ), aluminato de calcio ( $C_3A$ ) y ferroaluminato de calcio ( $C_4AF$ ). En la tabla 1.1 se muestra la nomenclatura empleada en la química del cemento, y en la tabla 1.2 se muestran los rangos típicos de variación de cada uno de los constituyentes del cemento pórtland. Otros componentes tales como óxidos de sodio y potasio están presentes en cantidades pequeñas y variables [14].

**Tabla 1.1.** Nomenclatura de los constituyentes del cemento, usada en la química del cemento [14].

CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
H <sub>2</sub> O	H
SO <sub>3</sub>	$\bar{S}$

**Tabla 1.2.** Principales componentes del cemento pórtland y sus porcentajes típicos [14].

Silicato tricálcico	3CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	45 – 60 %
Silicato dicálcico	2CaO.SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	5 – 30 %
Aluminato tricálcico	3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	6 – 15 %
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF	6 – 8 %
Yeso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	$\bar{C}\bar{S}H_2$	3 – 5 %

### 1.2.3.2 Hidratación del cemento

Cuando el cemento pórtland es dispersado en agua (agua de mezcla), los componentes de calcio del cemento, como el sulfato, tienden a disolverse y la fase líquida se satura rápidamente con varias especies de iones. Como resultado de las combinaciones químicas que pueden dar los iones calcio, hierro, sulfato, aluminato y oxidrilo cuando el agua de mezcla se satura, comienzan a precipitar diferentes productos cristalinos, cubriendo a las partículas de cemento. A partir de las partículas anhidras de cemento los cristales crecen y llenaran parcialmente el espacio entre estas. El espacio entre partículas dependerá de la relación entre agua y cemento, de manera que, cuanto mayor sea la relación agua-cemento, mayor será el espacio para rellenar entre partículas.

**Fraguado de la pasta.** El término fraguado se utiliza para indicar el cambio de consistencia, de viscoso plástico a rígido de baja resistencia, de una pasta cementícea, debido al inicio de formación de cristales

## Introducción

que se generan por la hidratación de las partículas de cemento. Durante las **primeras 3 horas** el  $C_3S$  se hidrata para formar hidróxido de calcio y gel de silicato de calcio hidratado, según la reacción



El  $C_3S_2H_3$  forma capas rígidas semipermeables alrededor de la partícula de cemento, con morfología de gel rígido, y cuya denominación abreviada es **CSH**, ya que no posee una estequiometría definida, siendo la reacción (1.1) una representación posible de las reacciones químicas asociadas [15].

A los pocos minutos se dan las reacciones de hidratación del **aluminato tricálcico** ( $C_3A$ ) y el **ferroaluminato tetracálcico** ( $C_4AF$ ), cuyos productos son los responsables principales del cambio de consistencia de la pasta de cemento. En la reacción de hidratación de estos componentes participa el yeso ( $C\bar{S}H_2$ ), dando como productos principales a los **sulfoaluminatos de calcio hidratados**, llamados **etringita**, que se forman en cristales con morfología de agujas hexagonales [11,14]. La reacción representativa de la hidratación del  $C_3A$  es [15]:



En cuanto a la hidratación del  $C_4AF$ , en la literatura no suele representarse ninguna de las posibles reacciones de su hidratación, pero se representa al producto de hidratación como **AF<sub>t</sub>**, donde el aluminio puede ser reemplazado parcial o totalmente por el hierro y los sulfatos por otros aniones. Al final de esta etapa, los CSH en capas (reacción (1.1)) comienzan a formar fibras [15].

Durante el fraguado, en simultáneo con el inicio del crecimiento de cristales por hidratación, gran contenido del agua libre de la pasta (hasta 20 % del volumen de agua) es liberada al ambiente, por segregación, exudación y evaporación, lo cual en términos generales implica una pérdida de volumen en la mezcla. Este fenómeno genera un cambio físico de contracción en la mezcla durante el cambio de consistencia, el cual, si no es oportunamente controlado puede causar daños iniciales que implican pérdida de durabilidad de las mezclas.

**Endurecimiento de la pasta de cemento.** Entre aproximadamente **3 y 24 horas**, el agua de mezcla pasa a ser una solución alcalina que se satura de iones calcio, produciéndose entonces la precipitación del **hidróxido de calcio** en cristales hexagonales. Simultáneamente, se incrementa la velocidad de producción de CSH, formándose cristales fibrosos muy pequeños que comienzan a llenar los espacios vacíos inicialmente ocupados por agua y por las partículas de cemento en solución. En esta etapa, a la reacción (1.1) se le suma la de hidratación del  $C_2S$ , la que produce también CSH:



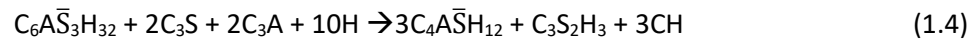
El **endurecimiento** de la pasta de cemento es, en otras palabras, el incremento de la resistencia como consecuencia del crecimiento de cristales, y está **gobernado por la hidratación de los silicatos** [11,14,15].

El hidróxido de calcio que se libera en la hidratación de los silicatos, junto a los álcalis que provienen de la disolución de las materias primas en el agua de mezcla, como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio que están presentes en pequeñas cantidades, es lo que pasa a constituir la llamada **reserva alcalina** de la pasta de cemento hidratada. El pH de la fase acuosa toma valores entre 12,6 y 14 (en el rango alcalino), lo que resulta de capital importancia para su durabilidad en lo que respecta a la corrosión del refuerzo debido a que, en estas condiciones, se promueve la formación de una película pasiva [11,16], como se expondrá en las siguientes secciones.

**Endurecimiento de la pasta de cemento luego de 24 horas.** Después de las 24 horas la velocidad de los procesos de hidratación de la pasta de cemento disminuye. Continúa la formación de **CSH** a partir

del  $C_3S$  y  $C_2S$ , llenando los huecos de la capa de gel existente alrededor de las partículas de cemento. Es decir, las partículas de cemento anhidras continúan reduciendo su tamaño a expensas de hidratarse y expandirse sus productos [11,15].

Después de algunos días, dependiendo de la relación alúmina/sulfato propia del cemento pórtland, la etringita se vuelve inestable y se descompone para formar **monosulfoaluminato de calcio hidratado** ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ), que tiene una morfología de placa hexagonal, representándose este proceso mediante la siguiente reacción



Los productos de hidratación del  $C_2S$  se generan con una cinética mucho más lenta en comparación con los del  $C_3S$ . De esta manera, la resistencia de la pasta de cemento luego de 28 días de curado húmedo es principalmente debida al  $C_3S$ , mientras que el  $C_2S$  se hidrata lenta y paulatinamente, de modo que, luego de meses y cuando la reacción de hidratación del  $C_3S$  se encuentre agotada, la resistencia mecánica del hormigón sigue desarrollándose debido al aporte de la hidratación del  $C_2S$ . Por eso, a mayor contenido de  $C_3S$  en el cemento pórtland, mayor velocidad de hidratación y mayor desarrollo de resistencia en su pasta de cemento a edades tempranas. Incrementando la finura de las partículas de cemento, puede también incrementar la velocidad de hidratación. Las reacciones que llevan a la hidratación del cemento pórtland son exotérmicas; por lo cual, un incremento en la velocidad de hidratación también incrementa la velocidad de producción de calor de hidratación [15].

### 1.2.3.3 Fases sólidas y microestructura de la pasta de cemento hidratado

En la pasta de cemento hidratada, las distintas fases no están uniformemente distribuidas, ni tienen uniformidad en tamaño ni morfología. Esta falta de homogeneidad microestructural puede conducir a serios efectos en la resistencia y en otras propiedades mecánicas relacionadas. Algunas de estas propiedades son controladas por los extremos microestructurales y no por la microestructura promedio. Si bien la microestructura evoluciona como resultado de los cambios químicos que ocurren después de que el cemento se pone en contacto con el agua, las características reológicas de la pasta de cemento fresca influyen en la microestructura inicial de la pasta endurecida [11]. Los tipos, cantidades y características de las cuatro fases sólidas principales presentes generalmente en una pasta de cemento hidratada, se pueden detectar por medio de un microscopio electrónico debido a sus dimensiones. Estas fases son: silicato de calcio hidratado, hidróxido de calcio, sulfoaluminatos de calcio hidratado y granos de clínker no hidratados.

El **silicato de calcio hidratado** (CSH) representa entre el 50 y 60% del volumen de sólidos en la pasta de cemento pórtland completamente hidratada y es, por lo tanto, el más importante para determinar las propiedades de la pasta. La relación estequiométrica C/S no está bien definida y varía entre 1,5 a 2,0 (1,5 cuando la hidratación es total,  $C_3S_2H_3$ ), mientras que el contenido de agua estructural varía aún más. La morfología del CSH también varía desde fibras pobremente cristalinas a una red de cristales [11]. Aunque la estructura exacta del **gel de CSH** no es conocida, se han propuesto algunos modelos para explicar las propiedades resultantes. De acuerdo con el modelo de Power-Brunauer [11], el material tiene una estructura de capas con un área superficial alta, del orden de 100 a 700 m<sup>2</sup>/g. La resistencia del material es atribuida principalmente a las fuerzas de Van der Waals, siendo el tamaño de los poros del gel o distancia sólido-sólido de aproximadamente 18 Å. El modelo de Feldman-Sereda, considera a la estructura compuesta por una disposición irregular o enredada de capas que son distribuidas al azar para crear espacios entre capas de diferentes formas y tamaños (5-25 Å) [17].

## Introducción

Los cristales de **hidróxido de calcio**, también llamados portlandita, constituyen del 20 al 25% del volumen de los sólidos en la pasta hidratada y es un compuesto con una estequiometría definida. La morfología generalmente es de haces de grandes placas de cristales con una morfología clara de prismas hexagonales, si bien a veces son de tamaño menor y pueden ser imperceptibles. Esta última es afectada por el espacio disponible, la temperatura de hidratación y las impurezas presentes en el sistema. La contribución de esta fase a la resistencia mecánica es limitada en comparación con la fase CSH, ya que posee un área superficial considerablemente menor [11].

Los compuestos de **sulfoaluminatos de calcio**, cuyo precursor es el  $C_3A$  (reacción (1.2)), ocupan del 15 al 20% del volumen de sólidos en la pasta hidratada y juegan, por lo tanto, un papel menor en las relaciones estructura/propiedades. La relación de iones sulfato/aluminatos de la fase líquida, favorece la relación de trisulfato de calcio hidratado,  $C_6A\bar{S}_3 \cdot H_{32}$  (etringita), con forma de cristales prismáticos en forma de aguja. En pastas de cemento portland ordinario, la etringita finalmente se transforma en monosulfato de calcio hidratado,  $C_4A\bar{S}H_{12}$ , con morfología de cristales planos hexagonales. La presencia de este componente hace al hormigón vulnerable al ataque por sulfatos [11].

Dependiendo de la distribución de tamaños de partícula de cemento anhidro y del grado de hidratación, una proporción de **granos de clínker no hidratados** pueden encontrarse en la microestructura de las pastas de cemento hidratadas; aún a largos tiempos de hidratación, es decir, edades grandes del hormigón. Con el avance del proceso de hidratación, las partículas más pequeñas de clínker se disuelven, mientras que por la misma razón las partículas de mayor tamaño se vuelven más pequeñas hasta que el agua de mezcla se satura. A edades posteriores, debido a la falta de espacio disponible, la hidratación de las partículas de clínker resulta en la formación de un producto de hidratación muy denso sobre el remanente del grano no hidratado, el que a veces se asemeja a la partícula original de clínker en su morfología [11].

## 1.2.4 Vacíos y huecos en la pasta de cemento hidratado

La pasta de cemento hidratado contiene varios tipos de espacios vacíos entre las fases sólidas que tienen una influencia importante en sus propiedades. Estos se denominan espacios intercapa, porosidad capilar y huecos de aire.

El **espacio intercapa** es el que se establece dentro del entramado de cristales de la pasta de cemento hidratada. Su tamaño es de alrededor de 18 Å y considera que representa el 28 % en el SCH, según Powers; mientras que Feldman y Sereda sugieren que el espacio puede variar de 5 a 25 Å. El agua en estos pequeños huecos, es retenida por enlaces puente de hidrógeno y su remoción bajo ciertas condiciones puede contribuir a la retracción por secado [11,12], como se verá posteriormente.

Los **huecos capilares** o **porosidad capilar** representan el espacio no ocupado por los componentes sólidos en la pasta de cemento hidratada que crecen a partir de las partículas de clínker. El espacio que no sea ocupado por el cemento, ni por sus productos de hidratación (incluido su espacio intercapa intrínseco), consiste en huecos capilares o porosidad capilar [11,12,14]. Mientras la hidratación del cemento continúe, la porosidad capilar evolucionará en relación con el desarrollo de la fase sólida. Posterior al fraguado, cuando el material ya se encuentra en estado endurecido, ya no experimenta cambios dimensionales significativos debido a la reacción de hidratación, sin embargo, el volumen de sólidos, y por lo tanto de vacíos capilares, continúan evolucionando. La densidad promedio de la masa de los productos de hidratación, es considerablemente menor que la densidad del cemento pórtland anhidro; se estima que 1 cm<sup>3</sup> de cemento pórtland anhidro, en completa hidratación requiere de aproximadamente 2 cm<sup>3</sup> de espacio para acomodar los productos de hidratación.

Mientras que los poros capilares son irregulares en su forma, los **huecos de aire** son generalmente esféricos. El aire queda ocluido durante el proceso de mezclado y hormigonado y se elimina una parte de este mediante el compactado, pues reduce las propiedades mecánicas. Sin embargo, se suele incorporar aire al hormigón, mediante aditivos, de manera controlada en tamaño y con distribución, pues mejora algunas propiedades. El aire incorporado intencionalmente mejora ciertas propiedades, entre ellas la trabajabilidad permitiendo reducir la relación agua/cemento, de esta manera compensa la resistencia mecánica que se pierde por incorporar el aire. Entre otras propiedades que mejora se encuentra la resistencia al daño por congelación y descongelación ubicaciones con climas fríos [18]. Los huecos de aire atrapado pueden ser tan grandes como de 3 mm, mientras que los huecos de aire introducido generalmente varían de 50 a 200  $\mu\text{m}$  [11,12,14].

### 1.2.5 Influencia de la relación agua/cemento y el grado de hidratación en la porosidad capilar

En la pasta de cemento hidratado, el volumen y tamaño de porosidad capilar está determinado por la distancia original entre las partículas de cemento anhidro en la pasta de cemento fresca (es decir el instante inicial del proceso de hidratación), la cual viene dada por la relación agua/cemento ( $a/c$ ), y el grado de hidratación del cemento [14].

Los resultados de porosimetría de intrusión de mercurio, muestran que, en general, a igual edad (igual grado de hidratación), cuanto menor es la relación  $a/c$ , menores son los tamaños de poros. Al mismo tiempo, a igual relación  $a/c$ , cuanto mayor es la edad, menores son los tamaños de poros. En pastas bien hidratadas, es decir a edades mayores, con bajas relaciones  $a/c$ , los huecos capilares pueden variar entre 10 y 50 nm, mientras que, en el otro extremo, en pastas de alta relación agua cemento a edades tempranas de hidratación, la porosidad capilar puede llegar a ser de 3 a 5  $\mu\text{m}$  [14].

Los poros **capilares mayores a 50 nm, llamados macroporos**, se consideran nocivos para la resistencia mecánica y la impermeabilidad, mientras que los poros **capilares menores a 50 nm, denominados microporos**, son considerados más importantes en dos mecanismos de fisuración denominados retracción por secado y por flujo plástico [11].

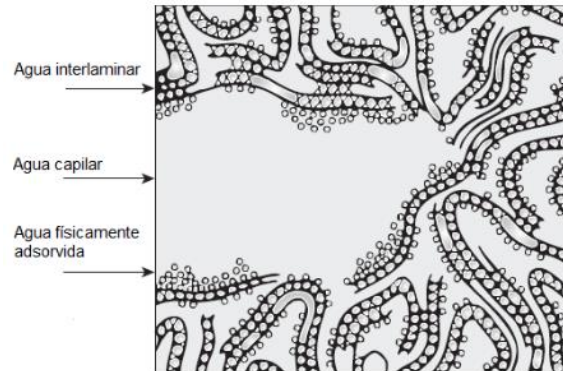
Cuando se trata de hormigón (no solo pasta de cemento hidratada), la relación  $a/c$  y el grado de hidratación siguen siendo el principal factor que determina la porosidad capilar. Sin embargo, el hormigón trae asociado un factor extra de complejidad en cuanto a la porosidad, debido a la presencia de la zona de transición entre el agregado y la matriz cementícea, como se verá en la sección 1.4.

### 1.2.6 Agua en la pasta de cemento hidratada

Existe el **agua combinada químicamente**, la que forma una parte integral de la estructura de varios productos de hidratación del cemento y no se pierde con el secado. Aparece cuando los hidratos se descomponen por calentamiento a muy altas temperaturas, fuera de la condición ambiental. Por otro lado, dependiendo de la humedad del medio ambiente o de si se encuentra inmerso en agua, el hormigón es capaz de retener una gran cantidad de agua en los vacíos de la pasta de cemento hidratada, la que formará parte de la solución de poro. Cuando estos espacios no se encuentran saturados de solución de poro, en el espacio restante el agua también se presenta como **vapor**. La clasificación del agua en los espacios vacíos se asocia al grado de dificultad o facilidad con la que puede

## Introducción

ser removida de la pasta de cemento hidratada. De esta manera se identifica que el agua se asocia principalmente con el SCH en tres estados[11,17]: agua capilar, agua adsorbida y agua interlaminar. Los tres estados del agua se ilustran en la figura 1.2, en base al modelo de Feldman-Sereda [17].



**Figura 1.2.** Representación de las formas en las que el agua se presenta en la pasta de cemento hidratada, basada en el modelo de Feldman-Sereda [17].

El **agua capilar** es la presente en los vacíos mayores de 50 Å. Puede ser imaginada como el agua que está libre de la influencia de las fuerzas de atracción ejercida por la superficie sólida. En realidad, de acuerdo con el comportamiento del agua capilar en la pasta de cemento hidratada, es conveniente dividir el agua capilar en dos categorías: a) el agua en los grandes huecos del orden de 50 nm, que puede considerarse agua libre ya que su remoción no causa cambio de volumen; b) el agua retenida por la tensión capilar en las pequeñas capilaridades cuyos tamaños se encuentran entre 5 y 50 mm, que al ser removida puede causar retracción del sistema [11,12].

El **agua adsorbida** es la que está cercana a la superficie sólida, es decir, bajo la influencia de las fuerzas de atracción. Las moléculas de agua son físicamente adsorbidas en la superficie de los sólidos de la pasta del cemento hidratada. El agua puede ser retenida físicamente por la interacción puentes de hidrógeno hasta seis capas moleculares (15 Å). Puesto que la energía de interacción de las moléculas individuales del agua disminuye con la distancia a la superficie sólida, una mayor parte del agua puede perderse por secado de la pasta de cemento hidratada, marcadamente con humedad relativa ambiente del 30% o menor. La pérdida de agua adsorbida es principalmente responsable de la retracción por secado de la pasta de cemento hidratada [11,12], que será tratada posteriormente.

El **agua interlaminar** es la asociada a la estructura del SCH. Se ha sugerido que una capa de agua mono molecular entre las capas de SCH, es fuertemente retenida por la interacción de puentes de hidrógeno. El agua entre capas se pierde solamente por un fuerte secado, por ejemplo, bajo 11 % de humedad relativa. La estructura del silicato de calcio hidratado se contrae considerablemente cuando el agua entre capas se pierde [11].

### 1.2.7 La zona de transición

Para explicar la existencia de la zona de transición algunos autores postulan que la relación agua/cemento alrededor de las partículas de agregado grueso en el hormigón es mayor a la existente en el resto de la pasta de cemento hidratada [11]. Esto es debido a que, al inicio, cuando se realiza el mezclado para conformar la pasta fresca, el agua moja preferentemente a las partículas de agregado grueso, mientras que el íntimo contacto entre el agua de mezcla y el total de las partículas de cemento debe lograrse en un tiempo breve, mediante mezclado mecánico. Es así como en un hormigón recientemente compactado, existe una fina capa de agua alrededor de las partículas de agregado

grueso, y desde allí hacia el seno de la pasta de cemento fresca se concentran los iones de calcio, de sulfato, oxidrilo y de aluminato. Las mencionadas especies se combinan para formar los productos de hidratación, cuando su concentración en la fase acuosa alcance valores umbrales (productos de solubilidad). Debido a la alta relación a/c en torno al agregado grueso, los productos cristalinos formados a partir de las partículas de cemento más próximas encuentran espacio libre donde crecer y tomar mayores tamaños, rodeándose las partículas de cemento de cristales relativamente más grandes y con menor área superficial. Estos cristales, por lo tanto, forman un marco más poroso que en el seno de la pasta de cemento. Otros autores sugieren que las diferencias en las microestructuras pueden atribuirse al **efecto pared** y al efecto de **hidratación unilateral**. El efecto pared, típico fenómeno de interferencia de partículas, provoca un menor empaquetamiento de las partículas de cemento en la zona próxima al agregado, condición que se mantiene aún durante la hidratación. En la zona infinitamente próxima al agregado, los productos de reacción crecen desde el grano cementíceo hacia el agregado, pero no en sentido inverso, lo que induce mayor porosidad [12].

**La resistencia de la zona de transición** en cualquier punto depende del volumen y del tamaño de los huecos presentes. Aún para un hormigón con baja relación agua/cemento a edades tempranas, el volumen y el tamaño de los huecos en la zona de transición será más grande que en la masa del mortero. Sin embargo, con el incremento de la edad, la resistencia de la zona de transición puede aproximarse a la resistencia de la masa del mortero. Esto podrá suceder como resultado de la cristalización de nuevos productos en los huecos de la zona de transición, por reacciones químicas lentas entre los componentes de la pasta de cemento y el agregado, la formación de silicato de calcio hidratado en el caso de agregados silíceos, o la formación de carboaluminatos hidratados en el caso de piedra caliza. [11].

El principal factor responsable de la pobre resistencia de la zona de transición en el hormigón es la presencia de microgrietas. La cantidad de microgrietas depende de numerosos parámetros, incluyendo el tamaño del agregado y su granulometría, el contenido de cemento, la relación a/c, el grado de compactación del hormigón fresco, las condiciones de curado, la humedad del ambiente y la historia térmica del material. En condiciones idénticas, cuanto más grande sea el tamaño del agregado, más gruesa será la película de agua. Las zonas de transición formadas en estas condiciones serán susceptibles de agrietarse cuando se exponga al material a la influencia de esfuerzos de tensión que induzcan deformaciones diferenciales entre el agregado y la pasta de cemento hidratada, como sucede con las tensiones térmicas. En otras palabras, el hormigón tiene microgrietas en la zona de transición aún antes de que la estructura sea cargada mecánicamente. Obviamente, el impacto de las cargas a corto plazo, la retracción por secado y las cargas sostenidas a altos niveles de esfuerzo, tendrán el efecto de incrementar el tamaño y el número de microgrietas [11].

La zona de transición tiene una **influencia negativa en las propiedades mecánicas del hormigón**, ya que es generalmente el eslabón más débil de la cadena, y es considerada como el componente de resistencia límite del hormigón. Es debido a la presencia de la zona de transición que el hormigón falla a un nivel de esfuerzo considerablemente más bajo del que lo haría si fuera por sus otros componentes [11,12]. A partir de niveles de esfuerzo de aproximadamente 70% de la resistencia última, las concentraciones de esfuerzos en los grandes huecos de la matriz del mortero se vuelven suficientemente grandes para iniciar allí un agrietamiento. Con el incremento del esfuerzo, las grietas de la matriz se extienden gradualmente hasta que se unen a las grietas originadas en la zona de transición. El sistema de grietas se vuelve entonces continuo y el material se fractura [11].

## 1.2.8 Mecanismos de transporte en fase líquida

Los mecanismos de transporte en los hormigones son fundamentalmente cinco: difusión, absorción capilar, permeabilidad, migración y convección. Estos mecanismos se presentan en el hormigón de manera combinada, y a su vez estarán influenciados por la temperatura, la humedad relativa del medio donde se encuentra expuesto, la interacción física o reactividad química de los componentes de la pasta de cemento hidratada con los iones presentes y la composición química de la solución de poro.

La **absorción capilar** se establece cuando el agua se pone en contacto con un medio poroso, como lo es el hormigón, y es absorbida rápidamente debido a la diferencia de presión causada por el fenómeno de acción capilar. Las variables involucradas en este fenómeno son: la tensión superficial, viscosidad y densidad del líquido, el ángulo de contacto entre el líquido y la pared del poro y el radio del poro. Según la teoría, el fenómeno de capilaridad es más intenso cuando menor es el tamaño de poro. Pero al mismo tiempo, por debajo de un tamaño límite, la fricción en el fluido comienza a tener peso oponiéndose la fluidez de líquido. Para las formulaciones típicas de hormigón y morteros, cuanto más porosos sean, mayor será el agua absorbida y más rápidamente que en uno denso [19]. Existen leyes empíricas para cuantificar la absorción capilar de hormigones [14,19].

El proceso de **difusión** está caracterizado por la ley de Fick

$$J_A(x) = -D_A^B \cdot \frac{dC}{dx}(x) \quad (1.5)$$

donde  $J_A$  es el flujo de la especie  $A$  en la dirección  $x$  y  $\frac{dC}{dx}$  es el gradiente de concentración de  $A$  en esa dirección.  $D_A^B$  es el eficiente de difusión de  $A$  en la matriz  $B$ , el cual define la propiedad de la difusividad de  $A$  en  $B$  [12,14]. Sin embargo, en el caso de poros muy pequeños, las interacciones fisicoquímicas entre los constituyentes que difunden y la superficie de los poros pueden modificar la ley de difusión. Al mismo tiempo, el avance en la dimensión espacial ' $x$ ' representa la dirección del eje axial del cilindro, lo cual es válido para distancias cortas dentro de la matriz de hormigón, ya que los caminos de difusión, por cilíndricos que se consideren, se interrumpen en, como mucho, unos milímetros y se conectan con otros caminos y en diferentes direcciones. Esta modificación para un medio poroso se puede expresar mediante un coeficiente de difusión aparente  $D_{apA}^B$  (o difusividad aparente) de una especie  $A$  en un medio poroso  $B$ , y haciendo uso a una expresión semejante a (1.5) [12]

$$J_A(x) = -D_{apA}^B \cdot \frac{dC}{dx}(x) \quad (1.6)$$

El análisis de la cinética de penetración de una especie por difusión pura en un medio poroso se realiza mediante la resolución de la ecuación de conservación de la materia, teniendo en cuenta la ley de Fick, que es igual a:

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) = D_{apA}^B \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}(x, t) \quad (1.7)$$

La solución de esta ecuación depende de las condiciones de contorno, iniciales y de la geometría del sistema.

La **permeabilidad** mide el flujo de un líquido que atraviesa el hormigón debido a una diferencia de presión, siendo que el material se encuentra inicialmente saturado por dicho líquido. Este flujo se cuantifica mediante la ley de Darcy [12,19]. La permeabilidad del hormigón está relacionada con la porosidad capilar y su grado de interconexión en la pasta de cemento hidratada. La permeabilidad al

agua es menor cuanto menor sea la relación agua/cemento y cuanto mayor sea el grado de hidratación de la pasta de cemento.

Por otro lado, si entre distintos puntos de un electrolito (solución de poro) existen diferencias de potencial electrostático debido al campo eléctrico asociado, se establece el fenómeno de **migración**. Es decir, se produce un flujo iónico en la dirección y sentido del campo eléctrico si se trata de cargas positivas, y en sentido contrario si se trata de cargas negativas [20].

El fenómeno de **convección** en el hormigón se produce cuando entre varias partes existen diferencias de densidad o de temperatura en su solución de poro. El líquido comienza a desplazarse bien como conjunto, o bien unas partes respecto a otras [20].

### 1.2.8.1 Porosidad, permeabilidad y percolación

En lo que concierne a la resistencia a la corrosión del refuerzo de hormigón, tema que se tratará en la sección 1.5, la porosidad capilar no solo tiene un rol importante, sino que también su tamaño y grado de interconexión. El decremento en la porosidad capilar reduce la permeabilidad de la pasta de cemento hidratada (permeabilidad al agua). Por otro lado, la influencia de la porosidad sobre los procesos de transporte no solo se explica en términos de volumen de poro, sino que interviene el grado de conectividad [12,19].

En un hormigón la capilaridad interconectada se extiende desde el seno del hormigón hasta la superficie, si la porosidad es alta los será también la permeabilidad y el fenómeno de succión capilar puede ser rápido. Disminuyendo la porosidad, la red de poros capilares va perdiendo su conectividad, por lo que los mecanismos de transporte pasan a estar controlados por la porosidad de menor tamaño. De esta manera, por ejemplo, el cloruro en solución acuosa difunde distancias más cortas a través de la porosidad capilar. Este tipo de estructura y su influencia en las propiedades de transporte puede ser descrita mediante la teoría de percolación: por debajo de una porosidad crítica, denominada umbral de percolación, el sistema de poros capilares no está interconectado, a menos de un conjunto finito de éstos; y por encima de este umbral, el sistema de poros capilares es continuo (infinitos clusters) [12,19].

Las características de la zona de transición también influyen en la durabilidad del hormigón. La existencia de microgrietas en la zona de transición entre la interfaz pasta de cemento hidratada con el acero de refuerzo y con el agregado grueso es la razón por la que el hormigón es más permeable que la pasta de cemento hidratada o mortero correspondiente [11].

Como se expuso anteriormente, el efecto de la relación a/c sobre la permeabilidad del hormigón se atribuye generalmente a la relación que existe entre la relación a/c y la porosidad de la pasta de cemento hidratada en el hormigón. Al mismo tiempo, la estructura y las propiedades de la zona de transición en el hormigón puede pensarse en términos del efecto de la relación a/c, la cual es mayor en la zona de transición que en la matriz de mortero. En general, si todo lo demás permanece igual, cuanto más grande sea el agregado, más alta será la relación a/c en la zona de transición y consecuentemente, más débil y más permeable será el hormigón [11].

## 1.2.9 Tipos de cemento y adiciones

En esta sección se describirán en forma resumida los tipos de cemento pórtland y particularidades del cemento puzolánico, ya que son los cementos empleados en las formulaciones del presente trabajo.

### 1.2.9.1 Clasificación del cemento pórtland

La clasificación del cemento pórtland se basa en las proporciones de las fases presentes en el clínker. Una clasificación de referencia, que es la utilizada en los Estados Unidos y regulada por la norma ASTM C150- 04 [21], es la siguiente:

Tipo I: De uso general, utilizado en los casos donde no se requieren propiedades especiales, especificadas en los otros tipos de cementos.

Tipo IA: Cemento con incorporadores de aire. Para los mismos usos que el Tipo I y donde, además, se requiera incorporar aire.

Tipo II: Para uso general, más específicamente cuando se requiera moderada resistencia a los sulfatos o moderado calor de hidratación.

Tipo IIA: Cemento con incorporadores de aire. Para los mismos usos que el Tipo II y donde además se desee incorporar aire.

Tipo III: De alta resistencia inicial y mayor rapidez en el fraguado.

Tipo IIIA: Cemento con incorporadores de aire. Para los mismos usos que el Tipo III y donde además se desee incorporar aire.

Tipo IV: De bajo calor de hidratación, para evitar la fisuración térmica en obras de gran envergadura, donde el calor es difícil de disipar.

Tipo V: Resistente a los sulfatos, utilizado para estructuras en contacto con aguas subterráneas o suelos contaminados. La resistencia a los sulfatos se debe al bajo contenido de  $C_3A$ .

La composiciones típicas de estos tipos de cementos se muestran en la tabla 1.3, [22].

**Tabla 1.3.** Composiciones estimadas del cemento pórtland, extraído de [22].

Tipo de Cemento	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
I	50 - 65	10 – 30	6 – 14	7 – 10
II	45 - 65	7 – 30	2 – 8	10 – 12
III	55 – 65	5 – 25	5 -12	5 – 12
IV	35 - 45	28 – 35	3 – 4	11 – 18
V	40 - 65	15 – 30	1 - 5	10 – 17

### 1.2.9.2 El cemento pórtland puzolánico

Una puzolana es un material silíceo, silicoaluminoso, o combinación de ambos que cuando se mezcla con el cemento pórtland, posee una actividad hidráulica por la reacción entre los óxidos de la puzolana con el  $Ca(OH)_2$  y los álcalis generados por la hidratación del clínker, incrementándose el contenido de CSH y disminuyendo gradualmente el contenido del  $Ca(OH)_2$ . Como consecuencia, se produce una

disminución y refinamiento de la porosidad y un incremento de la resistencia a la compresión que se desarrolla en la etapa de fraguado y curado, y se posterga hasta edades medias [23].

El tiempo de desarrollo del valor máximo de la resistencia a la compresión depende del contenido de material vítreo y del grado de finura de la puzolana. El contenido vítreo reacciona más rápidamente que el cristalino y las partículas gruesas terminan de reaccionar en un tiempo mayor [23].

Las puzolanas pueden ser de origen natural o artificial. Los materiales puzolánicos naturales más comúnmente encontrados son: cenizas volcánicas y minerales de las arcillas y zeolitas; mientras que entre las artificiales se encuentran las que requieren procesos de calcinación como arcillas y pizarras [23], otros autores incluyen en este tipo a las cenizas volantes, la escoria de alto horno y la ceniza del quemado de la cáscara de arroz, entre otras [18]. El contenido de puzolana en un cemento depende de la puzolana y debe ajustarse al contenido de  $\text{Ca(OH)}_2$  producida durante la hidratación del cemento; en general ronda entre el 20 y el 40 % del peso de cemento [14].

En cuanto a la durabilidad, desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo, en los hormigones puzolánicos se disminuye la cinética de penetración de cloruro, mientras que se suele incrementar la de carbonatación, especialmente en hormigones con curado deficiente [23].

## 1.3 Fundamentos electroquímicos del proceso de corrosión

### 1.3.1 Características generales del proceso de corrosión

Los procesos de corrosión constan de reacciones electroquímicas que involucran las siguientes fases y procesos [1]:

- La presencia de un medio acuoso con especies iónicas disueltas, llamado electrolito.
- Un metal conductor que puede ser oxidado cediendo sus electrones. Estas zonas se denominan anódicas.
- Una especie que se reduce tomando los electrones que el metal cede. Estas zonas se denominan catódicas.
- Los electrones circulan desde las zonas anódicas a las catódicas por el metal.
- En el medio acuoso se establece un flujo iones, de cargas positivas (cationes) desde la zona anódica hacia la catódica y de cargas negativas (aniones) desde la zona catódica a la anódica.

El proceso de corrosión electroquímica implica la pérdida de material metálico, como consecuencia de que el metal y/o sus elementos de aleación pasan de su estado elemental a un estado de oxidado. Sus productos de corrosión son especies solubles (cationes) o productos sólidos que pueden o no ser pasivantes.

Cuando el metal se corroe, se pueden presentar dos comportamientos: el estado activo o el estado pasivo. En el estado activo las velocidades de reacción suelen ser altas y los productos de corrosión solubles y/o precipitados poco protectores, favoreciendo el deterioro por corrosión. En cambio, cuando el metal está en estado pasivo, las velocidades de corrosión son bajas debido a la formación de una delgada película de compuestos de baja solubilidad y cinética de disolución lenta. Esta capa reduce y limita la intensidad de la corrosión protegiendo al metal.

En las siguientes secciones se expondrán los aspectos electroquímicos básicos asociados al proceso de corrosión del refuerzo de hormigón.

### 1.3.2 Sistemas electroquímicos en equilibrio

#### 1.3.2.1 Sistema metal/cación metálico

El metal consta de una estructura ordenada o red cristalina, en la que en cada posición de la red los átomos metálicos se presentan como cationes, con sus electrones de valencia deslocalizados. En otras palabras, los electrones compensan la carga positiva catiónica, pero sin estar asociados a un átomo en particular, estando deslocalizados desde el punto de vista de la mecánica cuántica (lo que suele llamarse el mar de electrones). Considerando al metal/electrolito como sistema, el proceso de

corrosión ocurre debido a su espontaneidad termodinámica, es decir la variación en la energía libre del sistema asociada a este proceso es negativa  $\Delta G < 0$  [24]. La energía libre Gibbs ( $G$ ) es la usada convenientemente para sistemas a presión y temperatura constantes.

La reacción electroquímica en equilibrio ( $\Delta G = 0$ ), para un metal inmerso en un electrolito es:



En este caso solamente hay un elemento que se presenta en dos especies, una es el metal en estado elemental (forma reducida) y la otra como catión solvatado en solución (forma oxidada).

La expresión general de la variación de la energía libre de Gibbs es:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \bar{\mu}_{Me} \cdot dN_{Me} + \bar{\mu}_{Me^{n+}} \cdot dN_{Me^{n+}} \quad (1.9)$$

Donde  $N_i$  es la concentración de la especie  $i$ ,  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $S$  la entropía,  $V$  el volumen,  $P$  la presión. A su vez, los potenciales electroquímicos  $\bar{\mu}_{Me}$  y  $\bar{\mu}_{Me^{n+}}$  son las derivadas parciales de la energía de Gibbs del sistema con respecto al componente metálico en estado elemental ( $\frac{\partial G}{\partial N_{Me}}$ ) y en su forma oxidada ( $\frac{\partial G}{\partial N_{Me^{n+}}}$ ) respectivamente, sumada al término correspondiente al potencial eléctrico ( $n \cdot F \cdot \varphi$ ).

Si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico, a temperatura y presión constante, la energía libre  $G$  se encuentra en un mínimo ( $dG = 0$ ), por lo que (1.9) resulta

$$0 = \bar{\mu}_{Me} \cdot dN_{Me} + \bar{\mu}_{Me^{n+}} \cdot dN_{Me^{n+}} \quad (1.10)$$

La conservación de la masa y el carácter dinámico del equilibrio implican que existe simultáneamente un pasaje de una fracción de reactivos a productos, y una fracción equivalente de productos a reactivos. En otras palabras, en el equilibrio, la aparición de productos a expensas de los reactivos es igual a la correspondiente al proceso inverso

$$dN_{Me} = -dN_{Me^{n+}} \quad (1.11)$$

Por lo tanto

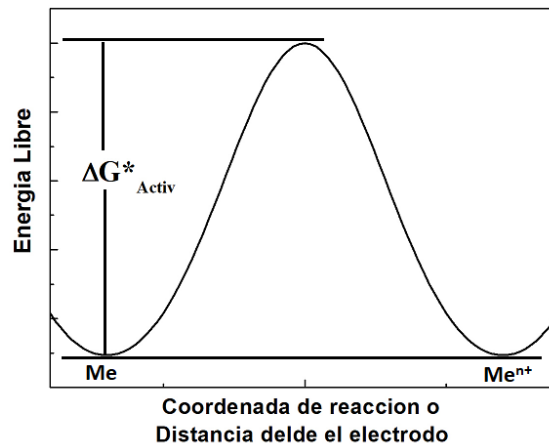
$$\bar{\mu}_{Me} = \bar{\mu}_{Me^{n+}} \quad (1.12)$$

Esto se suele expresar, de manera más general, a través de la igualdad de los potenciales electroquímicos de los productos y reactivos [24,25], o sea que

$$\Delta \bar{\mu} = \bar{\mu}_{productos} - \bar{\mu}_{reactivos} = 0, \quad \bar{\mu}_{productos} = \bar{\mu}_{reactivos} \quad (1.13)$$

Se cumple además que la energía libre del metal en ambas formas (reducida y oxidada) es la misma, y por lo tanto la energía de activación en uno y otro sentido de la reacción es la misma, como se muestra en la figura 1.3.

Cuando un metal se encuentra inmerso en una solución en presencia de otras especies disueltas, existe una concentración de ion metálico del mismo metal para la cual el sistema alcanza el equilibrio. Por debajo de esta el metal se disuelve y por encima, el catión metálico solvatado se reduce a metal. En ambos casos el proceso continúa y solo se detiene si se alcanza la concentración de equilibrio, según la reacción 1.8 [24].



**Figura 1.3.** Relación entre la coordenada de reacción y la energía libre para la reacción electroquímica en equilibrio de un metal.

Para una solución cuya concentración de ion metálico está por debajo de la de equilibrio, conforme se produzca la disolución del metal, se genera un exceso de carga negativa (electrones) en el metal y de carga positiva (cationes) en la solución. En cambio, si la solución presenta un exceso de catión metálico disuelto respecto a la concentración de equilibrio, al pasar al metal genera un exceso de carga positiva en este y un exceso de carga negativa en el electrolito. Cuando la separación de cargas en la interfaz metal/electrolito es lo suficientemente grande, este proceso se detendrá. En este momento se habrá alcanzado la concentración del equilibrio termodinámico.

### 1.3.2.2 La doble capa

En el equilibrio, la separación de cargas descrita provoca que las moléculas de agua, de menor tamaño que un ion solvatado, se orienten con su polaridad positiva o negativa hacia el metal de acuerdo a si este se encuentra con exceso de carga negativa o positiva respectivamente, formando una capa molecular orientada en la interfaz metal/electrolito. Al mismo tiempo, una cantidad equivalente en carga de iones solvatados se verán atraídos hacia la superficie metálica, y podrán ubicarse formando una segunda capa compacta. Esta configuración en la interfaz, que abarca desde la zona de carga superficial del metal hasta la capa de iones solvatados, se denomina **doble capa**, la que se muestra en la figura 1.4. Esta capa concentra la mayor caída de potencial entre el metal y el electrolito [24–26] y tiene característica de condensador de carga ideal o no ideal, como se desarrollará en la sección 1.4.

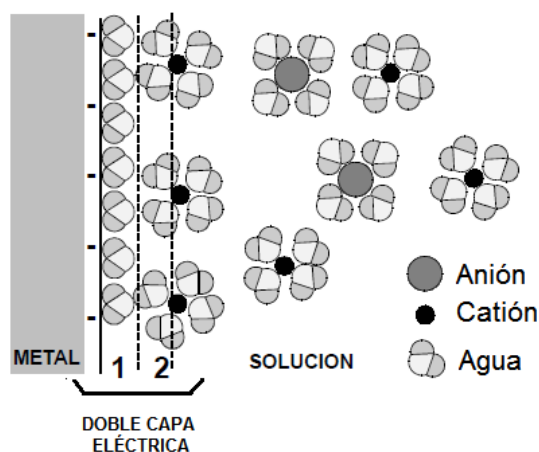


Figura 1.4. Esquema de la doble capa eléctrica [24].

### 1.3.2.3 Potencial de electrodo y electrodos de referencia

Un sistema que consta de un elemento presente en dos estados de oxidación, un medio acuoso y un medio conductor electrónico, se denomina **electrodo de primera especie** [24,25]. Para electrodos metal/metal ion como el descrito en las dos secciones anteriores, el elemento en dos estados de oxidación es el elemento metálico, siendo a su vez el conductor electrónico. Un ejemplo de este tipo de electrodos es el de  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  o ferro/ferricianuro, en cuyo caso el conductor electrónico puede ser cualquier otro metal inerte.

También existen otros sistemas en equilibrio, denominados **electrodos de segunda especie**, los que están formados por un metal en contacto con una solución saturada de una de sus sales poco solubles. Se basan en la propiedad de que algunos metales no sólo responden hacia sus propios cationes, sino que también, a su vez, son sensibles a la actividad de los aniones con los que forman precipitados poco solubles o complejos estables. Un ejemplo de estos es el electrodo de plata/cloruro de plata, cuyo potencial de electrodo será una medida de la actividad del ion cloruro en solución.

Cada uno de estos electrodos poseerá un potencial de equilibrio característico, que se denomina **potencial de electrodo**. Los electrodos cuya concentración de la especie activa disuelta es 1M, y si una de las especies activas es gaseosa y su presión de 1 atm y temperatura de 25 °C, se denominan, por convención, **electrodos normales o standard ( $E^0$ )** [27–29]. El más importante es el normal de hidrógeno (ENH,  $\text{H}_2$  1 atm/  $\text{Pt}^0/\text{H}^+$  1M) que suele usarse como referencia cero respecto a otros electrodos. Entre los electrodos que **no son normales**, que son muy utilizados por su facilidad de fabricación, se encuentran el de calomel saturado (ECS,  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  saturado), el de sulfato de mercurioso/sulfato de potasio saturado (ESS,  $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  saturado), cobre/sulfato de cobre saturado (ESC,  $\text{Cu}^0/\text{CuSO}_4$  saturado), plata/cloruro de plata saturado. etc. Estos electrodos tienen la propiedad de asegurar que su potencial sea estable en el tiempo y durante las mediciones [24]. Estos electrodos medidos con respecto al ENH genera la tabla de **potenciales** de electrodos [27–31].

El potencial de equilibrio de un electrodo dado fuera de su condición estándar se obtiene a partir de la ecuación de Nernst

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left( \frac{a_{oxidado}^\alpha}{a_{reducido}^\beta} \right) = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log \left( \frac{a_{oxidado}^\alpha}{a_{reducido}^\beta} \right) \quad (1.14)$$

donde  $E^0$  (Volt) es el potencial normal del electrodo,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura absoluta de trabajo,  $n$  el número de electrones intercambiados en la reacción,  $F$  la constante de

## Introducción

Faraday (96484 C/mol),  $a_{oxidado}^{\alpha}$  y  $a_{reducido}^{\beta}$  las respectivas actividades de las especies oxidadas y reducidas elevadas a su coeficiente estequiométrico [24,32]. La actividad es una medida de la no idealidad del sistema, la que es igual a la concentración cuando el sistema es ideal. La actividad es el producto de la concentración de la especie por el coeficiente de actividad (adimensional)  $\gamma$  (i.e.,  $a = c \gamma$ ) que da cuenta del desvío de la idealidad del sistema.

**Electrodo de oxígeno:** En un medio acuoso expuesto al aire, el oxígeno molecular se encuentra disuelto y su concentración es proporcional a la presión parcial. En el aire la presión parcial de oxígeno es de 0,2 atm y la concentración en el medio acuoso es de 8 ppm. A su vez, este elemento se encuentra en su forma reducida como agua u oxidrilo. Cualquiera sea la presión del oxígeno, si se encuentra inmerso un **metal inerte**, como el **platino**, se puede establecer el siguiente equilibrio:



Según la ecuación (1.14), el potencial de equilibrio para este tipo de electrodo a una dada presión de oxígeno gaseoso  $P_{O_2}$  y concentración de protones  $[H^+]$  es:

$$E_{eq} = E_{eq/O_2}^0 + \frac{0,059}{4} \cdot \log(P_{O_2} [H^+]^4) \quad (1.16)$$

Si  $P_{O_2}$  es de 1 atm y se expresa en función del  $pH$ , se llega a la siguiente relación:

$$E_{eq/O_2} = 1,229 - 0,059 \cdot pH \quad (1.17)$$

Siendo  $E_{eq/O_2}^0 = 1,229V$  el potencial normal de la reacción (1.15) respecto al ENH. Análogamente, si  $P_{O_2}$  es la relativa en la atmósfera (0,21 atm), se obtiene que

$$E_{eq/O_2} = 1,219 - 0,059 \cdot pH \quad (1.18)$$

**Electrodo de hidrógeno:** Siguiendo un procedimiento análogo al de la sección anterior, de acuerdo con la siguiente reacción en equilibrio para el hidrógeno



Si  $P_{H_2}$  es de 1 atm, el potencial de equilibrio en función del  $pH$  es:

$$E_{eq/H_2} = -0,059 \cdot pH \quad (1.20)$$

Mientras que si  $P_{H_2}$  es la presión relativa en la atmósfera ( $6 \cdot 10^{-7}$  atm):

$$E_{eq/H_2} = 0,184 - 0,059 \cdot pH \quad (1.21)$$

**Electrodo metal/ion metálico:** Para un electrodo metal/metal ion en equilibrio (ver ecuación 1.8), para una dada concentración del catión metálico en solución, su potencial de equilibrio es

$$E_{eq/Me} = E_{eq/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log([Me^{n+}]) \quad (1.22)$$

Cuando menor sea la concentración del catión metálico en la solución menor será su potencial de equilibrio. Por ejemplo, para un metal inmerso en un medio acuoso cuya concentración de su ion es casi nula, por ejemplo de  $10^{-6}$  M y su reacción intercambia dos electrones, a partir de la ecuación (1.22) se obtiene

$$\frac{E_{eq}}{Me} = \frac{E_{eq}^0}{Me} - 0,177V$$

**Equilibrios electroquímicos de las especies metálicas:** Los equilibrios metálicos como el mostrado en la ecuación 1.8, no son los únicos. Existen metales que pueden tener múltiples equilibrios químicos, cuyos potenciales pueden o no depender del  $pH$ . A continuación, se muestran ejemplos de diferentes equilibrios posibles para un dado metal  $Me$ , seguidos de su potencial de equilibrio

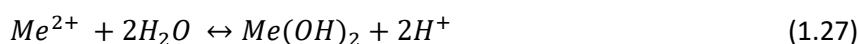
$$Me^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Me, \quad E_{eq/Me1} = E_{eq/Me1}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log([Me^{2+}]) \quad (1.23)$$

$$Me^{3+} + e^- \leftrightarrow Me^{2+}, \quad E_{eq/Me2} = E_{eq/Me2}^0 + 0,059 \cdot \log\left(\frac{[Me^{3+}]}{[Me^{2+}]}\right) \quad (1.24)$$

$$MeO + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Me + H_2O, \quad E_{eq/Me3} = E_{eq/Me3}^0 - 0,059 \cdot pH \quad (1.25)$$

$$MeO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Me + 2H_2O, \quad E_{eq/Me4} = E_{eq/Me4}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log([MeO_2^{2-}]) - 0,118 \cdot pH \quad (1.26)$$

**Equilibrios ácido/base de las especies metálicas:** En un medio acuoso también existen reacciones ácido/base, que no intercambian cargas y que dependen del  $pH$ . A continuación, se presentan dos ejemplos para un dado metal  $Me$



### 1.3.2.4 Diagramas de Pourbaix

De acuerdo con las reacciones de la sección 1.3.2.3, existen equilibrios de diferente naturaleza. Están los del tipo electroquímico cuyo potencial depende solo de la concentración de iones metálicos (ecuaciones (1.23) y (1.24)), unos que solo dependen del  $pH$  (ecuación (1.25)) y otros que dependen de ambos (ecuaciones (1.26)). Al mismo tiempo, existen equilibrios ácido/base que ocurren solo a un determinado  $pH$  (ecuaciones (1.27) y (1.28)), independientemente del potencial [24].

Por el trazado de las líneas de equilibrio electroquímico y de equilibrio ácido/base pueden construirse diagramas termodinámicos de Potencial vs.  $pH$ , son los denominados diagramas de Pourbaix [24,32]. Estas líneas definen regiones o campos, donde cada uno corresponde a la estabilidad termodinámica de cada especie involucrada y hacen de referencia para predecir la evolución espontánea del sistema. Las regiones que involucran óxidos o hidróxidos, serán regiones donde el metal puede presentar pasividad.

En estos diagramas se incluyen además las líneas correspondientes a los equilibrios de las reacciones del oxígeno (1.15) y el hidrógeno (1.19), ambos a la presión de 1 atm, cuyas expresiones matemáticas son (1.17) y (1.20), respectivamente. La región encerrada por dichas líneas es aquella en la que el agua y/o sus especies disociadas son la forma estable, por lo que se denomina **ventana de estabilidad del agua**. Más adelante, en la figura 1.16 se mostrarán los diagramas de Pourbaix para el Fe, en los cuales pueden apreciarse las líneas correspondientes a la ventana del agua.

### 1.3.2.5 La corriente de intercambio

Las reacciones electroquímicas producen o consumen electrones, por lo que la corriente  $I$  desde o hacia la interfaz, es una medida de la velocidad de reacción. La proporcionalidad entre la velocidad de reacción  $r$  por unidad de superficie (en  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y la corriente está dada por la ley de Faraday:

$$r = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad (1.29)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday ( $96484 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  el área del electrodo,  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción e  $i$  es la densidad de corriente ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )[24].

La velocidad de una reacción química depende del valor de la energía de activación del proceso  $\Delta G^*$ . De acuerdo con la ecuación de Arrhenius esta relación es igual a

$$r = r_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (1.30)$$

Como el sistema está en equilibrio, la variación de energía libre del proceso es nula (figura 1.3), por lo que la energía de activación en un sentido y en el opuesto es la misma. Esto tendrá asociado una corriente en un sentido que es idéntica a la del sentido opuesto; esta corriente se denomina corriente de intercambio  $i_0$  [24]. Combinando esta relación con la anterior se obtiene la corriente de intercambio como

$$i_0 = n \cdot F \cdot r_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad (1.31)$$

## 1.3.3 Sistemas fuera del equilibrio

### 1.3.3.1 Espontaneidad del proceso de corrosión

El cambio en la energía libre de Gibbs para que el metal se corroa a expensas de una especie oxidante es igual a:

$$\Delta G = -nF(E_{eq/especie} - E_{eq/Me}) \quad (1.32)$$

Lo cual indica que la reacción de corrosión será espontánea si:

$$E_{eq/Me} < E_{eq/especie} \quad (1.33)$$

En las soluciones acuosas expuestas al aire siempre se encontrarán como oxidantes el oxígeno disuelto, el agua y el protón. La mayoría de los metales poseen su potencial de equilibrio menor al del oxígeno por lo que esta especie en general participa del proceso de corrosión; mientras que para la reacción del protón, dependiendo del pH de la solución, posee un potencial de equilibrio por encima o por debajo del potencial del metal dependiendo de su naturaleza.

Si se cumple la condición (1.33) para el oxígeno o para el protón, el metal se corroerá a expensas de la reducción éstos. De este modo, el metal y una o ambas especies reductoras se desplazan de la situación de equilibrio. El metal adquirirá un potencial superior a  $E_{eq/Me}$ , pero inferior a  $E_{eq/O_2}$ , ya que de lo contrario la hemireacción del oxígeno no podría ser catódica. En el caso de participar adicionalmente

el protón, el potencial del metal se ubicará a un potencial superior a  $E_{eq/Me}$  pero inferior a  $E_{eq/H_2}$ , como se verá en la sección 1.3.3.3.

### 1.3.3.2 Sobrepotenciales

En una reacción reversible se define como sobrepotencial  $\eta$  a la diferencial entre el potencial que posee un electrodo respecto del potencial de equilibrio:

$$\eta = E - E_{equilibrio} \quad (1.34)$$

Cuando el metal es llevado instrumentalmente a un potencial mayor al de equilibrio ( $\eta > 0$ ), se favorecerá la oxidación del metal. Este proceso tendrá asociado un flujo de cationes metálicos que pasan desde el metal hacia la solución a través de la doble capa. Al mismo tiempo, se establece un flujo electrónico equivalente neto que circula por el metal, el que será drenado hacia el exterior del sistema metal/electrolito. Por el principio de electroneutralidad, el mismo flujo electrónico drenado se consume formando parte de reacciones catódicas en otra parte del electrolito y sobre un electrodo denominado **contraelectrodo**, siendo el instrumento el que permite tal configuración. En caso de encontrarse desplazado del equilibrio debido a una especie oxidante (corrosión), el sobrepotencial que posee el metal es interno y el flujo electrónico drena desde las zonas anódicas hacia catódicas donde ocurre la hemirreacción de reducción de la especie oxidante. El flujo electrónico se denomina corriente anódica y se le asigna convencionalmente signo positivo.

Para situaciones por debajo del potencial de equilibrio ( $\eta < 0$ ) la forma reducida del metal es la favorecida y existirá un flujo de cationes desde la solución hacia el metal. Si el sobrepotencial es inducido instrumentalmente se establecerá un flujo electrónico desde el contraelectrodo, donde ocurrirán las reacciones anódicas, hacia la interfaz metal/electrolito. Por su parte, si es ocasionado por una especie reductora en el electrolito, fluirá desde las zonas anódicas. El flujo electrónico se denomina corriente catódica y se le asigna convencionalmente signo negativo.

Es importante destacar que, cuando la caída óhmica es despreciable, el sobrepotencial también puede pensarse como una medida de la caída de potencial a través de la doble capa eléctrica, respecto a la caída existente al potencial reversible del metal.

En los sistemas electroquímicos existen diferentes tipos de sobrepotencial, y se describen a continuación algunos de estos.

**Sobrepotencial de transferencia de carga:** Este sobrepotencial se presenta cuando el paso controlante del proceso electroquímico global es la transferencia de electrones. El tipo de perfil energético de este tipo de mecanismo de reacción es el mostrado en la figura 1.5, la que lo ejemplifica para un sobrepotencial anódico [24,28,33].

Para la aplicación de un sobrepotencial anódico al metal se produce el siguiente incremento en su energía libre:

$$\Delta G_{Metal} = nF\eta \quad (1.35)$$

Mientras que el máximo en la barrera de energía se incrementa en:

$$\Delta G_{maximo} = \alpha nF\eta \quad (1.36)$$

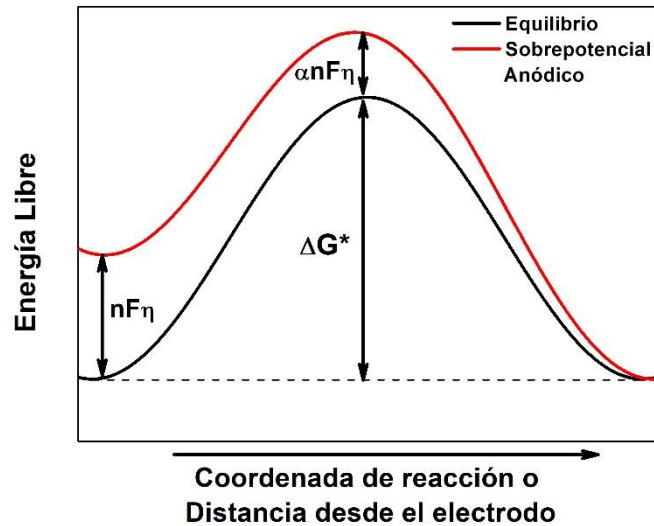
Siendo  $\alpha$  el factor de simetría cuyo valor está comprendido entre 0 y 1. La nueva energía de activación del sistema es entonces:

Introducción

$$\Delta G_{\eta/\text{anódico}}^* = \Delta G^* + \alpha n F \eta - n F \eta \quad (1.37)$$

Por lo tanto, la corriente anódica generada por la aplicación de un sobrepotencial será:

$$i_{\text{anódica}} = i_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} = i_0 \cdot 10^{\frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT}\eta} \quad (1.38)$$



**Figura 1.5.** Perfil de energético de un sistema en equilibrio y fuera del equilibrio con sobrepotencial anódico controlado cinéticamente por transferencia de carga.

Análogamente para la reacción catódica se tendrá que:

$$\Delta G_{\eta/\text{catódico}}^* = \Delta G^* + \alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta \quad (1.39)$$

Siendo la corriente catódica

$$i_{\text{catódica}} = -i_0 \cdot e^{-\frac{\alpha n F}{RT}\eta} = -i_0 \cdot 10^{-\frac{\alpha n F}{2,303 \cdot RT}\eta} \quad (1.40)$$

Finalmente, la corriente neta  $i$  estará dada por la suma de ambas

$$i = i_{\text{anódica}} + i_{\text{catódica}} = i_0 \cdot \left[ 10^{\frac{(1-\alpha)nF}{2,303 \cdot RT}\eta} - 10^{-\frac{\alpha n F}{2,303 \cdot RT}\eta} \right] \quad (1.41)$$

Esta ecuación se denomina de Butler-Volmer y formula la relación entre la densidad de corriente y el sobrepotencial aplicado. Esta ecuación expresa que en el equilibrio la corriente neta externa es nula. Cuando se aplica un sobrepotencial positivo (anódico), circula exteriormente una corriente neta positiva; mientras que si el sobrepotencial es negativo (catódico), la corriente exterior neta es negativa.

Por encima de cierto sobrepotencial puede despreciarse el término correspondiente a la corriente opuesta, siendo para la mayoría de los metales  $|\eta| > 0,1 \text{ V}$ . Si es anódico se puede despreciar el término de la corriente catódica y se tendrá la siguiente aproximación

$$i \approx i_{\text{anódica}} = i_0 \cdot 10^{\frac{\alpha n F}{2,303 \cdot RT}\eta}, \quad \eta > 0,1 \quad (1.42)$$

En caso inverso

$$i \approx i_{catódica} = -i_0 \cdot 10^{-\frac{(1-\alpha)nF}{2,303.RT}\eta}, \quad \eta < -0,1 \quad (1.43)$$

Tomando logaritmo en ambos miembros de (1.42) se obtiene la siguiente relación denominada ecuación de Tafel anódica,

$$\eta = a + \beta_{anódico} \cdot \log(i) \quad (1.44)$$

Donde la pendiente de Tafel anódica es,

$$\beta_{anódico} = \frac{2,303.R.T}{(1-\alpha).n.F} \quad (1.45)$$

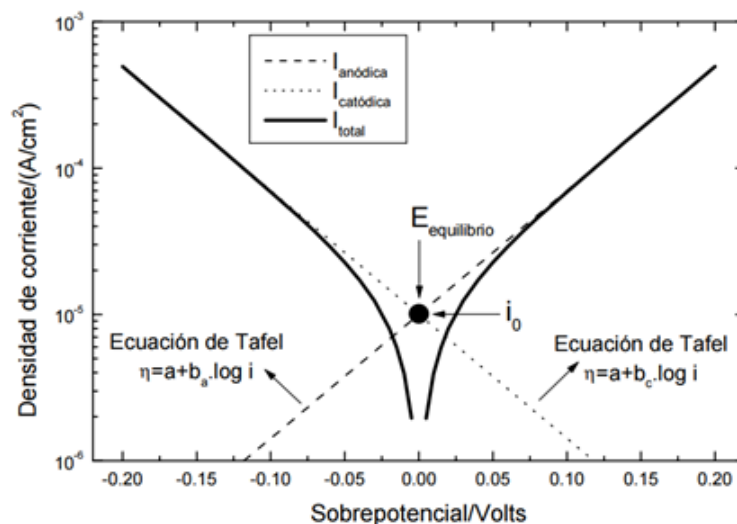
Realizando la misma operación con el valor absoluto de la corriente en (1.43) se obtiene la siguiente relación denominada ecuación de Tafel catódica:

$$\eta = a - \beta_{catódico} \cdot \log(|i|) \quad (1.46)$$

Donde la pendiente de Tafel catódica es,

$$\beta_{catódico} = \frac{2,303.R.T}{\alpha.n.F} \quad (1.47)$$

En la figura 1.6 se grafica la ecuación (1.41), representando el valor absoluto de la densidad de corriente en escala semilogarítmica (ordenadas), incluyendo la componente anódica, la catódica y la densidad de corriente total. Se puede apreciar que si se determinan los segmentos lineales de las reacciones anódicas y catódicas (zonas donde se cumple la ecuación de Tafel), y se los extrapola, ambos segmentos se cortan en el potencial de equilibrio y la densidad de corriente correspondiente a dicho punto es la densidad de corriente de intercambio  $i_0$ .



**Figura 1.6.** Representación semilogarítmica de la ecuación (1.41), donde se aprecian las zonas donde valen las aproximaciones (1.42) y (1.43) y las respectivas rectas de Tafel anódica (1.44) y catódica (1.46), y su intersección que determina la densidad de corriente de intercambio  $i_0$  [24].

Cuando se trata de electrodos con una reacción electroquímica de un par redox de elementos no metálicos, como por ejemplo oxido reducción de oxígeno o hidrógeno, el equilibrio solo se logra empleando un metal inerte. Es decir, el potencial de equilibrio de este metal en la solución debe ser mayor al de equilibrio del elemento del electrodo. Sin embargo, en el equilibrio, la corriente de intercambio depende del metal que se esté utilizando, así como también las pendientes de Tafel

## Introducción

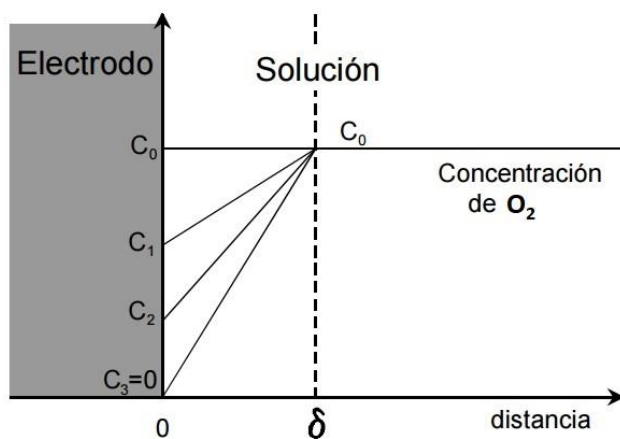
anódica y catódica [33]. Por consiguiente, **en un proceso controlado por transferencia de carga, la cinética es particular para cada metal sobre el que ocurran las reacciones tanto anódicas como catódicas.**

**Sobrepotencial de difusión:** Cuando un metal se encuentra inmerso en un líquido existe una capa de líquido prácticamente inmóvil adherida a este, aun cuando el líquido se encuentre agitado o en régimen turbulento. Esta película superficial se denomina película de difusión y su espesor varía, siendo más delgada cuando mayor sea la agitación. Así, mientras que en soluciones fuertemente agitadas su espesor puede ser del orden de  $10^{-2}$  cm, en soluciones estancas su valor puede ser hasta 50 veces mayor [24].

En los casos de sistemas limitados por transferencia de masa, la composición en el seno de la solución se mantiene homogénea por el movimiento convectivo del líquido. En cambio, en esta película las especies químicas sólo se mueven por difusión, si se trata de especies iónicas la difusión puede ser asistida la presencia de un campo eléctrico (i.e., migración) [24,26]. Existen varias reacciones electroquímicas en las cuales el paso controlante es la velocidad de llegada de las especies electroactivas a la interfaz metal/solución. Un ejemplo típico es el de la reacción catódica de reducción de oxígeno, la que para un medio alcalino es:



Al potencial de equilibrio de la reacción (1.48) no circulará ninguna corriente externa, y la concentración de moléculas de  $O_2$  sobre el electrodo será  $C_0$  e igual a su concentración en el seno de la solución, como se muestra en la figura 1.7.



**Figura 1.7.** Perfiles de concentración en la capa límite de la especie electroactiva, a medida que se incrementa el potencial en sentido catódico [24].

Al aplicar un sobrepotencial catódico se favorecerá la reacción (1.48) y parte de las moléculas de  $O_2$  aledañas a la superficie del metal desaparecerán a expensas de tomar electrones y formar agua. La reposición de estas moléculas se llevará a cabo por un proceso difusivo, al producirse un gradiente de concentración dentro de la capa límite, entre el seno de la solución con concentración  $C_0$  y la superficie del electrodo  $C_1$ , proporcional a  $\Delta C = C_0 - C_1$ . Si aumenta el sobrepotencial catódico (se incrementa la velocidad de la reacción de reducción), se acelerará el consumo de moléculas de  $O_2$ , con lo que disminuirá la concentración de la especie electroactiva sobre el electrodo hasta un valor de  $C_2$ , y aumentará consecuentemente el gradiente de concentraciones en  $\Delta C = C_0 - C_2$ . Finalmente, se llegará a un valor de sobrepotencial para el cual la velocidad de la reacción catódica produzca un consumo de moléculas de  $O_2$  tal que su concentración sobre la superficie del electrodo sea  $C_3 \rightarrow 0$  y el gradiente de concentración será máximo, i.e.,  $\Delta C \approx C_0$ .

Por más que se aumente el sobrepotencial catódico, será imposible volver a incrementar la velocidad de reducción de la especie, ya que la velocidad de reacción pasará a estar controlada por la velocidad a la que difunde la especie electroactiva ( $O_2$ ) a través de la capa límite. La máxima corriente que se puede alcanzar en tales circunstancias, se denomina corriente límite ( $i_L$ ). Su valor está relacionado con la concentración de especies electroactivas en el seno de la solución ( $C_0$ ), con el coeficiente de difusión ( $D_{O_2}$ ), el espesor de la capa límite ( $\delta$ ) y del número de electrones intercambiados en la reacción ( $n$ ), a través de la Ley de Fick [24,26]

$$i_L = \frac{D_{O_2} n F C_0}{\delta} \quad (1.49)$$

La relación entre el sobrepotencial y la corriente para un proceso controlado por difusión se muestra en la figura 1.8 (línea horizontal magenta) cuya ecuación es

$$\eta_D = 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \log \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1.50)$$

**Sobrepotencial de caída óhmica:** En el sistema acero/hormigón es importante tener en cuenta la aparición de una importante caída óhmica de potencial, denominado sobrepotencial óhmico ( $\eta_\Omega$ ), que se localiza en el electrolito. Esta característica será abordada más adelante (sección 1.4).

**Sobrepotencial combinado:** Hay sistemas en los cuales se suceden distintos sobrepotenciales de acuerdo al potencial al que se encuentre el metal. En estos casos, la polarización total ( $\eta_T$ ) será la suma de las polarizaciones que simultáneamente están teniendo lugar sobre el electrodo. Por ejemplo, si la reacción está controlada por transferencia de carga, a sobrepotenciales bajos su cinética es más lenta que la de difusión. A medida que se aumenta el sobrepotencial la corriente incrementa, hasta alcanzar el límite de difusión (i.e., la corriente límite). A partir de ese punto, si sigue incrementando el sobrepotencial, el proceso pasará a estar controlado totalmente por difusión (figura 1.8).

### 1.3.3.3 Teoría del potencial mixto - potencial de corrosión

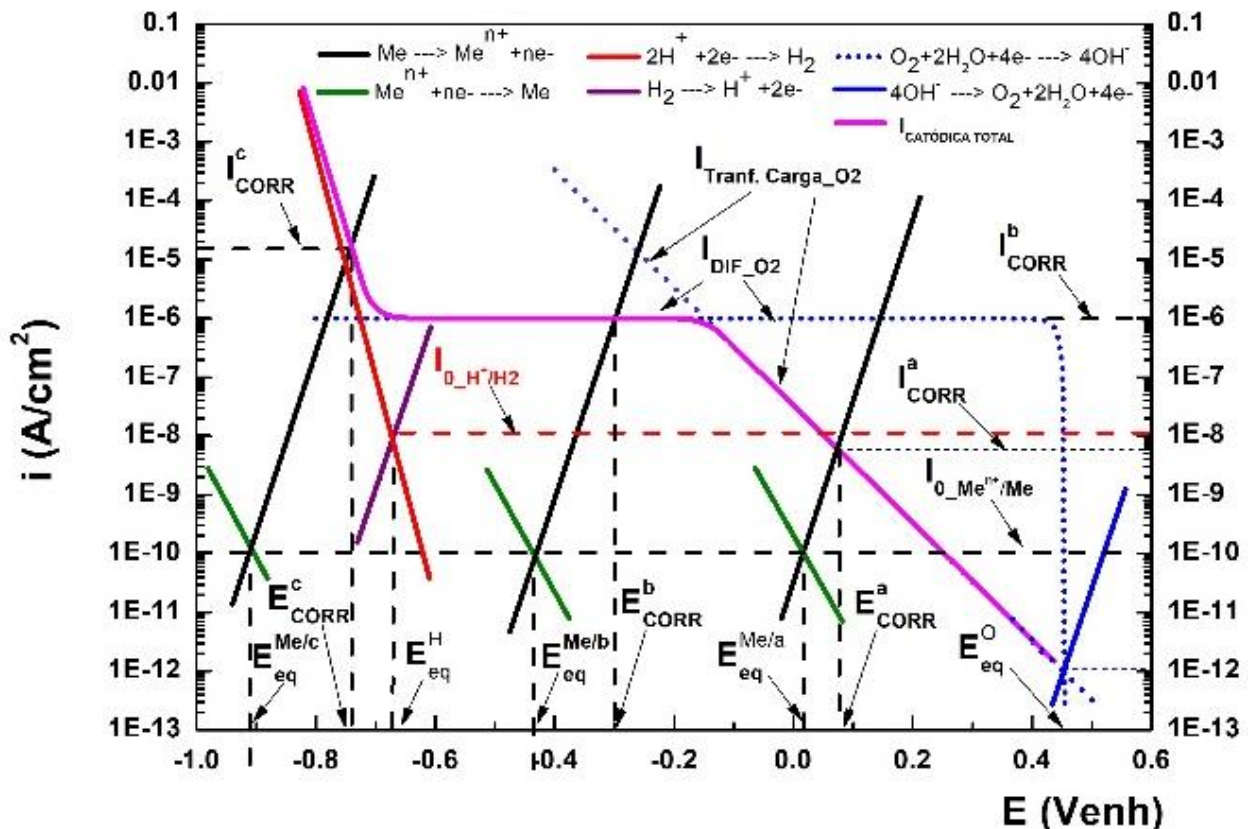
En la sección 1.3.2 se desarrollaron conceptos de la electroquímica en equilibrio, los cuales, desde el punto de vista práctico de la corrosión, aportan dos herramientas: la primera, es la obtención de potenciales de electrodos, a partir de los cuales surgen los electrodos de referencia como un instrumento esencial para la gran mayoría de estudios electroquímicos. La segunda, es una comprensión termodinámica y cinética. Esto brinda una referencia del comportamiento del metal en referencia a su apartamiento de su potencial de equilibrio, o bien, de cuán apartados del equilibrio estén las especies oxidantes.

Para comprender el valor que toma el potencial de un metal cuando se corroe sin aplicación externa de sobrepotencial, es necesario aplicar el principio de conservación de la carga sobre todas las reacciones (anódicas y catódicas) que están ocurriendo en forma simultánea sobre la superficie en estudio (i.e., la electroneutralidad). Las velocidades totales de oxidación y reducción; es decir, la suma de todas las corrientes generadas por las reacciones anódicas debe ser igual a la suma de todas las corrientes generadas por las reacciones catódicas, por lo que la corriente neta que circula es nula. De lo contrario habría una acumulación de cargas sobre el electrodo, violándose la electroneutralidad. Esta igualación ocurrirá a un dado potencial, denominado potencial mixto, de reposo, de circuito abierto o de corrosión ( $E_{corr}$ ), este último es el usual en el ámbito de la corrosión y es el que se usará en lo que sigue del trabajo.

En la figura 1.8 se ilustran casos donde se da el cruce de la curva anódica con la catódica en rangos de potenciales donde el control es por transferencia de carga o por difusión. Por simplicidad se han elegido tres metales ( $Me^a$ ,  $Me^b$  y  $Me^c$ ), con idénticas corrientes de intercambio y pendientes de Tafel,

## Introducción

pero diferentes potenciales de equilibrio. Como procesos catódicos se toma el del oxígeno controlado por transferencia de carga a menores sobrepotenciales catódicos, luego controlado por difusión y sumándose a sobrepotenciales más altos la reacción del hidrógeno. Se ha respetado el potencial de equilibrio de ambos elementos a  $pH = 13$  y presiones relativas en el aire ( $P_{O_2} = 0,2 \text{ atm}$  y  $P_{H_2} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$ ). Para el metal  $Me^a$  el  $E_{CORR}$  se establece en la zona donde la única reacción catódica es la del oxígeno y está controlada por transferencia de carga. Para el metal  $Me^b$  el  $E_{CORR}$  se establece en la zona donde la única reacción catódica es la del oxígeno y está controlada por difusión. Por último, para el metal  $Me^c$  el  $E_{CORR}$  se establece cuando participan en las reacciones catódicas tanto el oxígeno controlado por difusión como el protón controlado por transferencia de carga.



**Figura 1.8.** Esquema de diferentes cruces de la curva anódica de diferentes metales, cada uno con diferente potencial de equilibrio ( $Me^a$ ,  $Me^b$  y  $Me^c$ ), con la catódica total cuando el proceso está controlado por transferencia de carga o por difusión para el  $O_2$ , o por transferencia de carga si participa el  $H^+$ . Por simplicidad se representan metales con idénticas pendientes de Tafel anódicas y catódicas y corrientes de intercambio.

### 1.3.3.4 Curvas de polarización e información brindada

La polarización de un metal es la variación de su potencial a partir de su potencial de corrosión ( $E_{CORR}$ ), (ver sección 1.3.3.3) y se realiza mediante un potencióstato conectado a una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de trabajo (**WE**: working electrode), el electrodo de referencia (**RE**: reference electrode), contraelectrodo (**CE**: counter electrode). El WE es el metal en estudio, cuyo potencial se mide respecto al ER. Mediante este procedimiento el metal es apartado de  $E_{CORR}$  y circula una corriente externa ( $I$ ) que será compensada a través del CE. Si el potencial es llevado por encima de  $E_{CORR}$ , la polarización es anódica y circulará una corriente desde el metal hacia el CE a través del potencióstato, mientras se establece un flujo de cationes metálicos (positivo) en sentido opuesto, es decir desde el metal hacia el electrolito. Lo contrario ocurre si la polarización es catódica.

Las curvas corriente vs. potencial ( $I-E$ ) se denominan curvas de polarización, las que se representan utilizando el eje de ordenadas para corriente (escala lineal o logarítmica) y el de abscisas para el potencial, o viceversa. A su vez, estas se representan de tres modos: (a) de manera directa, es decir en escala lineal, respetando el signo de la corriente; (b) Diagrama de Evans lineal, se caracteriza mediante la misma representación que en (a) pero representando la densidad de corriente en su valor absoluto; (c) Diagrama de Evans semilogarítmico, que es una representación como la (b), pero con el logaritmo decimal del valor absoluto de la corriente para el respectivo eje o bien se representa a la densidad de corriente en escala logarítmica. La figura 1.9 (a) y (b) (sección 1.3.4) y la figura 1.12 (sección 1.4.1.3) son ejemplos de curvas de polarización como diagrama de Evans semilogarítmico [34].

Las curvas de polarización constituyen un método esencial de estudio de la corrosión y se construyen de manera potenciodinámica, potencioestática, galvanodinámica o galvanostática. El método potenciodinámico consiste en la polarización mediante un barrido de potencial, en general, a una dada velocidad constante, provocando una alteración en la corriente que circula y que se mide como respuesta. El método galvanodinámico es análogo al potenciodinámico, pero realizando un barrido de corriente en vez de potencial. Los métodos potencioestáticos y galvanostáticos son análogos a los potenciodinámicos y galvanodinámicos respectivamente, con la diferencia de que los barridos son muy lentos, de modo que se mide una respuesta estacionaria (ver sección 1.4.2).

Por último, se destaca que las curvas de polarización son dinámicas y no deben compararse con los diagramas de Pourbaix de manera directa. Esto significa que durante el barrido la composición del seno de una solución donde está inmerso el metal no necesariamente representa las condiciones de equilibrio termodinámico entorno a la interfaz metal/electrolito. Por ejemplo, puede ocurrir que por la alta velocidad de disolución del metal genere que la concentración de este en torno a la superficie difiera notablemente de la del seno de la solución, apareciendo precipitados de carácter pasivante, o que puedan interferir con el proceso de corrosión. Al mismo tiempo, si existen procesos de hidrólisis del catión metálico, en la zona de la interfaz metal/electrolito podría modificarse sustancialmente su pH respecto al seno de la solución, lo cual haría que el comportamiento metálico sea similar al que se presenta en diagrama de Pourbaix en un rango de pH diferente al del seno de la solución. Entre las principales aplicaciones de las curvas de polarización se encuentran las que se mencionan continuación.

**Medición de la densidad de corriente de corrosión:** Un sistema que se encuentra al potencial de corrosión se encuentra polarizado respecto a su estado de equilibrio. Esto significa que el metal se corroe, si bien no hay una circulación neta de corriente, es decir, las corrientes catódicas igualan a las corrientes anódicas (sección 1.3.3.3). Sin embargo, existe una corriente de corrosión  $I_{corr}$ , la que por unidad de área se denomina densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ , que no es posible medir de manera directa. Del mismo modo, cuando se polariza el metal, la corriente medida no reflejará directamente el proceso de corrosión. Sin embargo, a partir de las curvas de polarización es posible medir  $i_{corr}$  de manera indirecta, lo que se tratará más adelante.

**Estudio del comportamiento a la corrosión:** Otra aplicación importante de una curva de polarización es mostrar el valor de la corriente en un amplio rango de potenciales. Esto permite la predicción del comportamiento a la corrosión de un metal si es expuesto en un medio de diferente composición que pueda llevar su potencial de corrosión a otro valor. De este modo se pueden tener en cuenta posibles mecanismos de corrosión, como pasivo, activo o localizado en diferentes zonas de potencial.

**Selección de Materiales:** Dado un medio corrosivo cualquiera es posible, mediante comparación de curvas de polarización anódica, determinar qué material presentará mayor resistencia a la corrosión en dicho medio. Un ejemplo de esto es el estudio y comparación de aleaciones como refuerzo de hormigón, como ser acero de construcción, acero inoxidable, acero galvanizado, etc. [35].

**Evaluación de la agresividad del medio:** Comparando curvas de polarización anódica de un mismo metal en diferentes medios es posible evaluar las agresividades relativas de estos. En la corrosión del refuerzo de hormigón esta comparación se emplea para evaluar el mismo refuerzo en diferentes formulaciones de hormigón, presencia y ausencia de inhibidores y diferentes medios corrosivos [36].

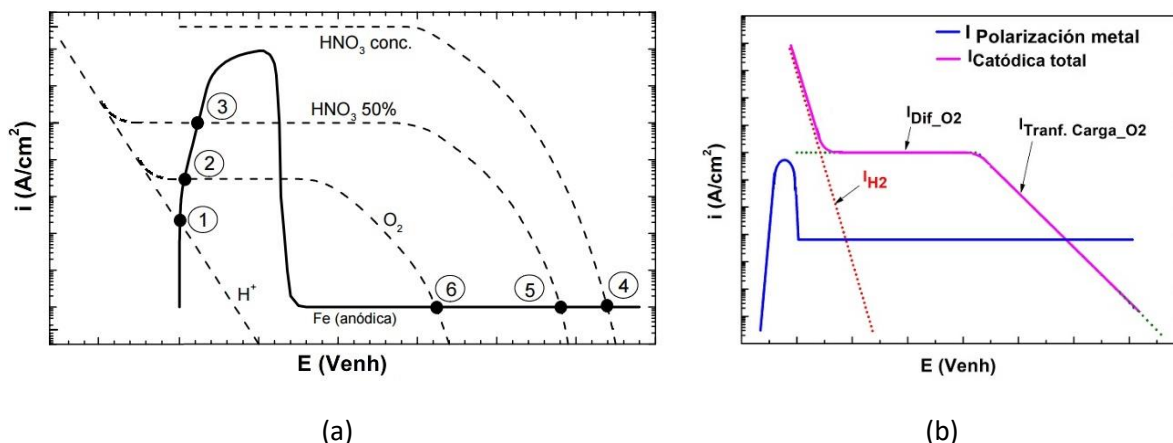
### 1.3.4 Pasividad

La pasividad es un fenómeno por el cual un metal muestra un comportamiento noble en condiciones en las que se esperaría un ataque muy severo. Faraday fue uno de los primeros en estudiar este fenómeno en 1836, luego de que otros investigadores observaran que al exponer hierro en ácido nítrico diluido el ataque era intenso, mientras que al exponerlo en el mismo ácido concentrado el ataque tenía muy baja intensidad [37,38]. También observó que luego de pasivar al Fe en este ácido concentrado, si se diluye la solución, el ataque al hierro permanece bajo hasta que la superficie es rayada. Faraday atribuyó este fenómeno a la formación de una fina película sobre la superficie metálica que surge de una oxidación del metal, pero sin poder afirmar si se trataba de un compuesto estequiométrico como un óxido o de otro tipo de composición [39], lo que aún es objeto de estudio.

Diferentes aleaciones metálicas en ciertos medios pueden presentar pasividad espontánea, es decir a su potencial de corrosión, como ser el Fe y acero en ácido nítrico concentrado y en medios alcalinos [40–42], entre los cuales se encuentra el caso del acero de refuerzo de hormigón [43,44]. Sin embargo, fue posible observar el fenómeno en aleaciones en medios en los que el comportamiento al potencial de corrosión es activo cuando se las polariza hacia potenciales anódicos. Existe un potencial a partir del cual el metal se pasiva y la corriente disminuye de cuatro a seis órdenes de magnitud; para citar algunos ejemplos: hierro, níquel y cromo en ácido sulfúrico de concentración 1N, oro en ácido clorhídrico 5N, zinc en hidróxido de sodio 4N [37].

En la figura 1.9 se ilustran ejemplos de corrosión activa o pasiva del Fe en diferentes medios. En la figura 1.9 (a), se tiene como medio el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que es un ácido no oxidante diluido desaireado, donde el cruce se da con la curva catódica del  $\text{H}_2$  (1), y cuando es aireado se incrementa el ataque en zona activa porque se suma la reacción catódica del  $\text{O}_2$  (2). Al mismo tiempo, si en cualquiera de estos medios el Fe se polariza anódicamente, una vez alejado lo suficiente del potencial de corrosión, se observa el fenómeno de pasividad. Por otra parte, si el medio es  $\text{HNO}_3$  al 50% el ataque se incrementa aún más. En la misma figura se ilustra el fenómeno de pasividad natural que sucede si se sumerge el Fe en  $\text{HNO}_3$  concentrado, donde su único punto de cruce con la curva catódica del  $\text{NO}_3^-$  es en zona pasiva. El estado pasivo anterior puede sostenerse si se lo sumerge ahora en  $\text{HNO}_3$  al 50%. En la figura 1.9 (b) se ilustra un ejemplo en el cual el pico de actividad es tan bajo que no se cruza con la curva catódica total, no obstante, lo hace en la zona de pasividad, en el cruce donde solo gobierna la reacción catódica del oxígeno (i.e., línea magenta) por transferencia de carga.

Cuando un metal se encuentra en contacto con un medio que lo pasiva naturalmente, si una vez pasivado se lo expone a otro medio en el que el metal sufre ataque activo y en el que la película pasiva no es estable, conforme esta comienza a disolverse el potencial a circuito abierto disminuye. Esta evolución continúa hasta que, al instante de desaparecer por completo, se produce un salto hacia un nuevo potencial de corrosión (estacionario) en estado activo. Lo mismo ocurre con un metal que se encuentra en un medio en el cual sufre corrosión activa y al que se lo pasiva polarizándolo anódicamente. Si una vez pasivado se lo deja de polarizar, se observa que el potencial evoluciona como en el caso anterior [38].



**Figura 1.9.** (a) Curva anódica pura del Fe en medio acuoso, indicando los cruces con las curvas catódicas en zona activa para el  $H_2$  en medio ácido desaireado; y en zona de pasiva con el  $O_2$ ,  $HNO_3$  (50%) y  $HNO_3$  concentrado [24]. (b) Curva de polarización de un metal que no alcanza a cruzarse en zona activa con la curva catódica total, sino que lo hace en zona pasiva con la del oxígeno en el rango de control por transferencia de carga.

Otra característica general que se menciona es que, al polarizar de forma potencioestática y estacionaria en zona de pasividad, algunos metales en ciertos medios poseen una corriente de pasividad constante, como sucede con el hierro en ácido sulfúrico [45,46], hierro en hidróxido de sodio 0,1 N [47]; mientras que en otros metales, como el níquel en ácido sulfúrico [46] o hierro en hidróxido de sodio 1 N [46], la corriente de pasividad incrementa conforme aumenta el potencial.

En el desarrollo que sigue se hará mención solo sobre el fenómeno de pasivación del Fe, ya que es el metal base del acero que se usa como refuerzo de hormigón.

### 1.3.4.1 Mecanismo de pasivación

La mayoría de los autores coinciden con que la película pasiva está formada por productos de corrosión que son compuestos iónicos. En general estos compuestos pueden ser uno o más tipos de óxidos, pero también pueden ser sales de algún anión presente en el electrolito. Las propiedades a cumplir para que este tipo de película sea pasiva deben ser: adherencia al metal, compacidad, continuidad, impermeabilidad y baja solubilidad [37,45,46,48]. Otros autores han demostrado que para algunos sistemas el fenómeno de pasivación se debe a monocapas o multicapas adsorbidas, ya sea de oxígeno u otras especies que poseen alta afinidad con los átomos metálicos en la superficie, inhibiendo el proceso de corrosión [38,39,49]. En lo que sigue se tratará este tema como una película de compuestos químicos (productos de corrosión), que es la concepción más aceptada y sobre la cual se han desarrollado la mayoría de las teorías.

En cuanto a la formación y crecimiento de la película pasiva, algunos autores proponen un mecanismo de nucleación y crecimiento de la película pasiva hasta cubrir toda la superficie [50]. Sin embargo, se observa que la formación de la película pasiva es casi instantánea como para tratarse de un mecanismo de nucleación y crecimiento, que típicamente evolucionan con mayor lentitud. Se plantea entonces la formación de una película continua consistente en una monocapa inicial, que luego crece por formación de nuevas capas conforme el potencial se incrementa [45,46], ya sea de manera artificial o natural, que provocan una evolución del potencial de corrosión hacia valores más anódicos.

## Introducción

El potencial de formación de la película pasiva se denomina potencial de Flade ( $E_{Fl}$ ). Este autor midió este potencial pasivando el Fe en ácido nítrico concentrado (medio en el cual el Fe se pasiva espontáneamente), al que luego despasiva en otro medio no pasivante, registrando la evolución natural del potencial de circuito abierto (corriente nula) del Fe hacia la zona de actividad. También, realizó un experiencia similar pasivando artificialmente el Fe en ácido sulfúrico y luego dejándolo despasivar en diferentes medios, registrando el potencial de circuito abierto; y obtuvo resultados similares con níquel y cromo [51]. En estos experimentos, en los que se parte de un potencial pasivo y se lo deja evolucionar temporalmente a circuito abierto hacia potenciales menores, se presenta una primera etapa de caída un tanto abrupta; una segunda etapa con una pendiente muy plana y una tercera con una caída muy abrupta y en la que se produce el salto a la zona de corrosión activa [51,52]. Se considera como potencial de pasivación o de Flade al último potencial en la zona de la segunda etapa (previo a pasar a la tercera). Este es el potencial a partir del cual puede permanecer la película pasiva, considerándolo como el de inicio de la formación de la película pasiva ya que es el último potencial al que la película puede sostenerse.

Para muchos metales, se encuentra que el potencial de Flade verifica una relación lineal con el pH de la siguiente forma [37,46]

$$E_{Fl} = E_0 - 0,058 \cdot pH \quad (1.51)$$

Esta ecuación posee una pendiente muy similar que la ecuación (1.25), por lo que se pensó que se trataba de un potencial estrictamente termodinámico. De hecho existen metales cuyo potencial de Flade responde a (1.51), empleando como  $E_0$  el potencial estándar de la formación de su óxido metálico [53]. Sin embargo, para otros metales, si bien es cierto que se verifica una relación de este tipo, el  $E_{Fl}$  (experimental) no coincide si se usan en esta ecuación los potenciales estándar de formación [37]; para todos ellos el  $E_{Fl}$  es mayor que el potencial estándar de formación del óxido.

Para el caso del **Fe en medio ácido** (soluciones de ácido sulfúrico), el potencial  $E_{Fl}$  también verifica con el pH una relación del tipo (1.51), sin verificarse el valor de  $E_0$  para ninguno de los potenciales estándar de formación de los óxidos del Fe [45,46,53]. La relación válida para el Fe en medio ácido es [39,46]:

$$E_{Fl} = 0,58 - 0,059 \cdot pH \quad (1.52)$$

En la literatura se han calculado los potenciales reversibles de formación de los óxidos de Fe a pH ácido, observando que los potenciales de Flade para estos medios se encuentran levemente por encima del potencial reversible del pasaje  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$  (magnetita/hematita).

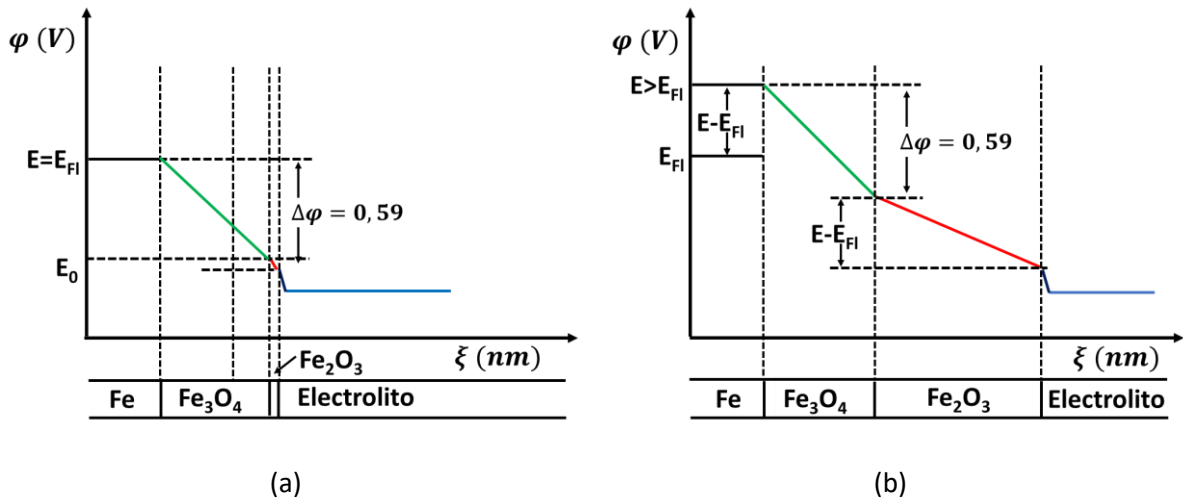
Según la descripción cualitativa de Hoar [53], para potenciales crecientes a partir del potencial reversible de formación de un óxido de baja solubilidad en el medio electrolítico, el oxígeno de la molécula del agua se ve cada vez más atraída hacia la superficie metálica, hasta que se llega a un punto tal que es energéticamente favorable unirse al metal y liberar sus protones. A su vez, este proceso puede darse en cualquier punto de la superficie del metal, lo cual explica la formación de una película continua. Si, a su vez la película es poco soluble, la estabilidad de la película pasiva está garantizada. Según este autor, estos tres factores establecen una cinética favorable para la formación de la película pasiva.

Por otro lado Vetter [46,54] propone otras consideraciones cinéticas y energéticas para el Fe, mediante las cuales se justifica la propuesta de una estructura de la película pasiva compuesta por  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ , en el que externamente se encuentra la capa de  $\gamma Fe_2O_3$  en contacto con el electrolito, y entre esta y el Fe se encuentra la capa de  $Fe_3O_4$ . Mediante este modelo tipo sándwich se explica, además, hasta dónde llega el crecimiento de la película pasiva.

Las consideraciones para explicar el potencial  $E_{Fl}$  son las siguientes:

1. El potencial  $E_{Fl}$  está por encima del potencial reversible  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ , y este último está por encima del de formación del  $Fe/Fe_3O_4$  y, a su vez, a temperatura ambiente es termodinámicamente posible la reacción  $Fe + 4Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe_3O_4$ . Esta consideración no pierde de vista que a partir del potencial  $E_{Fl}$  (experimental), sigue siendo termodinámicamente más estable la formación del  $Fe^{+2}$  (solvatado), le sigue el  $\gamma Fe_2O_3$  y luego el  $Fe_3O_4$ .
2. A temperatura ambiente es termodinámicamente inestable el  $FeO$ , y es termodinámicamente posible la dismutación  $4FeO \rightarrow Fe + Fe_3O_4$ .
3. En medio ácido, el  $Fe_3O_4$  es altamente soluble, por lo que su formación y estabilidad no es posible en contacto con el electrolito, pues predomina su disolución.
4. El óxido  $\gamma Fe_2O_3$  es muy poco soluble, con lo cual, a partir del potencial reversible  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$  debería existir un exceso de potencial tal que cinéticamente su tasa de formación iguale a la de disolución. Este es un potencial límite que debe superarse para sostener la formación y estabilidad de la película de este óxido.
5. Habiéndose superado el potencial límite del ítem anterior, se forma la película de  $\gamma Fe_2O_3$  cuyo espesor estará relacionado con el potencial al que se encuentre el Fe. La condición de disolución lenta de este óxido llevará a su formación a tasa igual o mayor para mantenerse estable. De esta manera se establece un flujo de cationes de  $Fe^{+3}$ , que se producen en la superficie del Fe y migran hacia el electrolito y, consecuentemente, un perfil de concentración de estos cationes, creciente hacia la superficie metálica. Con lo cual, hacia la superficie del Fe se incrementa la relación  $Fe^{+3}/O^{2-}$  hasta inducir a la formación del  $Fe_3O_4$ , dado que es termodinámicamente posible su formación, según la reacción del ítem 1. Este último puede mantenerse estable, sin disolución, ya que no se encuentra en contacto con el electrolito sino protegido por el  $\gamma Fe_2O_3$ .
6. Por lo tanto, el potencial  $E_{Fl}$  debe estar por encima del potencial reversible  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ , en un valor suficiente para: (a) que se forme el óxido  $\gamma Fe_2O_3$  en cantidad suficiente como para que una fracción reaccione con el Fe para formar el  $Fe_3O_4$ , quedando un resto mínimo de  $\gamma Fe_2O_3$  que, como película externa, pasiva al conjunto dada su baja solubilidad y tasa de disolución; (b) sostener la migración de los cationes  $Fe^{+3}$  a través de ambas capas de óxido. En el caso límite de estas dos condiciones, planteado por Vetter, la fracción restante del  $\gamma Fe_2O_3$  debe ser una lámina de espesor despreciable respecto a la del  $Fe_3O_4$ .
7. Teniendo en cuenta esto y la alta conductividad del  $Fe_3O_4$ , la diferencia entre el  $E_{Fl}$  y el potencial reversible  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$  resulta ser la fuerza impulsora requerida para sostener la migración del  $Fe^{+3}$  a través del  $Fe_3O_4$  y la propia formación del  $Fe_3O_4$ .
8. Una vez formada la película pasiva, a medida que incrementa el potencial (a partir del potencial  $E_{Fl}$ ), crece el espesor la capa externa de  $Fe_2O_3$ , hasta llegar a un estado estacionario del que se hará mención más adelante (sección 1.3.4.3).

En la figura 1.10 (a) se representa la configuración de la película pasiva  $Fe/Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$  a pH=0, basado en [46], para un potencial igual  $E_{Fl}$ , el cual es el potencial límite al que el espesor del óxido  $\gamma Fe_2O_3$  es despreciable. Se incluye en esta figura el perfil de potencial, en el cual, por razones de simplicidad no se tuvieron en cuenta los saltos de potencial en las interfaces  $Fe/Fe_3O_4$  y  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$ . Análogamente, en la figura 1.10 (b) se representa la misma configuración, pero para un potencial mayor a  $E_{Fl}$ .



**Figura 1.10.** Formación de la película pasiva del Fe a pH=0, basado en [46]. (a) Cuando el potencial del metal alcanza el potencial de Flade. (b) Cuando el potencial del metal supera el potencial de Flade.

El **Fe en medio alcalino** no se ha estudiado tanto como en medio ácido. Heusler *et al.* [47] han verificado también la relación (1.52) para soluciones levemente alcalinas (pH=9,3), con lo cual el Fe se pasiva a potenciales mayores al reversible de la reacción  $Fe_3O_4/\gamma Fe_2O_3$  y se piensa que el mecanismo de pasivación es el mismo que en medio ácido. Al mismo tiempo, observaron que para pH>13 se forma un óxido primario que coincide con el potencial reversible  $Fe/Fe_3O_4$ , pero la pasividad ocurre a un potencial que también coincide con la ecuación (1.52). Si se observan los diagramas de Pourbaix del Fe (ver figura 1.16) para soluciones levemente alcalinas, partiendo de soluciones sin contenido inicial de  $Fe^{2+}$ , mientras la concentración de esta especie producida por corrosión sea menor a  $10^{-6}M$  no alcanza para precipitar el  $Fe_3O_4$  y existe solamente el  $Fe^{2+}$  acuoso. En cambio, en soluciones más alcalinas el  $Fe_3O_4$  es más estable a potenciales menores, y su solubilidad y cinética de disolución más lenta. Se dará una mayor descripción, respecto al Fe y acero en medio alcalino en la sección 1.5.

### 1.3.4.2 Transporte en la película pasiva y estado estacionario

Según Vetter [54,55], Kirchheim [56,57] y Mott [58], cuando el **Fe en medio ácido** se encuentra pasivado y en **estado estacionario**, el control del proceso corrosivo está dado por la velocidad de disolución de la película pasiva en el electrolito, la cual es igual a la de formación. Según estos autores, el proceso total involucra la oxidación del metal, transporte en la película pasiva y disolución de la película pasiva mediante las siguientes características:

**Flujo de cationes  $Fe^{+3}$ .** La fuente de  $Fe^{+3}$  es el metal y su hemireacción de oxidación asociada. Esta se origina con la oxidación del metal y el pasaje de cationes de  $Fe^{+3}$  a través de la interfaz metal/película pasiva, para ubicarse en las vacancias de la red cristalina de la película pasiva. Estos cationes fluyen hacia la interfaz película/electrolito, donde ocurre su disolución. El mecanismo de transporte es por vacancias, siendo la principal fuerza impulsora un campo eléctrico alto de  $10^6$ - $10^7$   $Vcm^{-1}$ , bajo el cual el flujo ocurre principalmente por migración. Por lo tanto, la velocidad de corrosión estacionaria se puede estimar a través de la tasa de disolución del metal.

En general, cuando en la literatura se esquematiza la película pasiva del hierro, el potencial está considerablemente por encima del  $E_{Fl}$ , por lo que la película de  $\gamma Fe_2O_3$  tiene suficiente espesor como para omitirse la presencia de la película interna de  $Fe_3O_4$ . Además, dado que el proceso global produce

$Fe^{+3}$  que se disuelve a partir de la película de  $\gamma Fe_2O_3$ , se considera solo este catión en el estudio de transporte. Las reacciones de este proceso son:



**Flujo electrónico.** Si bien la película pasiva del hierro es un semiconductor electrónico, no está bien caracterizado el mecanismo de conducción electrónica por el que la especie oxidante acuosa puede reducirse sobre la película pasiva, capturando los electrones del Fe metálico.

**Flujo de aniones  $O^{2-}$ .** En el electrolito se encuentra el oxígeno con valencia II, formando agua y oxidrilos. En la película pasiva en estado estacionario el espesor del óxido es constante y no hay un flujo neto de aniones  $O^{2-}$  (número de transporte nulo), por lo que existe un flujo de  $O^{2-}$  desde la película pasiva hacia el electrolito, y un flujo idéntico e inverso, desde el electrolito hacia la película, según la reacción:



Cuando se establece un salto de potencial anódico película/electrolito, la reacción (1.55) se desplazará hacia la formación de óxido; mientras que para un salto catódico se desplazará hacia su disolución.

### 1.3.4.3 Transporte en estado transitorio y cambio de espesor de la película pasiva

El transporte de iones dentro de la película pasiva es por migración bajo un campo alto ( $10^6$ - $10^7$  V.cm<sup>-1</sup>) [54,56,57] y no se rige bajo la ley de Ohm. La relación entre la corriente y el campo eléctrico o el potencial a través de la película pasiva, ya sea en estado estacionario o fuera de este, verifica la siguiente relación:

$$j = j_0 \cdot e^{B \cdot \mathbb{E}} = j_0 \cdot e^{\frac{B \cdot \varepsilon_2}{\xi}}, \text{ siendo } B = \frac{anF}{2RT} \quad (1.56)$$

Donde  $j_0$  es proporcional a la frecuencia de saltos del catión en la red en ausencia de campo eléctrico,  $\varepsilon_2$  la caída de potencial a través de la película pasiva,  $\xi$  el espesor de la película pasiva,  $\mathbb{E}$  el campo eléctrico,  $n$  es el número de oxidación del catión,  $F$  la constante de Faraday,  $a$  la distancia de saltos,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Para cuantificar el transporte de cationes  $Fe^{+3}$  a través de la interfaz película/electrolito, expresada en la ecuación (1.54) fuera del estado estacionario, se propone una relación tipo Butler-Volmer descrita en la sección 1.3.3,

$$j_{corr} = j_{0,corr} \cdot e^{\frac{\alpha_{corr} n F}{RT} \eta} \quad (1.57)$$

Donde  $\eta$  es el sobrepotencial con respecto al potencial película/electrolito en estacionario ( $\varepsilon_{2,3}^0$ ). Es decir

$$\varepsilon_{2,3} = \varepsilon_{2,3}^0 + \eta$$

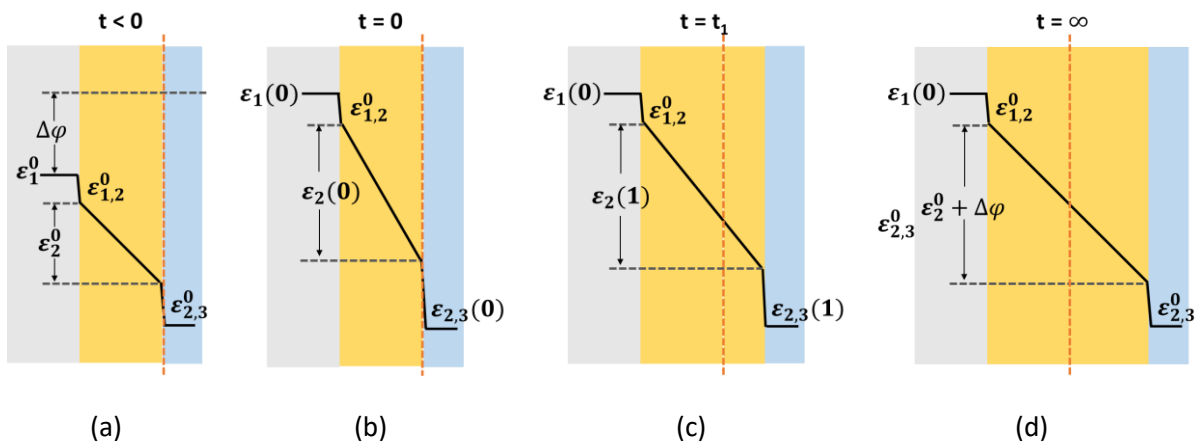
Siendo  $\varepsilon_{2,3}$  la caída de potencial en esta interfaz. En esta relación se desprecia el término de la reacción inversa expresada de (1.56), ya que la concentración de  $Fe^{+3}$  en solución es muy baja.

## Introducción

Por último, la disolución o la formación en la interfaz película/electrolito fuera del estado estacionario, según la reacción (1.55), se describe también mediante una relación de Butler-Volmer

$$j_{Ox} = j_{0,Ox} \cdot \left( e^{\frac{\alpha_{Ox}^+ n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_{Ox}^- n F}{RT} \eta} \right) \quad (1.58)$$

Cuando se parte del Fe pasivado, el sistema en su conjunto posee una distribución de potencial según la figura 1.11 (a). Si a partir de un instante posterior ocurre un salto potenciostático anódico, el que permanece hasta alcanzar de nuevo la situación estacionaria, se promueve la oxidación del metal y un aumento el flujo de sus cationes hacia el electrolito. En el instante inicial se provoca una distribución de potencial en la película pasiva que resulta en una mayor caída en todo su espesor, pero que inicialmente no alcanza a absorber el total del salto de potencial, por lo que la otra parte de este elevara el salto de potencial película/electrolito, tal como se observa en la figura 1.11 (b). Esta nueva distribución de potencial del sistema incrementa el flujo de  $Fe^{+3}$  través de la película hacia la interfaz película/electrolito y, a la vez el flujo de especie  $O^{2-}$  que desde el electrolito forma óxido (ecuación (1.55)). A medida que crece la película, la caída total a través de su espesor es mayor, con lo que disminuye la caída película/electrolito (figura 1.11 (c)). Este transitorio continuará hasta alcanzar el estado estacionario, en el que el incremento del espesor de la película pasiva absorbe el salto de potencial y la caída de potencial película/electrolito disminuye hasta su valor en el estado estacionario previo (figura 1.11 (d)).



**Figura 1.11.** Crecimiento de la película pasiva a partir de una polarización potenciostática anódica, basado en [45].

Para un salto potenciostático catódico, a partir de un potencial pasivo en estado estacionario, la película pasiva sufre exactamente el proceso inverso al salto anódico. La película pasiva sufre una disminución en su espesor hasta alcanzar un estado estacionario en el que se restituye la caída de potencial película/electrolito y la corriente de corrosión vuelve a ser la misma que en el estado estacionario anterior definida por la misma velocidad de disolución.

Si bien este modelo explica muchas características observables del comportamiento pasivo del Fe en medio ácido, descuida algunos aspectos. Uno de ellos es que el proceso de oxidación del metal y transferencia a la película pasiva como catión, sumado a la sola formación de la película pasiva en la interfaz con el electrolito, generaría vacancias metálicas constantemente en la superficie de este (en contacto con la película). Solamente Kirchheim [56] menciona este aspecto proponiendo que las vacancias deben difundir hacia el interior de la estructura cristalina del metal, para ser absorbidas en defectos como dislocaciones. Si estas se acumulan en la superficie metal/óxido la película perdería

adherencia. También, se asume que la migración del  $O^{2-}$  en la película pasiva es despreciable respecto a la del  $Fe^{3+}$ , lo que implica el crecimiento de la película en la interfaz con el electrolito.

Es importante observar que aún en medios ácidos bien definidos, todavía no se ha llegado a una comprensión total del fenómeno de pasividad. Además, se ha demostrado que existe una influencia de los aniones en las corrientes estacionarias [54,55]. De este modo, resulta más compleja la comprensión total del fenómeno en medios con mayor cantidad de componentes y concentraciones variables en el tiempo, como ser el acero embebido en hormigón; sumado a que la literatura sobre el acero en medios alcalinos es escasa.

## 1.4 Medición electroquímica de la velocidad de corrosión

Existen diversas técnicas para la determinación de la velocidad de corrosión, las que son elegidas en base al sistema de estudio o del instrumental disponible si se trata de mediciones de laboratorio; o de practicidad y no destructividad del sistema a medir, si se trata de un material en servicio.

Las técnicas electroquímicas de medición de la velocidad de corrosión se basan en:

- Polarizar el metal en estudio, ya sea controlando el potencial (entrada) y midiendo la corriente resultante (salida) o viceversa.
- La adopción de un modelo representativo de la fisicoquímica asociada al proceso de corrosión del sistema en estudio o a monitorear.
- En base al modelo y la interpretación de los resultados experimentales (representación de corriente vs. potencial o viceversa), se calcula la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) en unidades de  $[A.cm^{-2}]$ , o la resistencia de transferencia de carga ( $R_t$ ) mediante la cual se obtiene la  $i_{corr}$ . Estos parámetros se calculan de manera gráfica o a partir del ajuste a los datos experimentales mediante la resolución matemática o numérica del modelo.

### 1.4.1 Modelado del sistema

El modelado del proceso electroquímico de corrosión se basa principalmente en la interpretación sobre cómo se configuran los procesos que ocurren espacialmente en la zona interfacial entre la superficie metálica y el electrolito, siendo parte de esto la definición del mecanismo que controlan las reacciones de oxidación y reducción.

#### 1.4.1.1 El electrolito

En la mayoría de los sistemas electroquímicos el electrolito posee un comportamiento resistivo puro cuya resistividad es muy baja, por lo que suele desprejarse su resistencia eléctrica o caída óhmica. En cambio, en el hormigón armado, entre el electrodo de referencia y el refuerzo, puede haber una distancia de centímetros, espacio que es ocupado por hormigón, cuya resistividad eléctrica depende principalmente del grado de saturación del material con la solución de poro. Aun cuando el hormigón se encuentre totalmente saturado de líquido, la presencia de la estructura sólida de la pasta de cemento hidratada tiene efecto en su resistividad, la cual se incrementa a medida que el grado de saturación se reduce (ver sección 1.5). Al mismo tiempo, este material posee cierto comportamiento capacitivo si se lo polariza a frecuencias altas, en general mayores a 1 kHz, que hay que controlar cuando se mide su resistencia eléctrica. Dado que las mediciones de  $i_{corr}$  se realizan con barridos a velocidades equivalentes menores al del comportamiento capacitivo del hormigón, en el modelado del sistema se representa al electrolito como una resistencia eléctrica ( $R_e$ ). La ley de Ohm ( $I(t)=E(t)/R_e$ ) brinda la relación entre la caída de potencial a través del elemento resistivo y la corriente que pasa a través del mismo.

### 1.4.1.2 La doble capa eléctrica y el proceso no faradaico

Entre el metal/electrolito existe una doble capa eléctrica (ver sección 1.1.1.2), la que establece un proceso de separación de cargas de diferente signo que se denomina como **no faradaico**. Al flujo de carga involucrada en este proceso se lo denomina como **corriente no faradaica** ( $I_{NF}$ ), medida en [A] o **densidad de corriente no faradaica**  $i_{NF}$  en [A.cm<sup>2</sup>], y se lo representa con un condensador de cargas. Este condensador puede ser **ideal, en cuyo caso se modela como un capacitor (C)** [59], mientras que si **no es ideal**, el comportamiento observado **coincide con el de un elemento de fase constante (CPE)** [38].

### 1.4.1.3 El proceso faradaico

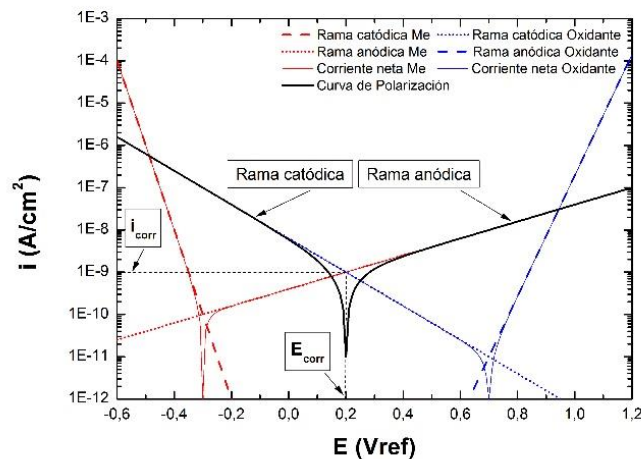
El proceso faradaico es aquel que involucra la reacción anódica de oxidación del metal, la que está compensada con las reacciones catódicas de las especies oxidantes en el electrolito. El conocimiento de la relación entre potencial y corriente permitirá interpretar cómo estimar la velocidad de corrosión a partir de diferentes técnicas experimentales.

En la figura 1.12 se muestra una curva semilogarítmica de polarización de un metal en corrosión, en el que las ramas catódicas y anódicas del metal y de su agente oxidante están **controladas por transferencia de carga** y a su vez **no existen reacciones secundarias catódicas, ni anódicas**. Además, en este sistema, **los potenciales reversibles de cada especie están lo suficientemente lejos del corrosión ( $E_{corr}$ ) como para que a dicho potencial las componentes de corriente de la rama catódica del metal y de la anódica del oxidante sean despreciables**. En estas condiciones **la corriente faradaica**, puede expresarse mediante la ecuación de Butler-Volmer (1.41) para cada especie como

$$i_F = \frac{i_{tot}}{Me} + \frac{i_{tot}}{Oxid} = i_{0/Me} 10^{\frac{E-E_{0/Me}}{\beta_{a/Me}}} - i_{0/Oxid} 10^{-\frac{E-E_{0/Oxid}}{\beta_{c/Oxid}}}$$

La  $i_F$  tiene unidades de [A.cm<sup>-2</sup>] si están expresadas en las mismas unidades  $i_{0/Me}$  e  $i_{0/Oxid}$ .

La  $i_F$  es una fracción de la corriente total, es de carácter iónico, atraviesa la doble capa eléctrica y fluye hacia el seno de la solución y no se almacena en la doble capa eléctrica.



**Figura 1.12.** Ejemplo de curva de polarización, representada se manera semilogarítmica en corriente (diagrama de Evans semilogarítmico).

Esta última puede expresarse en términos del potencial de corrosión y la corriente de corrosión, de la siguiente manera:

$$i_F = i_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{E-E_{corr}}{\beta_{a/Me}}} - 10^{-\frac{E-E_{corr}}{\beta_{c/Oxid.}}} \right) = i_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{E_F}{\beta_{a/Me}}} - 10^{-\frac{E_F}{\beta_{c/Oxid.}}} \right) \quad (1.59)$$

Siendo  $E_F$  se denomina como potencial faradaico y mide la caída de potencial metal/electrolito respecto  $E_{corr}$  para un metal en corrosión activa cuyas recciones anódica (del metal) y catódica del oxidante son simples, el cual vale directamente  $E - E_{corr}$  si la caída óhmica del electrolito es despreciable. En esta condición, la caída de potencial metal/electrolito se presenta a través de la doble capa eléctrica y, paralelamente, es la fuerza impulsora del proceso faradaico (oxidación y disolución del metal y resucción del oxidante).

En el caso de un **metal pasivado**, la caída de potencial metal/electrolito será la suma de tres procesos en serie (figura 1.11): (1) la oxidación del metal para formar óxido, cuya caída de potencial se encuentra entre el metal y la película pasiva; (2) el proceso de migración de cationes metálicos a través de la película, dado por la caída de potencial en esta, la que contiene una distribución de cargas establecida por los perfiles de concentración de  $Me^{n+}$  y  $Oxid^{m-}$ ; (3) los procesos de disolución del catión metálico de la película pasiva en el electrolito y de disolución formación de esta capa en el electrolito, controlado por la caída de potencial película pasiva/electrolito. De las tres caídas mencionadas, la principal es la asociada a la caída de potencial en la película pasiva, siendo las otras dos despreciables respecto a esta [45]; mientras que, por tratarse de procesos en serie, la corriente es la misma en los tres. La relación entre la corriente y el potencial del proceso de migración está dada por la ecuación (1.56), la que es una expresión exponencial con coeficiente positivo en su exponente, como lo es la expresión correspondiente a la reacción anódica en la expresión de Butler-Volmer (1.59). Al mismo tiempo, ocurre la reacción catódica de la especie oxidante, en principio controlada por la caída metal/electrolito [45]. Finalmente, se destaca que para un metal pasivo no es directa la asociación del potencial faradaico a cualquiera de las caídas de potencial mencionadas en el espacio entre el metal y el electrolito.

Si se parte de un sistema como los descritos en el párrafo anterior y se aplica una polarización pequeña, puede realizarse una aproximación de primer orden en torno a  $E_{corr}$

$$i_F \approx i_{corr} \cdot \left[ 1 - 1 + \left( \frac{2,303}{\beta_{\frac{a}{Me}}} + \frac{2,303}{\beta_{\frac{a}{Oxid}}} \right) \cdot (E - E_{corr}) \right] = 2,303 \cdot i_{corr} \cdot \frac{\beta_{a/Me} + \beta_{c/Oxid}}{\beta_{a/Me} \cdot \beta_{c/Oxid}} \cdot E_F$$

Definiendo:

$$R_t = \frac{\beta_{a/Me} \cdot \beta_{c/Oxid}}{i_{corr} \cdot 2,303 \cdot (\beta_{a/Me} + \beta_{c/Oxid})} \quad (1.60)$$

Se tiene que:

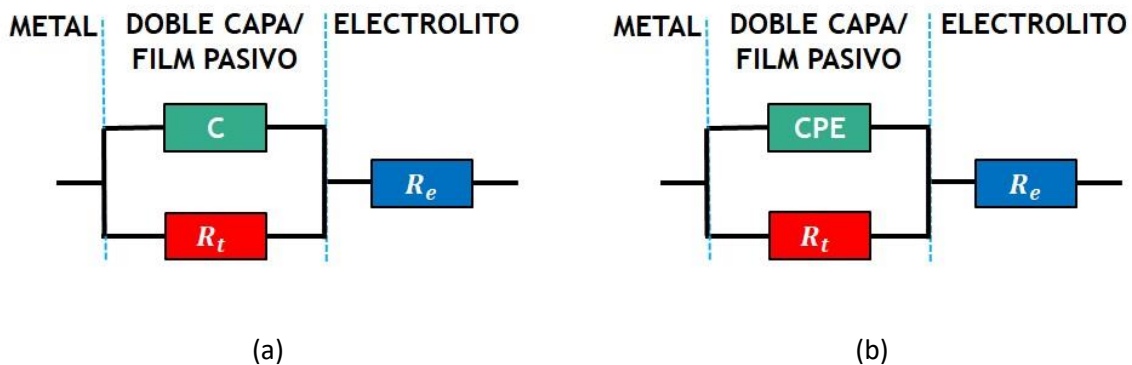
$$i_F \approx \frac{E_F}{R_t} \quad (1.61)$$

Donde  $R_t$  se denomina como resistencia de transferencia de carga y tiene unidades de  $[\Omega \cdot \text{cm}^2]$ , es un parámetro que depende de las pendientes de Tafel anódica del metal y catódica de la especie oxidante y de la densidad de corriente de corrosión.

**Por lo tanto, si las polarizaciones son pequeñas, el elemento de circuito por dicha rama se puede aproximar con una resistencia ( $R_t$ ).**

#### 1.4.1.4 El circuito de Randles

Cuando se realizan mediciones electroquímicas de velocidad de corrosión el punto de partida es el  $E_{corr}$ . Si este potencial permanece inalterable en el tiempo (desde el punto de vista experimental), el sistema se considera en estado estacionario. El acero pasivo en hormigón suele representarse electroquímicamente mediante el circuito de Randles [60–63] en el que la corriente total que circula por el sistema atraviesa el electrolito experimentando una **caída óhmica**. Esta caída está se encuentra serie con los procesos entre el metal y el electrolito (i.e. metal/película pasiva /electrolito), donde la corriente se divide en dos ramas, una le corresponde a la rama o corriente no-faradaica y la otra es la faradaica. Para polarizaciones pequeñas la rama faradaica se modela con la resistencia eléctrica  $R_t$  y la no faradaica con un condensador ideal o con un elemento de fase constante, como se muestra en la figura 1.13 (a) y (b) respectivamente. Para **polarizaciones mayores** la rama faradaica puede modelarse mediante la ecuación de Butler-Volmer, sin embargo, **no existen modelos para la rama no faradaica**.



**Figura 1.13.** Circuito de Randles. (a) Con un condensador ideal en la rama no faradaica. (b) Con un elemento de fase constante en la rama no faradaica.

## 1.4.2 Estado estacionario y transitorio

El estado o régimen **estacionario** es la evolución temporal de un sistema aplicada una perturbación o entrada externa, ante la cual, si es constante, el sistema permanece invariable en el tiempo, es decir sus variables físicas o fisicoquímicas en diferentes puntos de este pueden ser diferentes, pero son independientes del tiempo (i.e., su derivada con respecto al tiempo es cero). Si esta perturbación es variable, su tasa de variación es lo suficientemente suave para el sistema como para reaccionar de modo tal que, si la perturbación vuelve al valor que había tomado, las variables del sistema también vuelven a sus valores correspondientes. Cabe destacar que, ante perturbaciones externas constantes de diferente naturaleza, i.e., corriente, potencial, temperatura, concentración o presión parcial de algún componente electroactivo, etc., un mismo sistema alcanza su evolución en régimen estacionario en periodos diferentes para cada tipo de perturbación, que, a su vez, son característicos de cada sistema y se denominan **constantes de tiempo**. Análogamente, si la entrada es variable, por debajo de cierta tasa de variación esta puede ciclarse a o periodizarse de modo que las variables del sistema también evolucionan de modo cíclico o periódico sin presentar histéresis. A su vez, ante perturbaciones de diferente naturaleza, las tasas de variación de estas pueden ser diferentes y características para cada sistema en particular.

De lo contrario, un estado **transitorio**, se da durante todo el periodo durante la aplicación cualquier entrada constante (de cualquier naturaleza), en el que en todo instante y punto del sistema sus variables varían temporalmente. De manera análoga, si se aplican entradas variables con una tasa de variación por encima de un valor y se ciclan o periodizan, las variables del sistema presentarán histéresis.

Una propiedad adicional que debe cumplir un sistema que alcanza un estado estacionario ante una entrada constante, es que debe ser un sistema **estable** (Apéndice A, sección 6.1.12).

En los elementos de circuito con leyes que relacionan la corriente con el potencial de manera directa (i.e., sin derivadas) sean lineales o no, como la ecuación de la ley de Ohm para un resistor o la ecuación de Butler-Volmer respectivamente, siempre presentan estados estacionarios ante cualquier entrada acotada, sea de corriente o potencial. En cambio, los elementos cuya relación entre corriente y potencial presentan una o más derivadas temporales ya sea de la entrada, la salida o ambas, i.e., capacitor, CPE, inductor, presentan naturalmente evoluciones transitorias (Apéndice B, secciones 6.2.3.2 a 6.2.4.2).

En un sistema como el circuito de Randles (figura 1.13), debido al condensador de cargas asociado a la doble capa eléctrica (o proceso no faradaico), existirán estados transitorios o estacionarios, de acuerdo con el tiempo de aplicación de un potencial o corriente constante, o de la velocidad de variación de una entrada de potencial o corriente.

### 1.4.3 Técnicas de medición de la velocidad de corrosión

Las técnicas de medición de corriente de corrosión se basan en aplicar al metal un potencial dado y medir corriente o viceversa. Existe una técnica que se basa en el análisis del sistema corrosivo en el dominio de la frecuencia, denominada espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). El resto de las técnicas operan en el dominio del tiempo, como lo son, la técnica de extrapolación de las rectas de Tafel, pulso galvanostático, método de la resistencia de polarización lineal y pulso potencioestático. Estas técnicas suelen denominarse de estado estacionario, ya que se requiere polarizar hasta que el sistema evolucione de manera estacionaria, para poder eliminar la corriente no faradaica y obtener de manera simple la  $i_{corr}$  (o la  $R_t$ ). A continuación se desarrollarán los aspectos teóricos de las técnicas empleadas en el presente trabajo.

#### 1.4.3.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica consiste en aplicar una pequeña perturbación sinusoidal, de frecuencia conocida, a una variable controlada de un sistema inicialmente en estado estacionario, y relacionarla con el efecto que produce sobre otra variable del sistema. La impedancia se obtiene del cociente entre la transformada potencial y la corriente, ambos expresados de manera compleja, a una dada frecuencia de la perturbación sinusoidal. Para un sistema lineal e invariante en el tiempo (LTI) del tipo eléctrico, vale que, además, la impedancia resulta del cociente entre las transformadas de Fourier del potencial y la corriente (Apéndice A, secciones 6.1.13 a 6.1.16). El proceso se repite para un amplio espectro de frecuencias para obtener la función impedancia, que depende solo de la frecuencia. La inversa de esta última función es la función admitancia, que también será un número complejo. La admitancia es la función transferencia de este tipo de sistemas cuando la entrada es potencial y salida es corriente; mientras que la impedancia lo es para el mismo sistema cuando la entrada es la corriente y la salida es el potencial. La representación del negativo de las partes imaginaria vs. real de la impedancia se denomina diagrama de Nyquist.

Como se desarrolló en las secciones 1.4.1.3 y 1.4.1.4, para pequeñas perturbaciones, se puede realizar una aproximación de primer orden (lineal) en la ecuación de Butler-Volmer y el proceso faradaico puede pensarse como una resistencia eléctrica, con lo cual la interfaz metal/electrolito puede representarse electroquímicamente como un circuito de Randles (figura 1.13), el cual es un sistema es LTI. Siendo las impedancias del capacitor y el CPE las siguientes

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \text{ y } Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(i\omega)^\alpha}$$

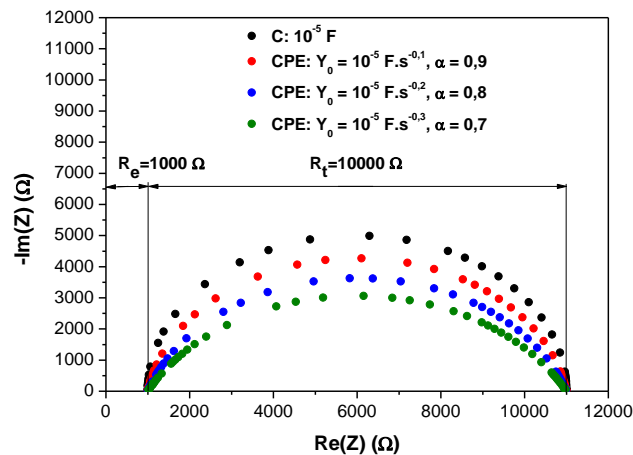
La impedancia del circuito de Randles con un capacitor como elemento no faradaico es

$$Z_1(\omega) = R_e + \frac{R_t}{i\omega C R_t + 1} \quad (1.62)$$

Y la impedancia para este circuito con un CPE es

$$Z_2(\omega) = R_e + \frac{R_t}{(i\omega)^\alpha Y_0 R_t + 1} \quad (1.63)$$

La figura 1.14 muestra un diagrama de Nyquist de un circuito de Randles, para valores arbitrarios de  $R_e$  y  $R_t$ , y considerando como condensador un capacitor y tres diferentes CPEs, estos últimos con valores de  $Y_0$  idénticos al valor numérico de la capacitancia del condensador ideal C y para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ .



**Figura 1.14.** Diagrama de Nyquist para un circuito de Randles, con un capacitor y tres diferentes CPEs.

Analizando las expresiones de la impedancia del circuito (1.62) y (1.63), puede apreciarse que, a altas frecuencias, para el hormigón típicamente 10 kHz, la impedancia total del sistema es equivalente a la resistencia el electrolito. A su vez, a frecuencias bajas, la impedancia total vuelve a tener comportamiento resistivo puro, valiendo  $R_e + R_t$ . Por lo que, midiendo las impedancias a frecuencias altas y bajas, pueden medirse los valores de  $R_e$  y  $R_t$ . Cabe destacar que puede existir una limitación cuando las frecuencias requeridas para medir la suma de estas resistencias son demasiado bajas debido a que el periodo de los ciclos de la señal alterna aplicada es demasiado largo; este es el caso del refuerzo del hormigón cuando se encuentra pasivo. Como se verá en la sección 1.4.4, empleando la relación de Stern-Geary (1.69), se calcula la densidad de corriente de corrosión a partir de  $R_t$ .

Se concluye que tanto con la presencia de un capacitor como la de un CPE, existen frecuencias lo suficientemente bajas como para que el sistema evolucione en estado estacionario de modo que el efecto de la corriente por la rama no faradaica sea nulo, lo que implica que la componente imaginaria de la impedancia total es nula. La frecuencia a partir de la cual hay evolución estacionaria depende de los valores que tomen  $R_t$ , así como también la capacitancia, en caso de ser un capacitor, o los parámetros del CPE. Por consiguiente, en cualquiera de los dos casos, si se aplicara un barrido lineal o lineal cíclico, existe una velocidad de barrido por debajo de la cual se puede suponer, dentro del error, que el sistema evoluciona en régimen estacionario. Lo mismo ocurre con pulsos galvanostáticos y potencioestáticos: existe un tiempo característico de polarización, luego del cual se puede suponer que el sistema alcanza el estado estacionario.

### 1.4.3.2 Extrapolación de las rectas de Tafel

Si se tiene un metal en un medio corrosivo al cual se lo polariza, cumpliéndose las siguientes condiciones:

1. Las reacciones catódicas y anódicas del metal y de su agente oxidante están controladas por transferencia de carga.

2. Los potenciales reversibles de cada especie están lo suficientemente lejos del potencial  $E_{corr}$ , como para que al ejecutar polarizaciones de alrededor de  $\pm 200$  mV respecto de este, las componentes de corriente de la rama catódica del metal y de la anódica del oxidante sean despreciables.
3. No existen reacciones electroquímicas secundarias ni del metal ni de la especie oxidante en los rangos de potencial del ítem 2.
4. No existen fenómenos de corrosión localizada.
5. Se polariza linealmente al sistema en el rango mencionado en el ítem 2, con una velocidad de barrido lo suficientemente lenta como para que el sistema evolucione en régimen estacionario.

Según lo expuesto en la sección 1.4.1.3, el término de la corriente catódica (reducción del catión metálico) en la ecuación (1.59) puede despreciarse para polarizaciones anódicas respecto a  $E_{corr}$  lo suficientemente altas, típicamente a partir de 100 mV, por ser ordenes de magnitud menor frente al de la corriente anódica (de oxidación del metal). Bajo esta hipótesis la densidad de corriente puede aproximarse como

$$i_F = i_{corr} \cdot 10^{\frac{E_F}{\beta_{a/Me}}} \quad (1.64)$$

Por lo tanto en un diagrama de Evans semilogarítmico (base decimal) la curva adopta la forma de recta de Tafel del tipo de la ecuación (1.44), en el rango de potenciales mencionado [33,64]. Por lo que extrapolando dicha recta hasta el cruce con la vertical al potencial  $E_{corr}$ , se obtiene el valor de la corriente anódica a este potencial, la que es igual a  $i_{corr}$ . A su vez, esta corriente es igual en valor absoluto de la corriente catódica a  $E_{corr}$  y de signo opuesto, pues a este potencial, bajo las hipótesis planteadas, la corriente neta debe ser nula. La pendiente de esta recta es la de Tafel anódica del metal ( $\beta_{a/Me}$ ). Las unidades de  $\beta_{a/Me}$  son de  $[V.dec^{-1}]$ . El mismo razonamiento puede realizarse en sentido catódico, para polarizaciones en un intervalo de análogo (i.e. negativo respecto a  $E_{corr}$ ) la corriente será igual a

$$i_F = i_{corr} \cdot 10^{-\frac{E_F}{\beta_{c/Oxid.}}} \quad (1.65)$$

En el cruce de esta recta con la vertical a  $E_{corr}$ , se obtiene el valor de la corriente catódica a este potencial, la que es igual a la anódica y a  $i_{corr}$ . Al mismo tiempo, la pendiente de dicha recta será  $\beta_{c/Oxid.}$ .

Durante un barrido de potenciales siempre se registra la corriente total  $I_T$  en unidades de [A]. Si la **caída óhmica es despreciable** y el barrido se realiza en **estado estacionario** la corriente faradaica  $I_F$ , en unidades de [A], es la misma que se registra experimentalmente (i.e. decir  $I_T$ ). Esto se debe a que en **régimen estacionario** la corriente no faradaica es nula y la corriente total es la misma que circula por la rama faradaica.

Por último, se menciona que cuando se polariza externamente el metal en el medio corrosivo, el potencial total aplicado ( $E_T$ ) se compone de una caída óhmica en serie con la caída faradaica. En caso de ser despreciable la resistividad del electrolito, la polarización total será experimentalmente igual a la caída faradaica. En cambio, si la resistividad del electrolito no puede ser despreciada, puede medirse separadamente su resistencia y descontar punto a punto la caída óhmica al potencial total, para obtener el potencial faradaico como

$$E_F = E_T - I_T \cdot R_e \quad (1.66)$$

## 1.4.4 Métodos de polarizaciones pequeñas. Medición de la resistencia de transferencia de carga

Existen tres métodos principales de medición de la resistencia de transferencia de carga, la que constituye el elemento de circuito que representa el proceso faradaico por aproximación lineal (o de primer orden) a la ecuación de Butler-Volmer, según se expuso en 1.4.1.3, que es aplicable cuando la polarización metal/electrolito es pequeña, típicamente menor a 30 mV. Estas técnicas se denominan según el tipo de polarización aplicada y, en orden de aplicación en la actualidad para monitoreo y estudio de la corrosión del refuerzo de hormigón son: pulso galvanostático, de polarización lineal, de pulso potencioestático.

### 1.4.4.1 Método de polarización lineal

Bajo las hipótesis planteadas en 1.4.3.2, se puede apreciar del desarrollo que lleva a la definición de  $R_t$  (ecuación (1.60), sección 1.4.3), que se verifica la siguiente relación:

$$R_t = \frac{1}{\frac{\partial i}{\partial E}(E=E_{corr})} \quad (1.67)$$

Tomando ventaja de esta propiedad, se aplica, en estado estacionario, un barrido de potencial lineal en el tiempo. De la pendiente de la curva  $i$  vs.  $E$ , evaluada al potencial  $E = E_{corr}$ , se puede obtener  $R_t$ . A su vez, de la ecuación (1.60), se puede despejar la densidad de corriente de corrosión:

$$i_{corr} = \frac{\beta_{a/Me} \cdot \beta_{c/Oxid.}}{R_t \cdot 2,303 \cdot (\beta_{a/Me} + \beta_{c/Oxid.})} = \frac{B}{R_t}$$

Definiendo:

$$B = \frac{\beta_{a/Me} \cdot \beta_{c/Oxid.}}{2,303 \cdot (\beta_{a/Me} + \beta_{c/Oxid.})} \quad (1.68)$$

Resulta:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_t} \quad (1.69)$$

La relación (1.69) es la ecuación de Stern-Geary [65] y  $B$  (1.68) es una constante que depende de las pendientes de Tafel  $\beta_{a/Me}$  y  $\beta_{c/Oxid.}$ . Cabe destacar que, por un lado, la pendiente  $\beta_{a/Me}$  depende del metal en estudio, así como también la composición del medio corrosivo. Mientras que,  $\beta_{c/Oxid.}$  depende de la especie oxidante del medio, del metal donde reacciona (en sus zonas catódicas) y de la composición del medio. Ambas pendientes de Tafel dependen de la temperatura, del número de electrones intercambiados en sus hemirreacciones y del factor de simetría (ver sección 1.3.3.2, pág. 27). Existe en la literatura tablas de valores de  $B$  para diferentes metales en diferentes medios corrosivos a temperatura ambiente [64].

La técnicas de medición de la densidad de corriente de corrosión que se basan en la aplicación de polarizaciones pequeñas, se basan en el circuito de Randles, cuya rama faradaica se compone de la  $R_t$ .

#### 1.4.4.2 Método de pulso galvanostático

La técnica de pulso galvanostático consiste en la aplicación de un pulso de corriente constante entre el electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo (CE) durante un tiempo determinado, registrando el valor del potencial al que se polariza el WE respecto a un electrodo de referencia (RE). Bajo las hipótesis planteadas en 1.4.3.2, aplicada una entrada galvanostática, la resolución matemática del circuito de Randles de la figura 1.13 (a) en el dominio del tiempo, considerando la **rama no faradaica compuesta por un capacitor**, da la respuesta del sistema, es decir, la evolución temporal del potencial del electrodo metálico, siendo esta [66]:

$$E_T(t) = I_T \cdot R_e + I_T \cdot R_t \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{C \cdot R_t}}\right) \quad (1.70)$$

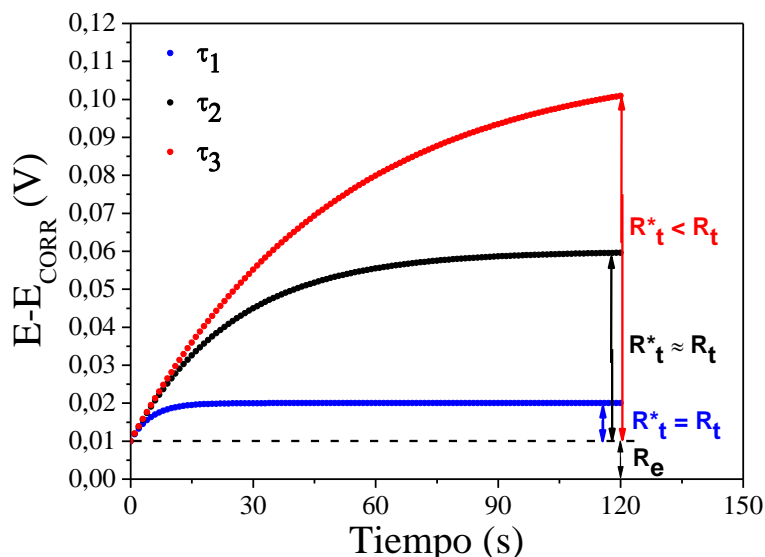
En esta ecuación,  $I_T$  es el valor de la corriente aplicada (además de ser la corriente total),  $R_e$  es la resistencia eléctrica del hormigón entre el WE y el RE,  $R_t$  es la resistencia de transferencia de carga y  $C$  es la capacitancia por unidad de área de la doble capa eléctrica. Como puede apreciarse en la ecuación (1.70), en el instante inicial de tiempo, el potencial realiza un salto igual al de la caída óhmica ( $I_T \cdot R_e$ ) y a tiempo infinito toma el valor de  $I_T \cdot R_e + I_T \cdot R_t$ , por lo que del potencial obtenido a tiempos largos y del potencial al instante inicial y el área de la probeta puede calcularse  $R_t$ , con la que se calculará la  $i_{corr}$  mediante la ecuación de Stern-Geary (1.69).

Los valores de corriente aplicados deben ser lo suficientemente bajos y durante un tiempo lo suficientemente corto como para asegurarse que el potencial faradaico no supere los 30 mV, de modo de permanecer en el rango donde es válida la aproximación de bajas polarizaciones y la rama faradaica pueda representarse mediante  $R_t$ . Existe un tiempo característico, tal que el sistema alcanza el estado estacionario en términos experimentales, pues el estado estacionario en el sentido estricto se alcanzaría a tiempo infinito. Al cabo de un periodo de cuatro y cinco veces la constante de tiempo el potencial alcanza más del 99% del valor a tiempo infinito, siendo esta igual a

$$\tau_g = C \cdot R_t \quad (1.71)$$

Las curvas de la figura 1.15 ejemplifican la respuesta de potencial frente a la aplicación de un pulso galvanostático, ecuación (1.70), de 120 s de duración, de un mismo metal en tres medios corrosivos diferentes, de resistividad similar y cuyos comportamientos se pueden modelar mediante circuitos de Randles (valores arbitrarios de  $R_e$ ,  $R_t$  y  $C$ ).

Puede apreciarse que, para valores de la resistencia de transferencia de carga muy altos, ejemplo de la curva roja, el estado estacionario se alcanza a potenciales tan altos que dejaría de ser válida la aproximación lineal y, por consiguiente, tampoco será válida la ecuación de Stern-Geary. Esta es una limitación que posee la técnica.



**Figura 1.15.** Ejemplos de la evolución temporal del potencial durante la aplicación de un pulso galvanostático a un electrodo metálico inmerso en diferentes medios corrosivos de resistividad similar, cuyos comportamientos se modelan por un circuito de Randles.

Por otra parte, se aprecia que para el caso de una resistencia de transferencia de carga muy alta (curva roja, figura 1.15), la resistencia de transferencia de carga calculada de manera directa  $R^*_t$ , esto es, a partir de la caída del potencial faradaico al instante final del pulso galvanostático, será menor a la real que se obtendría tomando la caída de potencial faradaico en el estacionario ( $R_t$ ). Por consiguiente, mediante este cálculo directo se calculará una densidad de corriente de corrosión aparente que será mayor que la real.

Respecto a la rama no faradaica, si esta se comportase como un CPE, no existe solución analítica al circuito, por lo que habría que recurrir a un método numérico de resolución en el dominio del tiempo. Sin embargo, para un CPE la curva se distorsionaría respecto de la correspondiente a (1.70), pero igualmente sería creciente y asintótica, es decir que el sistema evoluciona hacia un potencial estacionario, comportamiento que se argumenta en lo discutido en la sección 1.4.3.1.

### 1.4.4.3 Método de pulso potenciostático

Aplicando una señal de potencial constante al circuito equivalente de la figura 1.13 (a), se obtiene la siguiente respuesta en corriente [61,63,67]

$$I(t) = \frac{\Delta E}{R_e + R_t} + \frac{\Delta E \cdot R_t}{R_e(R_e + R_t)} e^{-\frac{R_e + R_t}{R_e \cdot C \cdot R_t} t}$$

Para el instante inicial de tiempo ( $t \rightarrow 0$ ) se obtiene que

$$I(t \approx 0) = \frac{\Delta E}{R_e}$$

Para tiempos largos ( $t \rightarrow +\infty$ )

$$I(t \approx \infty) = \frac{\Delta E}{R_e + R_t}$$

Por lo que midiendo la evolución de la corriente por un tiempo lo suficientemente largo como para no tener error apreciable en el valor de la corriente estacionaria, con el valor de esta al instante inicial ( $I(t \approx 0)$ ) y a tiempo largo ( $I(t \approx \infty)$ ), y a partir del escalón de potencial aplicado, se pueden obtener los valores de  $R_e$  y  $R_t$ . Como puede observarse la constante de tiempo es

$$\tau_p = \frac{R_e \cdot C \cdot R_t}{R_e + R_t} = \frac{R_e}{R_e + R_t} \cdot \tau_g$$

Es decir que, la constante de tiempo para alcanzar el estado estacionario para un pulso potencioestático guarda una proporción con la del galvanostático con los parámetros de  $R_e$  y  $R_t$ . Para sistemas pasivos,  $R_t$  suele ser superior a  $R_e$  en dos, tres o más órdenes de magnitud, por lo que, en estos casos,  $\tau_p$  será menor a  $\tau_g$  en esos órdenes. Esto es una ventaja respecto a las anteriores técnicas debido al menor tiempo para alcanzar el estado estacionario, y consecuentemente mayor precisión en el valor de  $R_t$ , en casos en los que la técnica de polarización lineal y de pulso galvanostático demoren mayor tiempo (órdenes de magnitud), o bien, se alcanzaran muy altas polarizaciones para esta última (fuera del rango lineal) [61,63,67].

## 1.5 Corrosión del refuerzo de hormigón

### 1.5.1 Aspectos generales de la corrosión del refuerzo

La implementación de barras de acero en la mezcla del hormigón para formar el hormigón armado se inició en la segunda mitad del siglo XIX. Al principio, este material compuesto se empleó en proyectos modestos, pero creció rápidamente el número de sus aplicaciones, así como su importancia, cuando se fueron descubriendo y apreciando sus cualidades. El costo relativamente bajo del acero y del hormigón, unido a las excelentes propiedades mecánicas y a la corrosión de los productos resultantes de la combinación de ambos, el hormigón armado, los pretensados y postensados, es la causa de la rápida difusión de estos en la industria de la construcción y de su utilización creciente [68].

En principio el hormigón le brinda al refuerzo de acero una protección mecánica, como barrera que lo separa del medio ambiente. Por otra parte, a edades tempranas, el refuerzo embebido en hormigón se encuentra en contacto con un medio altamente alcalino. Inicialmente, la solución de poros de la pasta de cemento hidratado contiene hidróxidos y sulfatos de calcio, sodio y potasio. Pero los iones sulfato precipitan rápidamente para formar el sulfoaluminato de calcio hidratado, muy poco soluble. Luego, el líquido se concentra progresivamente en los hidróxidos de sodio y potasio y, al elevarse el pH, decrece la concentración de iones calcio, de acuerdo con su producto de solubilidad [68]. Finalmente el pH resulta regulado por el hidróxido de calcio en un valor levemente superior a 12,5

La literatura suele explicar el comportamiento termodinámico del acero en el hormigón, sobre todo el estado pasivo, a partir de los diagramas de Pourbaix [35,69]. Se dispone de estos diagramas para el hierro (Fe) en medio acuoso, considerando solo la formación de óxidos, como se muestra en la figura 1.16 (a), y solo la formación de hidróxidos, como se muestra en la figura 1.16 (b) [32]. A estos diagramas se le han incluido las rectas correspondientes a la ventana del agua para un sistema expuesto a la atmósfera, es decir a la presión relativa del oxígeno en el aire atmosférico ( $\sim 0,2$  atm) para la recta superior, y la del hidrógeno ( $\sim 6 \cdot 10^{-7}$  atm) para la inferior. En los diagramas de la figura 1.16 se marca entre líneas azules el intervalo de pH de la solución de poro de un hormigón que no ha sufrido cambios en su alcalinidad debido al medio al que estuviera expuesto. Según los diagramas de Pourbaix y las condiciones de alcalinidad mencionadas ( $\text{pH} > 12,5$ ), se promueve la formación de una película pasiva en el refuerzo, lo cual es la principal justificación de la extensa vida en servicio observada para el hormigón armado, cuando este se encuentra sano y no ha sufrido una elevada penetración de especies agresivas [68,70,71]. Mientras esta capa pasiva no se rompa o disuelva, se asegura que la estructura de hormigón armado no sufrirá daño severo desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo. Sin embargo, esto no significa que no haya corrosión electroquímica del acero de refuerzo, sino que esta ocurre en estado pasivo y por lo tanto con velocidades muy bajas, en la que además de intervenir la cinética de oxidación del hierro (Fe), también participan las de formación, disolución y transporte iónico de la película pasiva [45,46]. En estos diagramas (figura 1.16) se han marcado con líneas verdes las zonas de potencial que predicen el comportamiento a la corrosión del acero en términos de pasividad o actividad [72], según se detallará en la sección 1.5.4. La escala de potenciales a la derecha de cada diagrama corresponde al electrodo de sulfato de cobre saturado, de referencia en la literatura de la corrosión del refuerzo de hormigón.

Estos diagramas no tienen en cuenta diferentes composiciones químicas del electrolito a un dado pH, de modo de poder realizar predicciones teniendo en cuenta la correspondiente a un hormigón



## Introducción

- El refuerzo reduce su sección por formación de óxidos, cuyo volumen es de 2 a 6 veces superior al del acero metálico original [74,75].
- La formación de productos de corrosión expansivos ejerce tensiones de tracción sobre el hormigón, lo que puede llevar a la fisuración o delaminación del material.
- La adherencia armadura hormigón disminuye o desaparece.
- Las fisuras generadas facilitan el mayor ingreso de especies agresivas, humedad y oxígeno, lo que acelera el proceso corrosivo y consecuentemente la reducción de sección del refuerzo.
- Si la reducción de sección del refuerzo es suficiente como para no resistir las tensiones de servicio, se produce su ruptura, pudiendo llevar a la falla catastrófica de la estructura.

La hemirreacción anódica de corrosión del acero de refuerzo considerada en la literatura, tanto en estado activo como pasivo, es la oxidación del hierro metálico a su especie oxidada divalente de acuerdo con la siguiente hemirreacción



La reacción (1.72) es la que se emplea para calcular la velocidad de corrosión en ambos estados (activo o pasivo), si bien también puede existir el pasaje a  $Fe^{+3}$ , ya que también en este estado de oxidación el hierro se halla presente en solución y en los productos de la corrosión en estado activo.

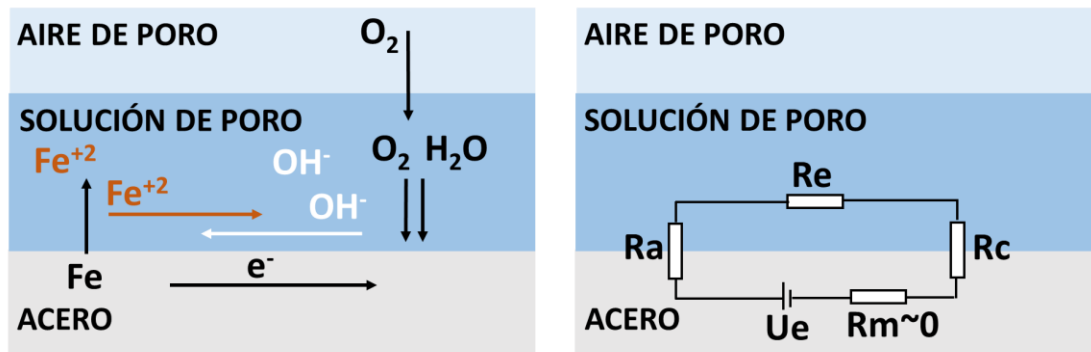
Simultáneamente, la hemirreacción catódica principal asociada a corrosión del acero de refuerzo, es la del oxígeno disuelto en el medio electrolítico, según la reacción



Se puede observar, de la ecuación (1.73) que no solo el  $O_2$ , sino también el  $H_2O$  es uno de los reactivos necesarios para la aparición de la corrosión. Es por esto que, el contenido o grado de saturación de agua del poro del hormigón es importante, así como también porque es el medio electrolítico donde ocurre el transporte entre las zonas catódica y anódica, como se detallará en la sección 1.5.4.1.

Teniendo en cuenta las características del proceso corrosivo del sistema acero/hormigón, Raupach [76] plantea un **modelo simplificado** asociando una resistencia a cada uno de los cuatro actores esenciales en juego (figura 1.17), las cuales constituyen un circuito, cuya diferencia de potencial  $U_e$  se establece entre una zona anódica respecto a una catódica. Según este modelo, el proceso que posea mayor valor de resistencia el que controle el proceso, descartando que la resistencia del metal ( $R_m$ ) pueda hacerlo por ser siempre despreciable. En caso de un refuerzo pasivo la resistencia  $R_a$ , asociada a la reacción anódica del Fe, será la que controle el proceso; este escenario se suele dar sin penetración de cloruro o dióxido de carbono. Si el contenido de  $O_2$  es bajo y/o la cinética de difusión de esta especie es lenta, la resistencia  $R_c$  podrá ser la controlante; esta situación puede presentarse en hormigones compactos. Si la resistividad del hormigón es demasiado elevada el proceso controlante puede ser estar dado por  $R_e$ ; i.e., hormigones con muchos años de edad, compactos y en ambientes de baja humedad.

Teniendo en cuenta el modelo descrito, es deseable que se verifique que sean las tres resistencias elevadas, de modo que si eventualmente se afectara una de estas y disminuye, el alto valor de las otras dos asegura una cinética de corrosión lenta. Sin embargo, en ciertos casos, el medio al que se expone el hormigón puede condicionar una o más de estas resistencias, como se detallará en lo que sigue.



**Figura 1.17.** Modelo de corrosión del acero de refuerzo que asocia resistencias a cada actor básico del proceso de corrosión:  $R_a$ , resistencia para la corriente asociada a la hemirreacción anódica;  $R_m$ , resistencia de la corriente por el metal;  $R_c$  resistencia asociada a la corriente de la hemirreacción catódica;  $R_e$ , resistencia del electrolito asociada a la corriente de iones.

Es oportuno tener en cuenta el enfoque planteado por este modelo a la hora de analizar el comportamiento a la corrosión del refuerzo de hormigón en diferentes medios.

## 1.5.2 Desencadenantes de la corrosión activa

Además de brindar protección de tipo **mecánica** y **electroquímica** (como pasivante), el hormigón proporciona al refuerzo una protección adicional de carácter **cinético**, debido a su capacidad para actuar como barrera fisicoquímica entre el refuerzo y el medio ambiente al que está expuesto. De esta manera se ve limitado el acceso de agua, oxígeno y agentes agresivos externos que puedan formar parte en el proceso de corrosión. Sin embargo, el hormigón posee una red de poros continua y a lo largo de su vida en servicio forma grietas superficiales y, por lo tanto, no es una barrera perfecta.

Por ejemplo, no suele ser totalmente eficaz para impedir el acceso de agua, lo que, si bien no tiene por qué causar problemas de corrosión, en ocasiones provoca un descenso del pH por debajo del valor requerido para mantener la pasividad, o bien contiene especies agresivas disueltas por encima de una concentración umbral. Incluso el hormigón denso es bastante permeable al oxígeno y, aunque la velocidad de difusión del oxígeno resulta limitada por el aumento en el grado de saturación del poro de la pasta de cemento hidratada, puede mantenerse un flujo significativo aún a través del material sumergido en agua durante largo tiempo. Por lo tanto, la importancia de la barrera física representada por el recubrimiento de hormigón está relacionada con su capacidad de preservar las condiciones de elevado pH necesarias para mantener a las armaduras en el estado pasivo y limitar la velocidad de penetración de sustancias agresivas desde el exterior.

En resumen, resultan conocidas en la práctica condiciones tales que provocan que el refuerzo pase del estado pasivo al activo, incidiendo desfavorablemente sobre la durabilidad de las estructuras de hormigón armado. Los requisitos básicos para que tenga lugar dicho proceso son:

- La presencia de iones despasivantes en concentración suficiente para romper localmente la película pasiva, desencadenando la corrosión localizada (picado o rendijas).
- El descenso de pH de hormigón por debajo de un valor crítico, no bien definido, que algunos autores sitúan alrededor de 9,5 [68].

## Introducción

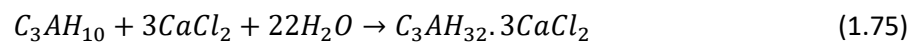
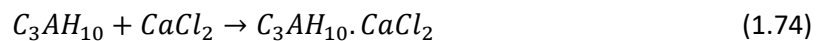
Estos desencadenantes darán como resultado diferentes tipos de corrosión, los que serán descritos en las siguientes secciones.

Es importante resaltar que, sin la presencia simultánea en el hormigón de oxígeno y humedad, no es termodinámicamente posible la corrosión (sección 1.3.1) y que, sin una cantidad mínima crítica, no se desarrolla con velocidad apreciable. Ambos factores tienen un carácter ambivalente, pues cuando el refuerzo está pasivo, una cierta cantidad de oxígeno y humedad puede servir para engrosar la película pasiva, mientras que actúan acelerando el ataque cuando las armaduras se corroen activamente.

### 1.5.2.1 Efecto del ion cloruro

Las picaduras se forman por la disolución localizada de la película pasiva. Típicamente resultan de la presencia de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en una concentración que, por encima de un valor umbral, puede iniciar el picado. En el hormigón, los cloruros pueden estar ligados o libres, aunque también se debe tener en cuenta la cantidad de cloruros totales, según se detalla a continuación:

- **Ligados:** Los cloruros están unidos física o químicamente a la fase sólida del hormigón, sin posibilidad de moverse. Principalmente el aluminato tricálcico hidratado ( $\text{C}_3\text{AH}_{10}$ ) y el silicato cálcico hidratado (CSH), componentes de la pasta endurecida, tienen capacidad de almacenar y fijar cloruros por reacción química. El  $\text{C}_3\text{AH}_{10}$  reacciona con los cloruros para formar monocloroaluminato hidratado o sal de Friedel ( $\text{C}_3\text{AH}_{10}\cdot\text{CaCl}_2$ ) y tricloroaluminato hidratado ( $\text{C}_3\text{AH}_{32}\cdot 3\text{CaCl}_2$ ) según las siguientes reacciones [70,71]:



El principal sólido responsable de la unión física del cloruro (adsorción) a la pasta de cemento hidratada es el gel CSH que, durante la hidratación del cemento, precipita en forma coloidal presentando un área superficial muy elevada. Cuando se analiza una muestra de hormigón, los cloruros ligados son los que se disuelven con el ataque de algún ácido fuerte. Se debe tener en cuenta que, si bien los cloruros ligados no inducen a la corrosión, pueden ser liberados bajo ciertas circunstancias.

- **Libres:** Los cloruros permanecen disueltos en la solución de los poros y se movilizan en el interior del hormigón por los mecanismos de transporte explicados en la sección 1.2.8. Son los más peligrosos y responsables de la corrosión activa, por poseer alta movilidad. De una muestra de hormigón, los cloruros libres son aquellos solubles en agua.
- **Totales:** La cantidad total de cloruros presente en el hormigón corresponde a la suma de las concentraciones de los iones libres y ligados. Las normativas referentes a hormigones, en general, limitan la cantidad de cloruros totales para tener en cuenta el caso donde los cloruros ligados sean liberados.

La presencia de iones cloruro puede deberse al ingreso casi exclusivo del medio exterior, o estos pueden sumarse a los incorporados en la masa de hormigón si el agua de mezcla o los agregados no tuvieron control de pureza. De esta manera, se forma una celda de corrosión donde existe un área pasiva intacta, actuando como cátodo, en la cual se reduce el oxígeno, y una pequeña área donde se ha perdido la película pasivante, actuando como ánodo, en la que ocurre la disolución del acero. Varios factores actúan en conjunto para mantener o profundizar las picaduras existentes, y en menor medida para extender la corrosión o generar nuevas y picaduras. Como ya es conocido, las picaduras son autocatalíticas, ya que generan las condiciones necesarias y suficientes para su continuo crecimiento

[74]. En el ánodo (picadura) disminuye el pH, debido a que los iones cloruro favorecen la hidrólisis del hierro en agua la cual consume oxidrilos. El pH disminuye localmente y los iones cloruro permanecen en el medio participando como neutralizadores de la carga positiva producida en la zona anódica pequeña que constituye la picadura debido a su rápida cinética de difusión y migración, agravando el problema aún más.

En la literatura, también se advierte que cuando el contenido de cloruro es excesivo se promueve la formación de picaduras de manera generalizada, lo que lleva a una corrosión generalizada con una intensidad muy alta [73].

## Iniciación del picado

El refuerzo de acero embebido en el hormigón se despasa cuando en torno a este se acumula una cierta cantidad de  $\text{Cl}^-$  y, dada esta cantidad umbral, existe además un tiempo de iniciación del picado. Venu [77] y Hausmann [78] están entre los primeros autores en determinar que la relación  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  era el parámetro más preciso a tener en cuenta a la hora de determinar las concentraciones umbrales para la aparición de picaduras del acero en medio alcalino de NaOH. Esto se debe a que el  $\text{OH}^-$  es un inhibidor del proceso de picado, ya que una incipiente picadura se propaga mientras se pueda dar el fenómeno de acidificación (o desalcalinización) localizada. Un contenido alto de  $\text{OH}^-$  es capaz de mantener el pH por encima de cierto valor, tal que no puede prosperar una picadura. Es decir, el  $\text{OH}^-$  actúa como un inhibidor del picado, y para una concentración dada de esta especie, solo puede desestabilizarse la película pasiva de manera localizada, si el contenido de  $\text{Cl}^-$  supera cierto valor. Mientras el primer autor determinó una relación umbral  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$  de 1, el segundo obtuvo una de 0,6. Otros autores [79] determinaron diferentes relaciones en medios similares junto a los rangos de pH para tales umbrales.

Sin embargo, para el caso del hormigón armado, la dificultad para medir  $[\text{OH}^-]$  hace poco práctica la determinación relaciones umbral  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ . Es por eso por lo que, por simplicidad, se han realizado trabajos para determinar relaciones umbral expresadas en porcentaje en peso de ion cloruro libre respecto del de cemento usado en la mezcla (% pc), debido a que el contenido en peso de oxidrilos es aportado principalmente por el cemento y, por consiguiente, sería proporcional a su peso. Andrade *et al.* [80] y Glass y Buenfeld [81] resumen una tablas con resultados de numerosos autores que han informado diferentes umbrales, tanto en soluciones alcalinas como en morteros y hormigones con diferentes formulaciones en laboratorio y en campo; en estos dos últimos casos expresadas como  $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ , como  $\text{Cl}^-$  libre y total respecto al peso de cemento. Nuevamente, a pesar de esta extensa investigación, no se encuentra, mayoritariamente, ningún acuerdo entre los valores obtenidos.

Las discrepancias se originan por varias razones: tanto en los trabajos con soluciones alcalinas como en probetas de mortero y hormigón, se presenta una dispersión debido a la característica estocástica del proceso de iniciación del picado [82] y a la variedad de técnicas electroquímicas usadas para determinar dicha relación umbral [83]. Particularmente, en el caso de los trabajos con probetas de mortero y hormigón, la dispersión se debe a la existencia de varios parámetros que influyen en el proceso, por ejemplo, las proporciones de la mezcla, el contenido de humedad en el hormigón, la temperatura, el tipo de catión en la solución de poro, la composición del agua de mezcla, el contenido de  $\text{C}_3\text{A}$  del cemento, los materiales mezclados que pueden afectar en diferentes maneras, la capacidad de unión del cemento y, por lo tanto, la cantidad de cloruros libres capaces de despasar el acero, así como el pH de la solución de poros [83]. Sucede que el contenido de  $\text{OH}^-$ , o bien pH de la solución del poro del hormigón, varía con el tipo de cemento que se use. Lo mismo sucede con el tipo de electrolitos catiónicos presentes en el agua de mezcla. Por lo tanto, la cantidad de cemento en la formulación de un hormigón no es una medida universal del contenido de  $\text{OH}^-$  en la solución de poro.

## Introducción

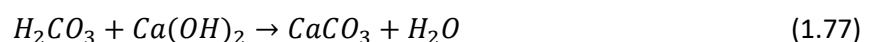
En cuanto las técnicas de medición para la determinación de valores umbrales de inicio de picado, algunos autores consideran que el picado se inicia cuando se produce un cierto cambio en el potencial de corrosión. Otros autores utilizan la inspección visual e identifican la corrosión por picado simplemente con la aparición de manchas de óxido en la superficie de acero. Otros la relacionan a partir de un cierto nivel en la densidad de corriente de corrosión. También, se han realizado curvas de polarización identificando la condición para la cual el potencial de picado es próximo al potencial de corrosión [83], así como la forma en que se polariza el metal ante pulsos galvanostáticos [79].

En cuanto a los valores en sí mismos, los datos de los autores tomados de estudios de campo y laboratorio en morteros y hormigón indican que los umbrales de cloruros totales pueden variar en más de un orden de magnitud (0,15 % a 2,5 % en peso de cemento) como lo señalan Glass y Buenfeld [81].

La referencia [80] sugiere que el concepto de iniciación de picado debe asociarse al estado donde se inicia al menos una picadura estable, es decir que ya no se repasivará el acero. Para ser conservador, se considera que no habrá repasivación cuando, en presencia de cloruros, la densidad de corriente de corrosión es superior a  $0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Este umbral se ha seleccionado sobre la base de trabajos anteriores donde se encontró que en el fondo de la picadura, la densidad de corriente puede ser hasta 10 veces mayor ( $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Valores más pequeños de la tasa de crecimiento de las picaduras pueden resultar en repasivación. Con este criterio, se obtiene en [80], para un mortero con cemento pórtland normal y relación a/c=0,5, una relación umbral de  $\text{Cl}^-$  libre de 0,4 % en peso de cemento. En caso de tomar una densidad de corriente de corrosión de  $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , el umbral de  $\text{Cl}^-$  libre es de aproximadamente el 1 % en peso de cemento.

### 1.5.2.2 Efecto del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )

El gas  $\text{CO}_2$  proveniente de la atmósfera se disuelve en la solución de poro, formando ácido carbónico. Posteriormente los aniones carbonatos se combinan con los hidróxidos de sodio, potasio y calcio de la solución de los poros, consumiendo la reserva alcalina y disminuyendo el pH del medio [75]. El proceso descrito es conocido como carbonatación y las reacciones involucradas son las siguientes



Cuando el pH desciende por debajo de 9 ocurre la despasivación del refuerzo [74] y comienza el proceso de corrosión generalizada.

El proceso de difusión del  $\text{CO}_2$  depende de factores ambientales tales como humedad, temperatura, concentración de dióxido de carbono en la atmósfera; y también de factores relacionados al tipo de hormigón, principalmente alcalinidad y porosidad (relacionada con la relación a/c), grado de saturación y humedad ambiental y temperatura, en menor medida. En lo que respecta a la humedad ambiental, esta es crítica cuando está comprendida entre 50 % y 80 % [73]. Esto se debe a que, por encima de este intervalo, se saturan los poros y se atenúa la difusión del  $\text{CO}_2$ , pues los capilares están llenos de agua; mientras que por debajo de dicho intervalo, el bajo contenido de solución de poro en los capilares disuelven menor cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , teniendo en cuenta que la reacción (1.77) se da en fase acuosa. En cambio, en dicho intervalo se da la situación óptima, donde el gas encuentra espacio para difundir en la fase de aire del poro y el suficiente líquido para disolverse y reaccionar con los álcalis [73].

El coeficiente de carbonatación refleja una medida de la velocidad de avance del frente carbonatado en la matriz. Estos datos son difíciles de determinar de manera precisa debido a la característica heterogénea del hormigón. Los coeficientes permiten estimar hasta qué profundidad el pH alcanza

cierto valor de interés, como ser el valor al que el refuerzo se despasiva, luego de un determinado tiempo. Para determinar la velocidad del proceso de carbonatación se han propuesto varios modelos. Sin embargo, por su simplicidad y aplicabilidad la forma más conocida de cálculo es la que considera una relación cuadrática de la profundidad de carbonatación ( $X_{CO_2}$ ) con el tiempo (t) y un coeficiente de carbonatación ( $k_{CO_2}$ )

$$X_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot t^{1/2} \quad (1.78)$$

La constante  $k_{CO_2}$  por lo general se expresa en unidades de [mm.año<sup>-1/2</sup>]

### 1.5.2.3 Lixiviación por aguas blandas

La degradación del hormigón no solo puede ser causada por agua que contenga especie agresivas, sino también por aguas totalmente puras, libres de sales, por aguas blandas que tengan pocas impurezas o por agua de condensación industrial, aguas del deshielo de glaciares, aguas de nieve, agua de lluvia y algunas aguas procedentes de grandes profundidades. El hormigón es rápidamente atacado las aguas blandas, las cuales disuelven el  $Ca(OH)_2$  de la estructura [68].

La lixiviación del  $Ca(OH)_2$  del hormigón conduce a la destrucción de los restantes componentes del hormigón, como ser: silicatos, aluminato, ferritos hidratados, debilitando al material y por lo tanto a la estructura. Los productos de hidratación del cemento anteriormente citadas son estables mientras que la concentración del hidróxido de calcio del agua del poro de la pasta de cemento hidratada sea superior a un cierto valor que recibe el nombre de concentración límite o umbral [68]. Los hormigones de cemento pórtland son atacados fuertemente y con daños severos cuando el contenido de hidróxido de calcio del cemento se reduce en más de un 20 % como resultado de la lixiviación [16]. Por otro lado, este efecto permite que el acero de refuerzo pierda su estado pasivo, ya que la disolución del  $Ca(OH)_2$  disminuye el pH de la solución de poro y el propio daño estructural causado por la lixiviación expone al refuerzo.

Los signos externos del daño del hormigón por causa de la lixiviación es la eflorescencia de sólidos de tamaño gradualmente creciente. Estos se componen principalmente por carbonato de calcio, que se forma al aflorar a la superficie la solución con el  $Ca(OH)_2$  disuelto por el agua blanda [16]. Los factores que determinan que haya o no lixiviación, así como también la intensidad de este ataque son entre otras [16,68]:

**La dureza del agua.** A menor dureza, mayor será la acidez y la disolución del  $Ca(OH)_2$  del hormigón.

**La velocidad de circulación del agua blanda.** En caso de haber una situación estanca podría saturarse el agua con hidróxido de calcio, en caso contrario, continuamente el líquido en el poro se renueva con agua blanda que lo disolverá, y llevará hacia la superficie.

**La formulación del hormigón.** En los hormigones fabricados con adiciones, como puzolanas por ejemplo, parte de los productos de hidratación del cemento son reemplazados por la hidratación de las adiciones, los cuales son menos solubles en el agua blanda.

**La compacidad del hormigón.** A mayor porosidad mayor el contenido de agua blanda que penetrará y disolverá el  $Ca(OH)_2$ .

**Presencia de cloruro de sodio.** La presencia de esta sal disuelta incrementa la solubilidad del  $Ca(OH)_2$ .

### 1.5.2.4 Corrosión en espacios confinados

La corrosión de este tipo puede ocurrir cuando sobre la superficie del metal existe un espacio lo suficientemente resguardado que evita el acceso continuo del oxígeno en esta zona, pudiendo crearse celdas diferenciales de oxígeno que inducen a la corrosión del refuerzo. En estos espacios, al haber defecto de oxígeno, la reacción catódica se atenúa y consigu disminuye el aporte de oxidrilos (ecuación (1.73)). Sumado a esto y a la hidrólisis del Fe cuando se disuelve en el electrolito, puede disminuir el pH y el proceso de corrosión se sigue agravando por un proceso autocatalítico, similar al de corrosión por picadura

Un ejemplo puede ser la corrosión del acero de refuerzo con revestimientos, como en el caso del uso de resinas epoxy, cuando la adhesión entre estas y el acero se ha deteriorado. Si, adicionalmente, hay iones cloruro en el hormigón, estos pueden acumularse en el intersticio resultante entre el recubrimiento y el acero originando una rendija, lo cual origina una mayor pérdida de adherencia del recubrimiento.

### 1.5.2.5 Productos de corrosión previos al embebido

En la literatura existen pocos trabajos que analizan el efecto del estado superficial del acero de refuerzo previo al embebido en el hormigón, sobre el comportamiento a la corrosión de este, en particular, cuando el óxido es formado debido a que el refuerzo fue expuesto al medioambiente exterior por varios meses [6,84–87].

Novak *et al.* [84] probaron que, las probetas fabricadas con refuerzo pre-oxidado, en todas las condiciones de exposición, poseen niveles de corrosión activa con valores para nada aceptables (en general por encima de  $5 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ), así sea que estén expuestas a medios con muy baja concentración de cloruro y no se encuentren carbonatadas. Atribuye a que una de las causas de los altos niveles de corrosión en esta condición superficial del refuerzo, puede ser la contaminación del óxido con sulfatos durante la exposición atmosférica previa a ser embebidos en el hormigón. Atribuye la mayor influencia a la porosidad del óxido que actúa como barrera para que la solución alcalina del hormigón no pueda pasivar el refuerzo. También postula que esta porosidad del óxido se comporta como rendijas (crevice), de modo que los aniones peligrosos pueden migrar y concentrarse en los sitios anódicos a través de los estos poros.

González *et al.* [85] compararon refuerzos libres de óxidos con otros pre-oxidados en una cámara con humedad relativa del 100 % y presencia de vapor de  $\text{SO}_2$  (atmósfera ácida) en ausencia de cloruros, inmersos en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (sin embeber en mortero) sin contenido de cloruro Demostraron que los refuerzos pre-oxidados no se pasivan, pues registran velocidades de corrosión del orden de  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Al mismo tiempo que ensayaron refuerzos pre-oxidados en solución con cloruros (tipo agua marina), embebidos en morteros y exposición en ambiente interior del laboratorio. Demostraron que, durante al menos dos años, no se logra la correcta pasivación dado que la velocidad de corrosión en cada caso se mantiene en el rango activo. En otro trabajo, González *et al.* [86] ensayaron refuerzos pre-oxidados, por diferentes tiempos, obteniendo mayor espesor de óxido, es decir, diferentes cantidades por unidad de área, inmersos en solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Durante su etapa inicial de crecimiento, se estimuló el crecimiento del óxido por contaminando la superficie con  $\text{Cl}^-$ . Se observó que los refuerzos al ser pre-oxidados no se pasivan, ya que en general la velocidad de corrosión de estos se mantiene por encima de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo que a mayor espesor de óxido mayor es la velocidad de corrosión. Por lo que concluyen que, si bien podría haber influencia de la presencia de  $\text{Cl}^-$  en el óxido formado (previamente al embebido) y la imposibilidad de pasivación del acero debido al  $\text{Cl}^-$ , a mayor espesor, peor es el comportamiento a la corrosión en estado activo. Los autores postulan que la presencia del óxido poroso permite la formación de una capa pasiva por zonas,

que se interrumpe en lugares donde se presenta el contacto entre las partículas de óxido y la superficie del metal. Las zonas no pasivadas actúan como ánodos en torno de las cuales el pH menor y su corrosión activa.

Por otro lado, Duffó *et al.* [6] han observado comportamiento de corrosión activa en una armadura que fue expuesta al medio ambiente exterior por varios meses, con la cual se fabricó una pared de hormigón de alta performance, cuya formulación es candidata para su empleo en la construcción de contenedores de residuos radioactivos de nivel bajo. Este trabajo sienta un precedente respecto al efecto del óxido formado en refuerzos de estructuras civiles, cuando permanecen por tiempo prolongado expuestas al medio ambiente, entre que se acopia, se arma en encofrado y se realiza el hormigonado.

### 1.5.3 Modelo de vida útil de Tuutti

El proceso de corrosión del acero en estructuras de hormigón armado está descrito por un modelo que plantea dos etapas; planteado por Tuutti [88] y esquematizado en la figura 1.18:

**Etapas de iniciación o inducción (ti).** Representa el periodo que tardan los agentes agresivos en penetrar, atravesar el espesor de recubrimiento y concentrarse lo suficiente en torno al refuerzo hasta despasivarlo. La duración de la etapa de iniciación depende del espesor del recubrimiento y de la velocidad de penetración de los agentes agresivos. Este último aspecto está relacionado con la calidad del recubrimiento del hormigón (porosidad y permeabilidad), el medio al que esté expuesto y con las condiciones climáticas en torno a la estructura, principalmente si está expuesta a ambiente exterior y protegido o no de la lluvia. Las principales especies agresivas son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el cloruro (Cl<sup>-</sup>), cuyos efectos fueron detallados anteriormente.

**Etapas de propagación (tp).** Comienza una vez despasivado el refuerzo, a partir de lo cual el refuerzo se corroe de manera activa, ya sea generalizada o localizada. Este periodo de tiempo representa aquel en el cual el deterioro se acumula hasta **niveles inaceptables** en términos de seguridad o funcionalidad y, en ocasiones, de estética. Cabe destacar que se piensa que esta etapa está regulada por la disponibilidad de oxígeno y la humedad relativa ambiente. Sin embargo, esto no es completamente cierto ya que, por ejemplo, para un refuerzo despasivado por carbonatación del hormigón, el grado de pérdida de alcalinidad puede influir a igual condición de humedad relativa ambiente y disponibilidad de oxígeno. Análogamente, si la despasivación ocurre por ingreso de cloruros, la intensidad de corrosión puede ser mayor, a mayor concentración de esta especie en torno al refuerzo, a igualdad de condiciones de humedad relativa y disponibilidad de oxígeno.

A partir del momento en que se alcanzó un nivel de deterioro inaceptable, se pasa a una tercera etapa que se denomina **etapas de vida residual**. En esta etapa suele intervenir en la estructura para restituir, de ser posible, condiciones de seguridad funcionalidad y/o estética, realizando reparaciones y aceptando que se está en la última etapa y determinando la tasa de degradación de la estructura.

En general, la **vida útil** de una estructura se entiende como la que comprende las etapas de **iniciación** más **propagación**. En caso de mayores exigencias, que requieran mayor conservadurismo, como lo es una estructura de aplicación nuclear, por ejemplo, un repositorio de residuos radioactivos de nivel de radioactividad bajo, se considera como vida útil solo la primera etapa, por lo que la etapa de iniciación debe ser lo suficientemente prolongada para cumplir con el requerimiento de durabilidad mínima de 300 años (ver sección 1.1.4).

## Introducción

Respecto a la etapa de propagación, se distingue que, aunque el refuerzo presenta corrosión en estado activo, cuando el hormigón está muy seco, puede tener velocidades de corrosión muy bajas, del mismo orden de magnitud que los valores pasivos. Sin embargo, a diferencia de la corrosión en estado pasivo, el tipo de productos de corrosión óxido formado en esta etapa son voluminosos, aún si sus valores de velocidad de corrosión son similares a los que se registran en hormigones pasivos. Por lo que, esta situación hará a la etapa de propagación más duradera, ya que será mayor el tiempo necesario para acumular la suficiente cantidad de productos de corrosión que provoquen fisuras (por las tensiones generadas, sección 1.5.1). En otras palabras, la pendiente de la segunda etapa, según el modelo de Tuutti, será menor (figura 1.18).

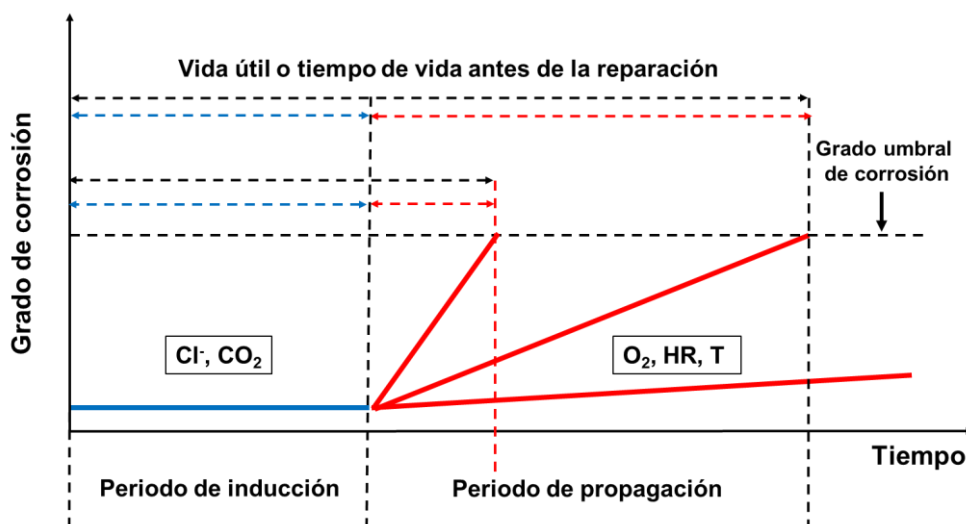


Figura 1.18. Modelo de vida útil de Tuutti, basado en [88].

## 1.5.4 Parámetros asociados a la corrosión del refuerzo

### 1.5.4.1 La resistividad eléctrica

En el hormigón o mortero, la resistividad ( $\rho$ ) está controlada por el grado de saturación de líquido en los poros. Además de depender de si el material está o no inmerso en agua, o de la humedad relativa del ambiente al que se encuentra expuesto el material, también es función del tipo de cemento, de la relación a/c, y de la compacidad, entre otros factores [89]. En los hormigones recién fabricados la resistividad es baja y a medida que transcurre el tiempo va aumentando debido al proceso de hidratación, ya que las reacciones consumen agua y reducen la porosidad (ver sección 1.2.3.1). El contenido de especies disueltas también influye en la resistividad de la matriz cementícea, pero en menor medida que el grado de saturación de la solución de poro.

Las reacciones catódicas y anódicas durante el proceso de corrosión, generan especies electrolíticas negativas ( $\text{OH}^-$ ) y positivas ( $\text{Fe}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+3}$ ) respectivamente, por lo que se produce el transporte desde una zona hacia la otra a través del electrolito. Si el electrolito no fuera capaz de transportar las cargas iónicas opuestas generadas en cada una de ambas zonas, estas se polarizarían y el proceso de corrosión se frenaría totalmente. Situaciones intermedias, es decir, una matriz cementícea considerablemente disminuida en su capacidad de transporte, que se da fundamentalmente a través de la solución de poro, la resistividad eléctrica podría regular el proceso corrosivo, ya que de acuerdo al modelo de Raupach [76] (fig. 1.17), la mayor de las cuatro resistencias sería la del electrolito.

Es por eso que la resistividad eléctrica del hormigón es uno de los principales parámetros que puede controlar la velocidad de corrosión del refuerzo. Este es un razonamiento que ha llevado a varios autores a estudiar la incidencia de la resistividad eléctrica del hormigón en la velocidad de corrosión del refuerzo; sin embargo no se obtuvo una correlación clara entre ambos parámetros [90–94]. En [90,91], para hormigones en ambiente marino, se concluyó que la resistividad eléctrica controla el proceso de corrosión cuando es mayor a 20 kΩ.cm, ya que resulta  $i_{corr} < 0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Por otro lado, a partir de ensayos en **probetas carbonatadas**, con diferentes cementos y expuestas a ambientes con diferentes grados de humedad y parcialmente sumergidas en agua sin cloruros, en [93] se obtuvo una relación entre  $i_{corr}$  y  $\rho$

$$i_{corr} = \frac{3 \cdot 10^4}{\rho} \quad (1.79)$$

Los datos experimentales se ajustan a la relación (1.79) con cierta dispersión, y a partir de estos se asocia intervalos de valores de  $\rho$  con **riesgos** desde el punto de vista del tiempo de vida en servicio [95]. A su vez, el criterio para definir **riesgo** se basa diferentes intervalos de  $i_{corr}$ , por tal motivo se citan los intervalos de  $\rho$  emparentados con los de  $i_{corr}$  y sus respectivos riesgos asociados en la tabla 1.6, sección 1.5.4.3.

La resistividad se obtiene indirectamente a partir de mediciones de la resistencia eléctrica ( $R_e$ ) del hormigón, o del electrolito (denominación en campo de la electroquímica). Además, este valor también se utiliza para realizar las correcciones por caída óhmica en las mediciones de resistencia de polarización. Entre la resistividad ( $\rho$ ) y la resistencia eléctrica de la matriz ( $R_e$ ) existe una relación lineal que puede expresarse como

$$\rho = K \cdot R_e \quad (1.80)$$

Donde  $K$  es el factor geométrico de celda (cm) que depende de la geometría del sistema, y por lo tanto, su valor se debe obtener experimentalmente para cada caso particular [96].

### 1.5.4.2 La disponibilidad de oxígeno

De acuerdo a la ecuación (1.73), la cantidad de  $\text{O}_2$  que llega a la superficie del acero es otro parámetro protagonista en la corrosión de las armaduras de refuerzo, ya que se acepta que la hemirreacción del oxígeno es la única reacción catódica del refuerzo de acero embebido en el hormigón [76,97–100]. Entonces, se espera que la velocidad de corrosión del refuerzo de acero pueda depender de la disponibilidad de  $\text{O}_2$ . La disponibilidad de  $\text{O}_2$  es un concepto general que está relacionado con los siguientes factores:

- El flujo de difusión de  $\text{O}_2$ .
- La dificultad de acceso o disolución del  $\text{O}_2$  gaseoso en la solución de poro del hormigón.

A continuación, se detallan diferentes aspectos a considerar en relación a estos factores.

**El flujo de difusión de oxígeno:** El flujo difusivo de  $\text{O}_2$  se mide a través de la corriente límite de  $\text{O}_2$  [98,99], que según la ecuación (1.49) ( $i_L = D_{\text{O}_2} \cdot n \cdot F \cdot C_0 / \delta$ ), depende del espesor de la capa límite, del coeficiente de difusión de oxígeno y de la concentración del  $\text{O}_2$  en la solución de poro del hormigón.

**Espesor de la capa límite:** El espesor de la capa límite se ve afectado por las condiciones hidrodinámicas, es decir, por la agitación mecánica. En el hormigón existe transporte y flujo líquido por diferentes mecanismos de transporte (ver sección 1.2.8), pero este es mucho menor que la existente en una condición hidrodinámica de agitación mecánica. No existe agitación mecánica de la

## Introducción

solución de poro del hormigón, por esta razón, se considera que el espesor de la capa límite es constante, es decir, no es una variable a tener en cuenta en este contexto.

**Coefficiente de difusión de oxígeno:** El coeficiente de difusión del oxígeno en la solución de poro del hormigón dependerá de la temperatura. Sin embargo, dentro de la matriz cementícea del hormigón el camino de difusión no es el establecido en un poro cilíndrico de gran longitud y lleno de solución de poro, sino el de cavidades, que no necesariamente son cilíndricas, que se conectan cada una con diferente dirección, sumado a los efectos de interacción con las superficies de las cavidades más pequeñas: el recorrido de difusión es tortuoso. Esto lleva al planteo de un coeficiente de difusión aparente, que será menor al coeficiente de difusión intrínseco del  $O_2$  en la solución de poro. Cabe destacar que, a mayor compacidad del hormigón, mayor será la tortuosidad del recorrido del  $O_2$ , lo cual disminuirá el coeficiente de difusión aparente. Por esta razón, la difusión del  $O_2$  estará afectada por el espesor de recubrimiento y será más lenta en las hileras de la armadura más interiores, respecto las más exteriores.

**La concentración de oxígeno:** La concentración de  $O_2$  en la solución de poro del hormigón dependerá del balance entre la cinética de aporte desde su fuente, la de consumo (reacción electroquímica de reducción en la superficie del refuerzo) y la cinética de transporte entre la fuente y el y zonas de consumo. Si bien la fuente de  $O_2$  es el aire atmosférico, la cinética de aporte de esta especie está dada por su proceso de disolución desde el aire hacia la solución de poro. Cabe destacar que en condiciones atmosféricas (aproximadamente 21 % de  $O_2$  y presión de 1 atm), la concentración de  $O_2$  en agua es de 8 ppm. Esta concentración varía con la temperatura y con la composición de la solución acuosa. Cuando se menciona que las cinéticas de disolución de  $O_2$  en la solución de poro y su transporte son rápidas, se asume que la concentración de  $O_2$  disuelto llega a ser, como mucho, de 8 ppm, mientras que cinéticas lentas disminuirán su concentración respecto de este valor.

Para un hormigón expuesto a la atmósfera, cuanto menor sea la humedad relativa, menor será el grado de saturación del poro del hormigón y mayor será el acceso del oxígeno, pues el aire llenará parcialmente los poros desde la superficie del material hasta cierta profundidad. A medida que el grado de saturación de líquido disminuye también aumentará la profundidad hasta donde el aire podrá ocupar parcialmente el poro. A mayor profundidad de acceso del aire en el poro, por un lado, mayor será el área de contacto entre el  $O_2$  y la solución de poro y mayor será la cinética de disolución y, por otro, la distancia entre el refuerzo y la zona más profunda donde el  $O_2$  se disuelve disminuye, lo que puede disminuir la tortuosidad del camino difusivo. Finalmente, a menor grado de saturación líquida del poro, mayor será la cinética de disolución del  $O_2$  y podría, además, incrementar la cinética de transporte por difusión, lo cual incrementará la concentración del  $O_2$  en torno al refuerzo. Por otro lado, cuanto menor contenido de líquido tenga el poro, puede llegar a un punto donde se pierda la conectividad de los capilares vía líquido, por lo que la cinética de difusión del  $O_2$  se vuelca más lenta. En esta última situación se da cuando el paso controlante es la resistividad de la matriz cementícea [73].

Para un hormigón saturado totalmente de líquido, por estar expuesto a una atmósfera con humedad relativa cercana al 100 %, la disolución del  $O_2$  sucede en la superficie del material, por lo que la cinética de disolución y transporte disminuirá respecto a la de un hormigón parcialmente saturado [73].

Para un hormigón parcialmente sumergido, el ingreso de  $O_2$  en la parte sumergida ya no se dará a partir de la disolución en la superficie del material, sino desde el que ya está disuelto en el agua exterior. El  $O_2$  se disuelve en la interfaz aire/agua exterior, lo cual está más alejada del refuerzo que en el caso anterior (hormigón saturado, pero no inmerso), sin embargo, este escenario no debería disminuir la cinética de aporte de  $O_2$  debido a que un medio puramente acuoso no agrega tortuosidad a su recorrido. En el caso de una parte estructural de hormigón armado sumergida a mucha profundidad, la concentración de este podría ser baja debido al consumo biológico de las especies del

ecosistema, lo cual provoca un descenso en la concentración en el flujo de oxígeno, lo que puede afectar la concentración de  $O_2$  al hormigón.

El sumidero de  $O_2$  son las zonas catódicas. En caso de estar controlado el proceso corrosivo por la/s reacción/es anódica/as o por la resistividad, la reacción del consumo de  $O_2$  siempre será inferior al aporte del flujo difusivo y la concentración de esta especie no disminuye en torno al refuerzo. En caso contrario, caerá la concentración en torno al refuerzo, el flujo difusivo no alcanzará para abastecer el consumo y el proceso estará controlado por la difusión del  $O_2$ .

**Medición de la disponibilidad de oxígeno:** En los trabajos de laboratorio y de monitoreo de estructuras reales, la disponibilidad de  $O_2$  se mide a partir de la densidad de corriente límite de difusión asociada a la reacción catódica de reducción (1.73). Para cada formulación de hormigón y para diferentes condiciones se encuentran diferentes intervalos de potencial al cual la reacción (1.73) está controlada por difusión. Andrade *et al.* [10,99] reportan la aplicación de  $-0.750 V_{ESC}$  para un hormigón con cemento puzolánico de relación a/c = 0,45, expuesto a la atmósfera exterior; Duffó *et al.* [6], emplean  $-1.070 V_{ESC}$  para un hormigón altamente resistente a sulfatos, con relación a/c = 0,37, expuesto a la atmósfera exterior; y Duffó *et al.* [100] y Gómez [101], emplean  $-1,127 V_{ESC}$  en probetas de mortero, con cemento pórtland normal y relación a/c = 0,6, expuestas a diferentes condiciones de humedad e inmersión.

Dado que la densidad de corriente límite de difusión es un parámetro electroquímico, es una medida directa de la concentración de  $O_2$  en la solución del poro del hormigón en torno al refuerzo, y de su coeficiente de difusión neto ( $i_L = D_{O_2} \cdot n \cdot F \cdot C_0 / \delta$ ). Como se dijo anteriormente, la propia reacción catódica del  $O_2$  lo consume y esta especie tiene en mismo acceso a todas las zonas sobre la superficie del refuerzo por igual, pues por la propia heterogeneidad del hormigón existirán zonas más compactas y zonas más porosas con mayor interconexión de poros; esto es, la tortuosidad del recorrido del  $O_2$  varía de una zona a otra. Es decir que la corriente límite de  $O_2$  también está influenciada por el grado de la compacidad de la matriz.

Finalmente, en un hormigón expuesto a la atmósfera, la cantidad de solución de poro tiende a disminuir por los procesos de hidratación de la pasta de cemento hidratada, la que en parte es reemplazada por los correspondientes productos sólidos hidratados (sellando el poro). Teniendo en cuenta que la corriente límite de difusión de oxígeno es la que fluye por el líquido del poro, a menor contenido de líquido, la corriente límite neta que alcanza el refuerzo disminuirá, fenómeno que se observa en la referencia [10]. Además, este parámetro también expresa el contenido de líquido en torno al refuerzo, aunque esta propiedad está estrechamente relacionada con la compacidad de la matriz, a partir de la constante hidratación de la pasta de cemento hidratada, expresada en el anterior párrafo.

### 1.5.4.3 La velocidad y el potencial de corrosión

Tanto la densidad de corriente de corrosión como el potencial de corrosión son dos parámetros que surgen del punto en el cual las reacciones anódicas se igualan a las reacciones catódicas, siendo que ambos tipos de reacciones tienen lugar sobre el metal (sección 1.3.3.3). Si las cinéticas de ambas reacciones están controladas por transferencia de carga, el cruce de sus curvas estará afectado por las pendientes de Tafel, la corriente de intercambio y potencial de equilibrio. Para el  $O_2$  como especie oxidante, la corriente de intercambio y el potencial de equilibrio están afectados por las actividades de productos y reactivos de su hemirreacción, las cuales tienen una relación directa con la concentración y con la presión parcial del  $O_2$  (ecuación de Nernst (1.14)). En caso de estar controlada por difusión, su curva y el punto de cruce con la curva anódica del refuerzo estará afectada por la concentración, por su coeficiente de difusión y por el espesor de la capa límite.

## Introducción

Se entiende que el O<sub>2</sub> es la especie oxidante en la corrosión del refuerzo de hormigón. Diferentes matrices cementíceas (cementos, relación a/c, etc.), y los medios a los que está expuesto el material influirán en la curva catódica del O<sub>2</sub>, tanto en la zona de potenciales controlada por transferencia de carga como en la de control por difusión. En diferentes trabajos [6,10,99–101] se observa cómo diferentes matrices cementíceas y medios corrosivos definen diferentes potenciales donde se establece el control difusional y diferentes valores de corriente límite de O<sub>2</sub>.

Como se mencionó en 1.5.4.1, cuando un hormigón posee alta resistividad eléctrica (por encima de 200kΩ.cm) este parámetro controla el proceso corrosivo pues dificulta el transporte de cargas iónicas entre las zonas anódicas y catódicas. Este hecho provoca un incremento de la concentración de las especies electroactivas, más precisamente de los productos de la hemirreacción anódica (Fe<sup>+2</sup> y/ o Fe<sup>+3</sup> disuelto) y la catódica (OH<sup>-</sup>), provocándose un incremento en la carga tanto en las zonas anódicas como en las catódicas. Sin embargo, en un hormigón de elevada resistividad (puede tratarse de un hormigón compacto), los procesos de hidratación de la pasta de cemento consumen agua del poro y precipitan productos de hidratación sólidos que sellan parte del poro, dificultando el acceso de agua y oxígeno, por vía gaseosa y líquida. Esto afecta la concentración del O<sub>2</sub> y consecuentemente altera su curva catódica, sea controlada por transferencia de carga o por difusión.

## La velocidad de corrosión

Puede ser expresada de tres maneras diferentes:

- Pérdida de peso por unidad tiempo y de área [g.cm<sup>-2</sup>.año<sup>-1</sup>].
- Penetración o reducción de radio del refuerzo por unidad de tiempo, denominada como  $v_{corr}$ , las unidades más comunes son [μm.año<sup>-1</sup>].
- Densidad de corriente de corrosión, denominada como  $i_{corr}$ , las unidades más comunes son [μA.cm<sup>-2</sup>].

La medición directa de pérdida de peso o reducción de espesor del refuerzo en estructuras civiles son impracticables, ya que los ensayos asociados a estos son destructivos. Esto implica que, se requiere que previamente al encofrado debería pesarse el refuerzo o bien medir su diámetro, luego de un tiempo en servicio ser removido del hormigón para ser decapado y pesarse o medir su diámetro nuevamente. Además, en el caso de corrosión en estado pasivo se presenta la dificultad de ser el proceso tan lento que deberían esperarse tiempos prolongados (en años) para detectar cantidades significativas ya sea de reducción de diámetro como de pérdida de peso. Es por eso que se recurre a la medición de la densidad de corriente de corrosión, la cual es posible mediante diferentes técnicas electroquímicas (ver sección 1.4.3). Una vez obtenida  $i_{corr}$ , tanto la velocidad de pérdida de peso como de reducción de radio se calculan mediante la ley de Faraday, según las siguientes fórmulas

$$\Delta P = \frac{i_{corr} \cdot M_{Fe}}{n \cdot F} \quad (1.81)$$

$$v_{corr} = i_{corr} \cdot \frac{M_{Fe}}{n \cdot F \cdot \delta_{Fe}} \quad (1.82)$$

$$v_{corr} [\mu m. \text{año}^{-1}] = 11,6 \cdot i_{corr} [\mu A. cm^{-2}] \quad (1.83)$$

En la ecuación (1.81)  $i_{corr}$  está dada en [A.cm<sup>-2</sup>],  $M_{Fe}$  es la masa molar del Fe (56 g.mol<sup>-1</sup>),  $F$  es la constante de Faraday, y  $n$  es el número de electrones intercambiados en la hemirreacción de oxidación del metal (se asume que el Fe se oxida y disuelve en estado divalente por lo que  $n=2$ ), de modo que  $\Delta P$  es la pérdida de peso por unidad de área y tiempo en [g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>] Los elementos presentes la

ecuación (1.82) tienen las mismas unidades que en la ecuación (1.81) y se agrega que  $\delta_{Fe}$  es la densidad del Fe ( $7,85 \text{ g.cm}^{-3}$ ), de modo que se  $v_{corr}$  expresaría [ $\text{cm.s}^{-1}$ ]. Sin embargo, tiene mayor utilidad práctica expresar  $v_{corr}$  en [ $\mu\text{m.año}^{-1}$ ], pues si se produjeran fisuras debido a la corrosión del refuerzo, los tiempos de aparición se miden en años, dados los valores que suele tener  $i_{corr}$ . Realizando los cambios de unidades correspondientes, surge la expresión (1.83), mediante la cual puede obtenerse  $v_{corr}$  en unidades de [ $\mu\text{m.año}^{-1}$ ], a partir de  $i_{corr}$  expresada en [ $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ].

La velocidad reducción del radio del refuerzo tiene gran relevancia práctica para la estimación de tiempo de vida de una estructura, ya que de su sección depende su resistencia mecánica. Al mismo tiempo, la expansión que representa la formación de productos de corrosión es entre 2 y 6 veces superior al del acero [102,103], por lo que existirá una cantidad límite a partir de la cual las tensiones generadas provoquen fisuras en el material. Esta cantidad dependerá del tipo de productos de corrosión formados, pues unos son más voluminosos que otros (en el rango mencionado respecto al acero), lo que dependerá del tipo de exposición a la que se encuentre hormigón. Al mismo tiempo dependerá de la resistencia mecánica del hormigón; de la porosidad (donde se acomodan los productos de corrosión aliviando las tensiones) y del espesor de recubrimiento. Ya que en el acero estos productos se formarán a partir del refuerzo, habrá una reducción del radio del refuerzo límite a partir de la cual se genere el daño mencionado.

En diferentes trabajos se ha estudiado a partir de qué reducción de radio aparecen las primeras fisuras en hormigón. Según J. Broomfield [75], en general, la reducción de radio en la que aparecen las primeras fisuras en el hormigón es de  $30 \mu\text{m}$ . C. Andrade observó que una reducción del radio de entre  $10$  y  $50 \mu\text{m}$ , dependiendo del hormigón, provoca fisuras en hormigones con espesor de recubrimiento de  $2 - 3 \text{ cm}$  [104]. De acuerdo a estos datos, con una  $v_{corr} < 1 \mu\text{m.año}^{-1}$ , o bien, una  $i_{corr} < 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , se habría reducido el radio del refuerzo en  $50 \mu\text{m}$  en un periodo mayor a los 50 años. A su vez, en la literatura se considera que el refuerzo se encuentra pasivo si  $i_{corr} < 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$  [74,75,95,104], lo que implica que sus productos de corrosión forman una capa continua, compacta y no son voluminosos como los que se forman durante la corrosión activa. Por lo que, una  $i_{corr} < 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$  es un requerimiento conservador y es el propuesto para estructuras civiles [105], lo que garantiza la ausencia de daños por corrosión del refuerzo por al menos 50 años. No obstante, no se ha demostrado a partir de qué valores hay pérdida de pasividad para el caso  $i_{corr} > 0,1 \mu\text{A.cm}^{-2}$ , es decir a partir de qué valores de este parámetro se forman productos de corrosión voluminosos que por acumulación en el tiempo pueden generar fisuras en el hormigón.

En referencia a la aplicación del hormigón armado para la construcción de repositorios de residuos radioactivos de nivel bajo (RRNB), el requerimiento de durabilidad de 300 años exige que  $v_{corr} < 0,1 \mu\text{m.año}^{-1}$ , o bien,  $i_{corr} < 0,01 \mu\text{A.cm}^{-2}$  [104,105], pues con estos valores al cabo de 300 años el refuerzo habrá disminuido su radio en  $30 \mu\text{m}$ . Siendo que, además, la capa de productos de corrosión del acero es pasiva y no expansiva para los valores mencionados, el requerimiento propuesto es conservador y asegura que por el periodo de durabilidad, la estructura se encuentre en la primera etapa del modelo de Tuutti (periodo de inducción).

Por otro lado, Andrade *et al.* [95] han determinado una clasificación que establece los rangos de velocidad de corrosión desde el punto de vista del estado de corrosión del refuerzo; esto es, corrosión en estado activo (localizada o generalizada), en estado pasivo o un estado incierto entre el activo y el pasivo, la cual se presenta en la tabla 1.4.

**Tabla 1.4.** Clasificación con respecto al estado del refuerzo de la velocidad de corrosión [95].

Clasificación	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m.año}^{-1}$ ]	$i_{corr}$ [ $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ]
Pasivo	< 1	< 0,1
Incierto	1 – 2	0,1 – 0,2
Activo	> 2	> 0,2

Por otro lado, con el objetivo de identificar qué riesgo de fisuración existe, en relación a la velocidad de corrosión en una estructura que se encuentra en la segunda etapa del modelo de Tuutti (periodo de propagación), en Bertolini *et al.* [74] se presenta una clasificación por intervalos de valores de  $i_{corr}$  (y velocidad de reducción de radio del refuerzo). Esta clasificación distingue desde valores asociados a un riesgo despreciable hasta valores que implican un riesgo muy alto y se presenta en la tabla 1.5. Una clasificación similar ha sido realizada por Andrade [95], asociando al riesgo de fisuración respecto a la velocidad de corrosión, intervalos de valores de resistividad eléctrica medidas en probetas carbonatadas y expuestas a medios con cloruro, lo que se expone en la tabla 1.6.

**Tabla 1.5.** Clasificación de velocidad de corrosión según [74].

Clasificación	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m.año}^{-1}$ ]	$i_{corr}$ [ $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ]
Despreciable	< 2	< 0,2
Baja	2 – 5	0,2 – 0,5
Moderada	5 – 10	0,5 – 1
Intermedia	10 – 50	1 – 5
Alta	50 – 100	5 – 10
Muy Alta	> 100	> 10

**Tabla 1.6.** Clasificación de velocidad de corrosión según [95].

Clasificación	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m.año}^{-1}$ ]	$i_{corr}$ [ $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ]	Resistividad [ $\text{k}\Omega.\text{cm}$ ]
Despreciable	< 1	< 0,1	>100
Baja	1 – 5	0,1 – 0,5	50-100
Moderada	5 – 10	0,5 – 1	10-50
Alta	> 10	> 1	<10

En relación al diagrama de Tuutti, es necesario el conocimiento del estado en que se encuentra el refuerzo (corrosión pasiva o activa), ya que la detección inmediata de la transición del estado pasivo al activo puede tomarse como criterio para definir el pasaje de la etapa de iniciación a la de propagación. Este criterio sería conservador, pues apenas se encuentre despasivado un refuerzo, todavía se requiere de un tiempo hasta que se generen las fisuras, tiempo que dependerá de la velocidad de corrosión desarrollada. En este sentido, se requiere del monitoreo frecuente, para identificar de manera temprana si hay despasivación del refuerzo.

## El potencial de corrosión

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) del refuerzo de hormigón se mide por un procedimiento estandarizado según la norma ASTM C876-09 [72], la cual establece, según la experiencia práctica, riesgo o probabilidad de corrosión activa alta, intermedia o baja, para diferentes intervalos de potenciales de corrosión, medidos respecto al electrodo de referencia de cobre-sulfato de cobre saturado, según se muestra en la tabla 1.7.

**Tabla 1.7.** Probabilidad de corrosión activa según el potencial de corrosión respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado, de acuerdo a la norma ASTM C876-09 [72].

Probabilidad de corrosión activa	$E_{corr}$ [V <sub>ESC</sub> ]
< 10 %	> -0,200
= 50%	-0,200 a -0.350
> 90 %	< -0,350

Esta norma es ampliamente aceptada y al establecer, de acuerdo al  $E_{corr}$ , la probabilidad de corrosión activa, en otras palabras, establece la probabilidad de encontrarse una estructura en la segunda etapa del modelo de Tuutti. Sin embargo, son relevantes otros datos respecto al  $E_{corr}$  en relación al análisis de riesgo, contemplando las condiciones de exposición a medios corrosivos del hormigón. En el manual de la Red Durar [106] se presenta una clasificación, como se presenta en la tabla 1.8, con intervalos adicionales de potencial de corrosión. En cada caso, de acuerdo al tipo de medio corrosivo, y el tipo y contenido de especies agresivas acumuladas, se presenta la clasificación del proceso corrosivo en cuanto al estado pasivo o activo, el tipo de corrosión en estado activo si corresponde y el riesgo de daño.

**Tabla 1.8.** Clasificación de mecanismos de corrosión y riesgo de daño, en función del potencial de corrosión medido, el medio corrosivo y el contenido de especies agresivas, extraído de [106].

Condición	$E_{corr}$ [V <sub>ESC</sub> ]	Observaciones	Riesgo de Daño
Estado Pasivo	+0,200 a -0,200	Ausencia de Cl <sup>-</sup> pH > 12,5 H <sub>2</sub> O o alta HR	Despreciable
Corrosión Localizada	-0,200 a -0,600	Cl <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O (Alta HR)	Alto
Corrosión Uniforme	+0,200 a -0,150	Carbonatado con O <sub>2</sub> , Seco o baja HR	Bajo
	-0,150 a -0,600	Carbonatado con O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O o alta HR	Moderado - Alto
	-0,400 a -0,600	Cl <sup>-</sup> elevado con H <sub>2</sub> O o Carbonatado con H <sub>2</sub> O o alta HR	Alto
Corrosión Uniforme	< -0,600	Cl <sup>-</sup> muy elevado con mucho H <sub>2</sub> O y escaso O <sub>2</sub>	Despreciable

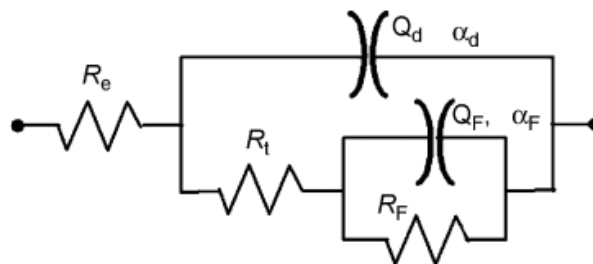
## 1.5.5 Productos de corrosión y su influencia en el mecanismo de corrosión

Como se mencionó anteriormente, para el cálculo de la disminución de diámetro del refuerzo, se asume que la reacción de corrosión está dada por la reacción de la ecuación (1.72). Sin embargo, tanto en la corrosión activa, como en la pasiva, se hallan las especies Fe<sup>+2</sup> y Fe<sup>+3</sup> en los productos de corrosión, según estudios de voltametría cíclica de Andrade *et al.* [107] y Sanchez *et al.* [108]. En el caso de refuerzos en corrosión activa Duffó *et al.* [109,110] han caracterizado varios tipos de productos de corrosión donde el hierro se encuentra como catión, como óxidos e hidróxidos con Fe<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, ambos estados combinados (Fe<sup>+3</sup> y Fe<sup>+3</sup>) y otros productos no estequiométricos, así como también sales donde el hierro forma parte del anión (i.e., CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Según los diagramas de Pourbaix, a los potenciales registrados cuando el refuerzo se encuentra en corrosión activa, por debajo de la línea punteada verde inferior de la figura 1.16, y, a su vez, para

valores de pH por debajo de 10, pueden existir en los productos de corrosión tanto el catión  $\text{Fe}^{+2}$  como  $\text{Fe}^{+3}$ , y solo en solución el  $\text{Fe}^{+2}$ . Mientras que, para los intervalos potencial y pH para los cuales se registra corrosión pasiva, solo existe  $\text{Fe}^{+3}$  formando parte de los productos de corrosión, la especie  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  en disolución (de valencia (III)) y una especie en disolución de valencia (VI) solo a potenciales superiores (posiblemente  $\text{FeO}_4^{-2}$ ).

Según [107] y [108], existen reacciones secuenciadas del hierro que forma uno o dos productos de corrosión en la interfaz refuerzo/electrolito y luego su disolución; y, dependiendo del intervalo de potencial al que se encuentre, habrán uno o diferentes productos de corrosión presentes. A su vez, dependiendo del hormigón y del medio al que esté expuesto, los intervalos de potencial mencionados cambian y solo a los potenciales mayores la corrosión es pasiva, donde existen productos de corrosión con el catión  $\text{Fe}^{+3}$  solamente o estos coexisten con uno de grado de oxidación menor. Los productos de corrosión en los diferentes intervalos de potencial crecientes son:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\gamma\text{-FeOOH}$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De acuerdo con lo que suponen estos autores, el circuito equivalente con el que debiera ajustarse un diagrama de impedancia para el acero en medio alcalino es el de la figura 1.19. Este circuito posee en cascada con el CPE correspondiente a la doble capa eléctrica ( $Q_D, \alpha_D$ ) y la resistencia de transferencia de carga ( $R_t$ ), un paralelo de un CPE ( $Q_F$  y  $\alpha$ ) con una resistencia ( $R_F$ ). En este paralelo, el condensador de cargas representa el grado de formación o crecimiento del producto de corrosión de estado de oxidación mayor si coexisten dos, o del producto único. El comportamiento se observa como un condensador de cargas, ya que el catión de Fe no se disuelve en el electrolito para almacenarse formando el producto de corrosión en un espacio confinado. La resistencia  $R_F$  representa la dificultad de pasaje de cargas a través del/los producto/s de corrosión.



**Figura 1.19.** Circuito electroquímico equivalente propuesto para el acero en diferentes medios alcalinos, según [107,108].

Un diagrama de impedancias que se ajusta al circuito de la figura 1.19, se compone de dos arcos, que pueden estar separados o parcialmente superpuestos, lo que se observa en los aceros refuerzo de hormigón en corrosión activa [107,111]. En la corrosión pasiva de estos, no se observa este comportamiento, a menos que se interprete como el resultado de dos arcos totalmente superpuestos que visualmente parecen uno (i.e., con constantes de tiempo muy similares).

Por último, en este tipo de modelos, no se ha analizado qué proceso controla la velocidad de corrosión, por ejemplo si se obtiene a partir de resistencia denominada como  $R_t$  o de la suma de esta con  $R_F$ .

## 1.5.6 La medición de la velocidad de corrosión del refuerzo de hormigón

Las técnicas electroquímicas de medición de la velocidad de corrosión y su marco teórico son válidas siempre y cuando se ajusten a los ensayos de pérdida de peso (gravimetría). Se propone la medición de la  $i_{corr}$  mediante técnicas de polarizaciones bajas, ya que se busca que estas sean no destructivas. Las polarizaciones altas podrían modificar irreversiblemente la interfaz acero/hormigón, de modo de alterarlo negativamente desde el punto de vista de la corrosión. Al mismo tiempo, podrían no representar el estado real del refuerzo cuando se lo vuelve a medir como parte de un programa de monitoreo. Las técnicas de polarizaciones bajas se basan en la medición de la resistencia de transferencia de carga  $R_t$ , y una vez obtenido este valor, la  $i_{corr}$  se calcula mediante la ecuación de Stern-Geary (1.69), siempre y cuando conozca el valor de la constante  $B$ . Por lo tanto, este tipo de técnicas requieren precisión tanto en la determinación de la constante  $B$  como de la  $R_t$ .

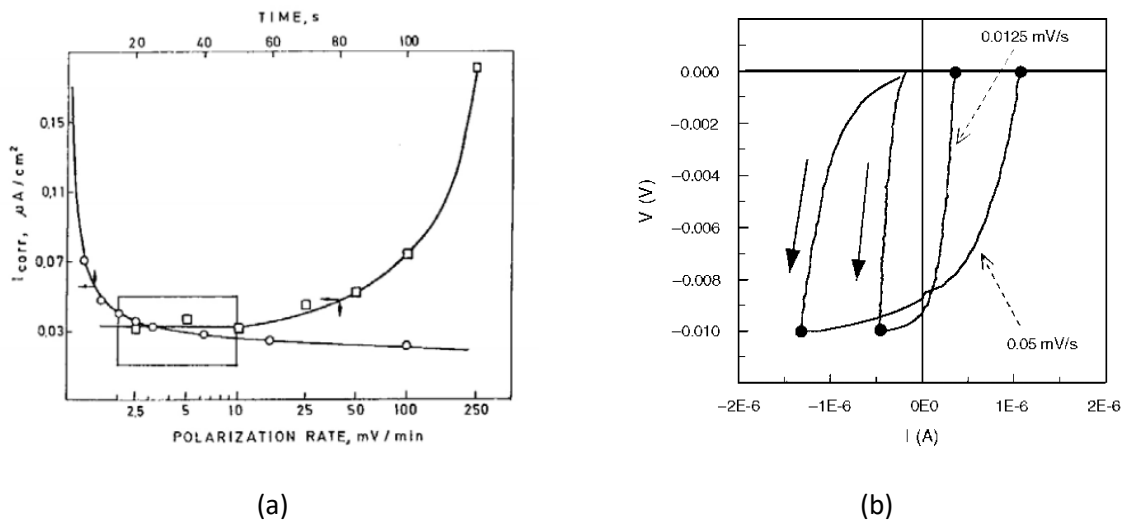
Si el sistema responde a un modelo de Randles, la medición de  $R_t$  requiere polarizaciones de barridos lo suficientemente lentos o de pulsos de duración suficiente como para que el sistema evolucione de manera estacionaria. De este modo se medirá una  $R_t$  precisa. Una vez obtenida  $R_t$ , ya sea para un refuerzo corroyéndose activamente o pasivamente, el valor de  $B$ , para cada caso, puede obtenerse por ajuste con los valores de pérdida de peso de ensayos de gravimetría. Es decir, si el valor de  $B$  es correcto, el cálculo de la pérdida de peso mediante la ecuación (1.81) debe ser igual al que se mide por gravimetría, de modo que si se grafica el uno vs. el otro, debe obtenerse una relación lineal con pendiente de 45°.

En los trabajos de González y Andrade *et al.* [112–115] se han ajustado valores de  $B$  para el refuerzo de hormigón, obteniendo buenos ajustes con un valor de 0,026 V para refuerzos en corrosión activa y de 0,052 V en corrosión pasiva. Las probetas empleadas poseen relación a/c de 0,5; con y sin agregados de  $Cl^-$  e inhibidores al agua de mezcla, embebiendo aceros de refuerzo de construcción civil con y sin galvanizado y exponiendo las probetas a medios diferentes grados de humedad e inmersión parcial. Las mediciones de  $R_t$  se realizan mediante la técnica de polarización lineal, modelando el sistema como un circuito de Randles. Para los casos de refuerzos en corrosión activa, las constantes de tiempo son menores y se logra polarizar en estado estacionario con velocidades de barrido rápidas. Para los refuerzos pasivos, se ha realizado una comparación entre las técnicas de polarización lineal y de pulso potencioestático [63,115], en probetas similares (sin galvanizar, ni agregado de cloruros ni inhibidores), expuestas a un ambiente con humedad relativa del 100 %. Se han obtenido valores similares de  $R_t$  con velocidades de barrido menores a  $10 \text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) polarizando entre  $\pm 10 \text{ mV}$  con respecto a  $E_{corr}$  respecto a los obtenidos por la técnica de pulso potencioestático de  $+10 \text{ mV}$  respecto a  $E_{corr}$ , cuando la duración del pulso es de entre 15 y 60 s, tal como se muestra en la figura 1.20 (a). Sin embargo, de acuerdo a los resultados de la figura 1.20 (a) no todos los refuerzos pasivos tienen constantes de tiempo como para medir en estado estacionario. La constante de tiempo depende de los valores de  $R_t$  y de las características de la doble capa eléctrica, es decir, la capacitancia en caso de comportarse como un condensador ideal, o de los valores de  $Y_0$  y  $\alpha$  en caso hacerlo como un CPE, destacando que en este último caso, la constante de tiempo incrementará no solo cuando el valor de  $Y_0$  es mayor, sino que también cuanto menor es  $\alpha$ .

Los mencionados autores explicitan en [63,112,115] haber dejado de utilizar en laboratorio la técnica del pulso galvanostático, debido a los largos tiempos de duración para alcanzar el estado estacionario, y medir un valor correcto de  $R_t$  cuando el refuerzo está pasivo, sin mencionar la alta polarización que podría adquirir, razón por la cual usan en las referencias mencionadas y otras, el método de polarización lineal. Sin embargo, en los trabajos de monitoreo en campo (en estructuras reales), realizados con posterioridad, se utiliza nuevamente la técnica de pulso galvanostático. Esto se debe a

que el instrumento mide directamente el refuerzo real con un contra electrodo y electrodo de guarda superficiales, confinando la corriente entre el refuerzo y el contra electrodo sobre un área definida del primero. La posibilidad de confinar la corriente de manera precisa se logra empleando la técnica de pulso galvanostático [10,116].

En la figura 1.20 (b) fue tomada de un trabajo de Sagüés *et al.* [117], donde se analizan refuerzos embebidos en un mortero con cemento pórtland tipo II (con puzolanas), con relación a/c de 0,4 expuesto al ambiente de laboratorio, en los cuales no se alcanza una evolución estacionaria, si bien se acerca, cuando se aplica una polarización catódica cíclica de 10 mV con respecto a  $E_{corr}$ , a una velocidad de barrido de  $0,0125 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . En este trabajo se encuentra que, por debajo de cierta velocidad de barrido, la pendiente en torno al vértice (10 mV catódico respecto de  $E_{corr}$ ) de la curva de potencial vs. corriente, sobre el tramo de ida hacia este punto, tiene un valor próximo a la obtenida por el método de polarización lineal en un barrido estacionario. Es decir, para refuerzos pasivos con velocidades de corrosión menores a las existentes en los trabajos de Andrade y González *et al.* [63,112–115], se puede estimar  $R_t$  con mayor practicidad mediante un barrido lineal más rápido que el estacionario del método de polarización lineal, asumiendo que, para tales velocidades, sigue valiendo que  $B$  es de  $0,052 \text{ V}$ .



**Figura 1.20.** (a) Comparación entre la  $i_{corr}$  de un refuerzo pasivo, obtenida por la técnica de pulso potencioestático y de polarización lineal para tiempos de duración y velocidades de barrido diferentes, respectivamente [115]. (b) Polarización cíclica catódica en un refuerzo pasivo, con barridos más lentos que los de (a), mostrando una evolución que no alcanza el estado estacionario [117].



## 2 Objetivos del trabajo

La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), es un ente involucrado en la investigación y desarrollo asociado a las aplicaciones de la energía nuclear y, entre estas, la manipulación y disposición final de los residuos radioactivos generados por las actividades mencionadas. Con este propósito se creó el Programa Nacional de Gestión de Residuos Radioactivos (PNGRR). En este marco está prevista en la República Argentina la construcción de un repositorio para la disposición final de residuos radiactivos de nivel de bajo (RRNB). Este tipo de residuos requieren de un tiempo de confinamiento y aislamiento del medio ambiente de 300 años. Por lo tanto, uno de los requerimientos de durabilidad de los materiales a emplear en la construcción del repositorio es que su durabilidad sea mayor que dicho periodo. El modelo y diseño de repositorio seleccionado se basa en un sistema de barreras independientes y redundantes de hormigón armado, emplazado en una formación geológica, que también actúa como barrera. En este modelo la anteúltima barrera son celdas de hormigón armado y dentro de estas se encuentran los contenedores del mismo material, fabricándose estos últimos como premoldeados.

El hormigón armado es el material mayoritario en este tipo de repositorios, por lo que se requiere del desarrollo de hormigones de acuerdo a los requerimientos mecánicos y de durabilidad. De acuerdo al lugar donde sea construido podrán existir diferentes mecanismos de degradación. Respecto a la corrosión de los refuerzos, el medio al que estarán expuestos los contenedores será principalmente la atmósfera del medioambiente interior, pues se encontrarán dentro de las celdas. Por otro lado las celdas estarán expuestas a la atmósfera del medio ambiente exterior durante su etapa de construcción, en contacto la formación geológica sus cimientos, y luego en contacto con esta última por completo.

El requerimiento de durabilidad exige un comportamiento pasivo del refuerzo del hormigón durante período exigido, es decir una etapa de inducción según el modelo de Tuutti, de 300 años. Para esto, su velocidad de corrosión medida como velocidad de reducción de radio debe ser menor a  $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ , lo que es equivalente a una densidad de corriente de corrosión menor a  $0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Esto plantea el desafío de poder medir con precisión velocidades de corrosión muy bajas, siendo que con los métodos actuales que se reportan en la literatura se sobreestima su valor, pero no existe análisis que estimen cuanto mayor que la real es la velocidad de corrosión aparente medida.

En el marco descrito surge una de las líneas de este trabajo, que se basa en la comparación, desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo, de dos formulaciones de hormigón candidatas a ser empleadas en la construcción de un repositorio de RRNB, una fabricada con cemento pórtland normal y la otra con cemento pórtland puzolánico.

## Objetivos

Dentro de esta línea surge la necesidad de realizar el estudio mediante el análisis conjunto de diferentes parámetros, que se monitorearon durante 10 años, como lo son: el potencial y la velocidad de corrosión, la resistividad eléctrica del hormigón, la temperatura ambiente, la temperatura y la disponibilidad de oxígeno en el interior del material, y la penetración del dióxido de carbono.

A su vez se consideró imperante el estudio y comparación de la medición de la velocidad de corrosión a través de diferentes métodos. El primero de ellos se llevó a cabo mediante un instrumento comercial, denominado Gecor 6, el cual establece una metodología de referencia por ser ampliamente utilizado en estructuras civiles y en el monitoreo del repositorio de RRNB de El Cabril, España. Este instrumento permite medir en zonas confinadas del refuerzo, haciendo contacto con este (como electrodo de trabajo) y el resto de los electrodos son superficiales. Esto permite medir en diferentes zonas de los refuerzos en la forma de barras como mallas electrosoldadas, y en estas últimas permite la medición en zonas con y sin soldadura. El segundo método consistió en la medición de la corrosión de barras refuerzo con electrodos auxiliares embebidos y con un potencióstato/galvanostato de laboratorio. Esta configuración tiene la ventaja de elegir y ejecutar las técnicas electroquímicas adoptando un criterio propio, así como poder realizar el tratamiento de los datos de medición para realizar estudios y ajustes mediante modelos y estimar la velocidad de corrosión con mejor precisión. Mediante los dos métodos mencionados se monitorearon la resistividad eléctrica del hormigón, el potencial y la velocidad de corrosión del refuerzo. Se ha incluido un tercer método, mediante el empleo de sensores de corrosión embebidos, los cuales permiten monitorear además de los tres parámetros de los otros métodos, la disponibilidad de oxígeno y la temperatura interna del hormigón, realizando las mediciones mediante un potencióstato/galvanostato de laboratorio.

La necesidad de medir velocidades de corrosión muy bajas ( $<0,01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) lleva a la aplicación de técnicas electroquímicas de estado estacionario. Esto implica aplicar una señal de entrada de manera muy lenta, llevando varios días la duración de una medición. Las técnicas consisten en la modulación del potencial (entre los electrodos de trabajo y referencia) y la medición de la respuesta de corriente, o la modulación de la corriente (entre los electrodos de trabajo y contraelectrodo) y la medición de la respuesta de potencial.

En este contexto se planteó un trabajo de laboratorio que consistió en comparar las siguientes técnicas: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), de manera no estacionaria; extrapolación de la recta de Tafel catódica al potencial de corrosión, de manera cercana a ser estacionaria; y por polarizaciones cíclicas catódicas a diferentes velocidades de barrido y ajuste con un modelo, por resolución numérica, de las curvas experimentales. Respecto del último método, el modelo planteado es el de Randles, utilizando una relación de Butler-Volmer en la rama faradaica del circuito, debido a que las polarizaciones aplicadas son mayores a las que permiten realizar una aproximación lineal, y en la rama no faradaica se utilizó un elemento de fase constante, asumiendo que permanece inalterable frente a las polarizaciones que se desarrollan. Los barridos más lentos son los mismos que los empleados para la extrapolación de la recta de Tafel, los que llevaron entre dos a cuatro días, los que se comparan con barridos más rápidos que se ejecutan en diez minutos. El análisis requiere de la comparación entre barridos lentos y rápidos (no estacionarios), y estos con las otras técnicas mencionadas. Se agrega que, la aplicación de polarizaciones mayores, siempre que no sean destructivas y no modifiquen el estado del refuerzo, permiten una descripción más completa del sistema acero/hormigón dándole un marco de validez a la medición de la velocidad de corrosión con barridos rápidos, las que son practicables en la medición de estructuras de hormigón armado. Finalmente se realizó una implementación de este método en las probetas de hormigón armado

expuestas al medio ambiente exterior, aplicándola con barridos rápidos en las barras refuerzo con electrodos auxiliares embebidos.

Dentro de la condición de durabilidad de un repositorio RRNB, surge la necesidad enfocarse en las potenciales desventajas, sobre el comportamiento a la corrosión del refuerzo, asociadas a la existencia de productos de corrosión formados por la exposición al medio ambiente exterior antes de realizarse el hormigonado. Este aspecto se considera relevante, ya que un refuerzo pre-oxidado podría condicionar el comportamiento a la corrosión del refuerzo, impidiendo su correcta pasivación y que sus valores de velocidad de corrosión puedan resultar superiores al valor umbral requerido. A su vez, se planteó el interrogante de una potencial aplicación de refuerzos pre-pasivados, para lo cual se requiere de su estudio para analizar las potenciales mejoras, si las hay, respecto de un refuerzo en su condición de recepción.

Por lo planteado, se ha realizado un trabajo de laboratorio, con probetas de mortero, fabricadas con barras de acero pre-oxidadas intencionalmente por exposición al medio ambiente exterior; con barras pre-pasivadas con ácido nítrico concentrado; y con barras en su condición de recepción. Se prepararon probetas con los mencionados tipos de condición superficial previa al embebido, las que se distribuyeron en diferentes medios corrosivos.

En el capítulo siguiente se presentará el detalle del desarrollo del trabajo, comenzando por el trabajo de laboratorio diseñado para medir el efecto de diferentes condiciones superficiales en el comportamiento a la corrosión del refuerzo de acero. En la segunda parte se detallarán los métodos y técnicas de medición de la velocidad de corrosión del refuerzo de acero en estado pasivo. Por último, en la tercera parte se desarrollará el detalle del trabajo con probetas de hormigón, formuladas con cemento pórtland normal y cemento pórtland puzolánico, candidatos a ser empleados en la construcción de la instalación del repositorio, expuestas al medioambiente exterior.

Objetivos

## 3 Procedimiento experimental

En este capítulo se detallarán las técnicas experimentales empleadas en el presente trabajo. Se describen en la primera parte los ensayos llevados a cabo en el laboratorio para determinar el efecto de distintos acabados superficiales sobre la velocidad de corrosión del refuerzo de acero. En la segunda parte se describen los ensayos, y modelos planteados y resueltos para determinar la velocidad de corrosión en estado pasivo. En la tercera parte, se describirán las tareas relacionadas con el monitoreo en campo sobre probetas fabricadas con cementos candidatos a ser empleados en la construcción de la instalación de disposición final de residuos radioactivos de bajo nivel de actividad. En esta última parte se implementó, como primeras pruebas, la técnica estudiada en laboratorio (descrita en la segunda parte del presente capítulo), para medir la velocidad de corrosión en estado pasivo.

### 3.1 Estudio de refuerzos con diferentes estados superficiales

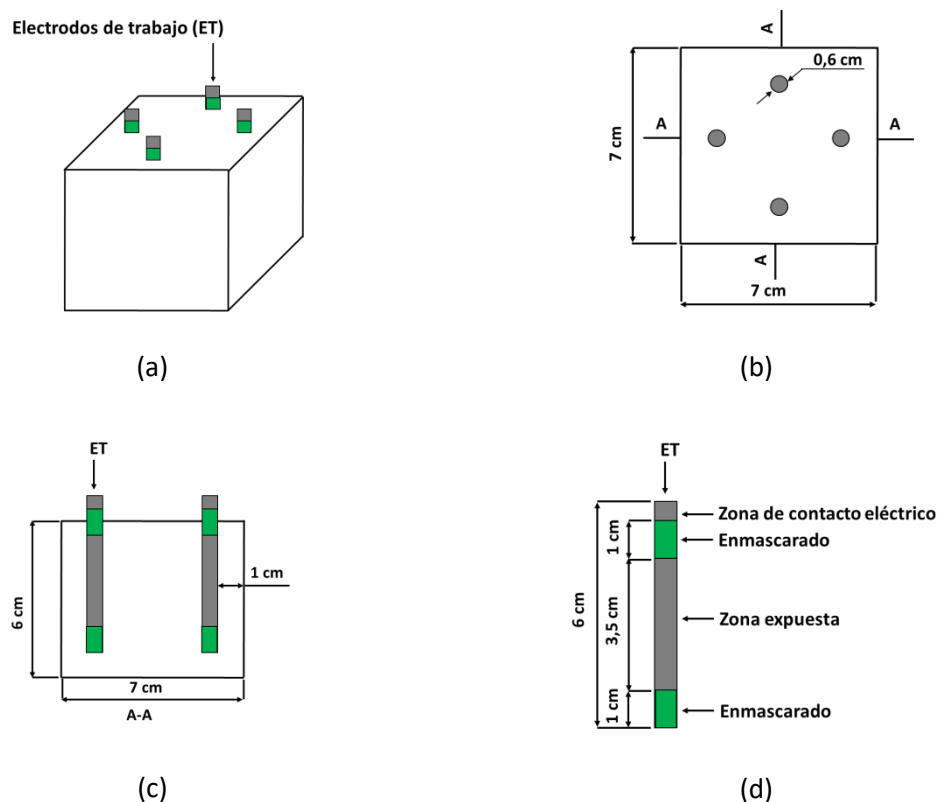
Se fabricaron probetas de laboratorio prismáticas de mortero, con barras de acero presentando diferentes estados superficiales previos al momento de ser embebidas, estos son: **pre pasivadas (PP)** en ácido nítrico concentrado, **pre oxidadas (PO)** en atmósfera exterior (a cielo abierto) y **as-received (AR)**. Las probetas fueron expuestas a diferentes ambientes de exposición durante aproximadamente 1450 días. En este periodo, los parámetros medidos fueron el potencial y la densidad de corriente de corrosión y la resistividad eléctrica del mortero. Se registraron las evoluciones temporales de cada parámetro para analizar el efecto de dichos estados superficiales sobre la susceptibilidad a la corrosión activa y los tiempos de depasivación en los diferentes medios.

Debido a que el objetivo es realizar un estudio comparativo de pocos años, se ha empleado una relación relación agua/cemento alta y un espesor de recubrimiento bajo, asegurando un mortero poroso y un recorrido corto de transporte de especies agresivas de los medios corrosivos. De este modo el trabajo se enfoca en las potenciales ventajas y desventajas de las diferentes condiciones superficiales del refuerzo en los diferentes medios corrosivos.

### 3.1.1 Diseño de probetas y materiales

Las dimensiones de las probetas de mortero son de  $7 \times 7 \times 6$  cm<sup>3</sup>. Fueron elaboradas con relaciones agua/cemento (a/c) de 0,6 y arena/cemento (s/c) de 3, empleando agua sin agregado de sales. Se embebieron 4 barras de 0,6 cm de diámetro con la misma condición superficial, siendo el espesor de recubrimiento de 1 cm, como se muestra en la figura 3.1. La longitud expuesta de las barras embebidas fue de 3,5 cm, dejando un área expuesta de 6,6 cm<sup>2</sup>, delimitada con cinta de aislación eléctrica resistente al agua marca 3M (Scotch®) en las barras PP y AR, y con pintura epoxi (Revesta 4000, Revesta) en las PO. Según el diseño, se enmascaró la interfaz mortero/aire y el extremo de la barra embebido en el mortero (figura 3.1).

Se elaboraron un total de 27 probetas, las que fueron expuestas en atmósfera interior, en atmósfera de humedad relativa del 98 %, inmersión parcial en agua de potable e inmersión parcial en solución de cloruro de sodio (NaCl) de concentración del 3,5 % en peso. La cantidad de probetas expuestas a los mencionados medios corrosivos, según la condición superficial, se detalla en la sección 3.1.4.



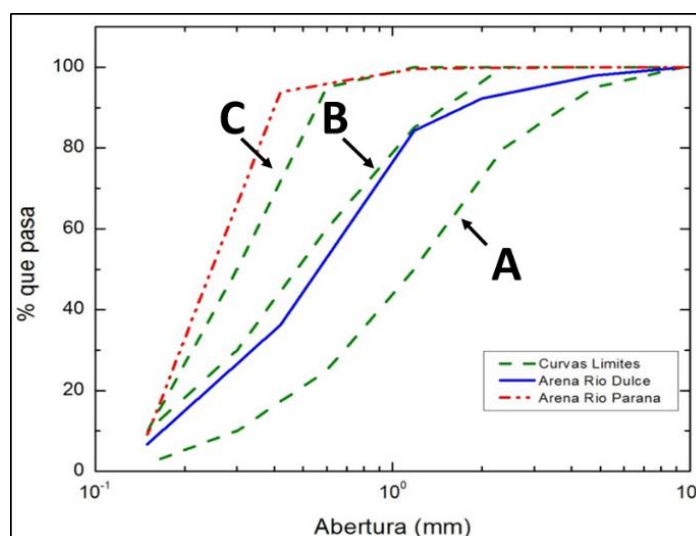
**Figura 3.1.** Esquema de probeta de laboratorio de mortero empleada para la comparación del comportamiento a la corrosión del refuerzo con diferentes condiciones superficiales. (a) Vista en perspectiva. (b) Vista superior. (c) Corte transversal. (d) Vista transversal de una barra refuerzo.

### 3.1.1.1 Cemento

Se eligió el uso de cemento pórtland normal (CPN) debido a que es mayormente usado en la literatura, y permite la comparación de los resultados, eliminando la variable que pudiera ocasionar una matriz de mortero elaborada con un cemento de menor uso.

### 3.1.1.2 Arena

La arena usada es de origen fluvial, extraída de canteras del Río Dulce en la provincia de Santiago del Estero, cuya granulometría se presenta en la figura 3.2 (curva azul), según fue caracterizada para otros trabajos del grupo [101]. La reglamentación CIRSOC 201 [118] sobre construcciones de hormigón armado vigente en Argentina, establece que el agregado fino a utilizar en las mezclas debe tener una granulometría continua, comprendida dentro de los valores definidos por dos de las tres curvas límites, indicadas con A, B y C en la figura 3.2. Las arenas que posean una curva granulométrica comprendida entre las curvas B y C, son aptas para construcciones civiles de menores prestaciones, y las que se encuentren entre las curvas A y B, para hormigones de altas prestaciones. A diferencia del agregado disponible en el mercado de corralones de materiales de Buenos Aires (arena del Río Paraná), representada con la curva roja, la arena utilizada cumple con la condición de granulometría antes mencionada.



**Figura 3.2.** Granulometría establecida para la arena de construcción civil y curva granulométrica de la arena usada para preparar las probetas de laboratorio. Las curvas A, B, C indican los límites granulométricos establecidos por la reglamentación CIRSOC 201 [118].

### 3.1.1.3 Barras para refuerzo

Las barras son de acero al carbono SAE 1040 trefiladas, cuya composición química se detalla en la tabla 3.1. En la misma tabla se presenta la composición de las barras de acero inoxidable empleadas en la otra línea de trabajo de laboratorio que se describirá en la sección 3.2, en la que se emplean también las barras de acero al carbono de la presente sección.

**Tabla 3.1.** Composición química de los aceros utilizados en la fabricación de probetas.

Tipo de acero	% C	% Mn	% Si	% P	% S	% Cr	% Ni	% Mo
SAE 1040	0,37–0,44	0,60–0,90	0,15–0,35	≤ 0,04	≤ 0,05	-	-	-
AISI 316L	0,02–0,03	2	0,75	0,045	0,03	16–18	10–14	2–3

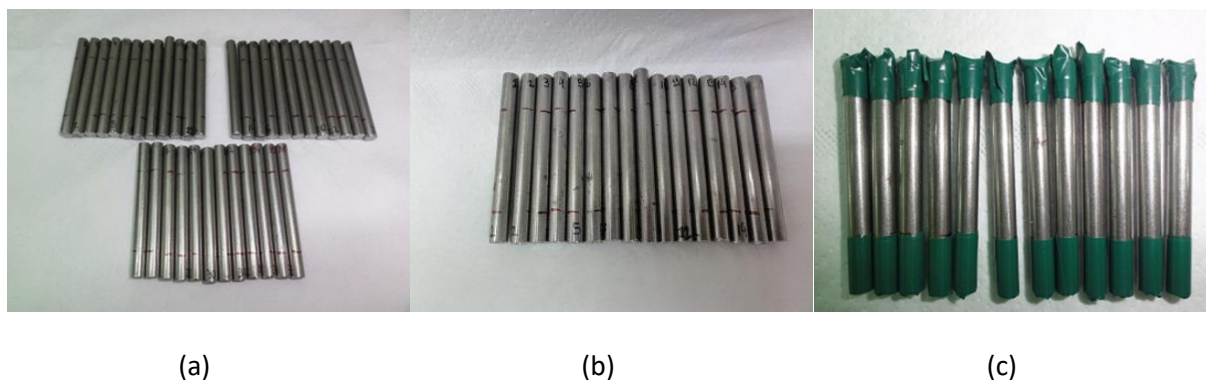
La condición de recepción es en longitud de 6 m y engrasadas para su protección a la corrosión durante su almacenamiento. Se realizaron cortes, para obtener barras de longitud de 6 cm y se suavizaron los bordes con malla 600. Se desengrasaron con acetato de etilo en agitación con ultrasonido durante diez minutos, repitiendo el procedimiento tres veces. Una vez desengrasadas se procedió a la preparación según la condición superficial buscada, como se expone a continuación.

### 3.1.2 Acondicionado y tratamiento superficial de barras

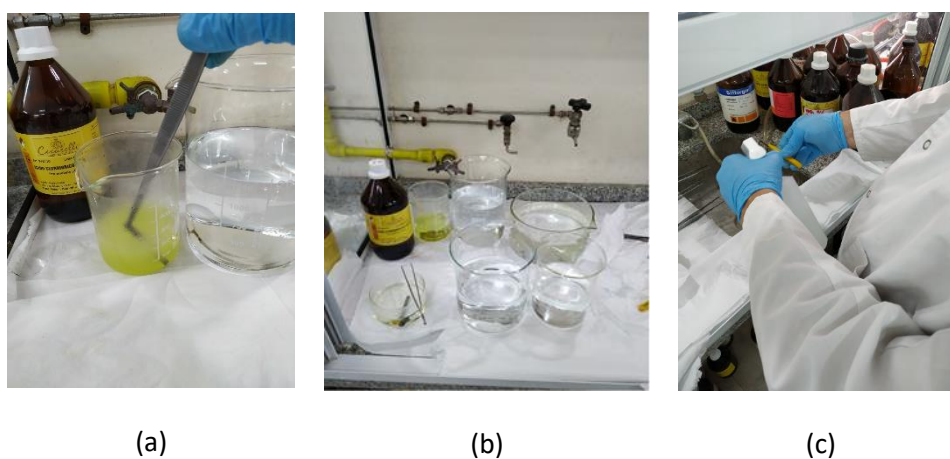
A partir del corte, pulido de borde y desengrasado, para preparar las barras en la condición AR se procedió directamente a su delimitación de área con la cinta aisladora plástica, la cual posee resistencia al agua. En la figura 3.3 se muestran fotografías de las barras desengrasadas (a) y (b), y con la superficie delimitada por la cinta plástica (c).

A partir del corte, pulido de borde y desengrasado, las barras PP se obtuvieron primero por decapado y luego por el pasivado propiamente dicho. El decapado consistió en una inmersión durante cinco minutos en ácido clorhídrico (HCl) concentrado p. a. (36,5-38,0 %), seguido de dos enjuagues consecutivos por inmersión y agitación en agua Mili Q, cada uno en cristalizadores con un litro de agua, y enjuague final con el mismo tipo de agua mediante 10 aplicaciones de pulverizado manual. El objetivo de este enjuague exhaustivo se debe a la necesidad de eliminar totalmente el cloruro, para evitar la contaminación de la película pasiva con esta especie.

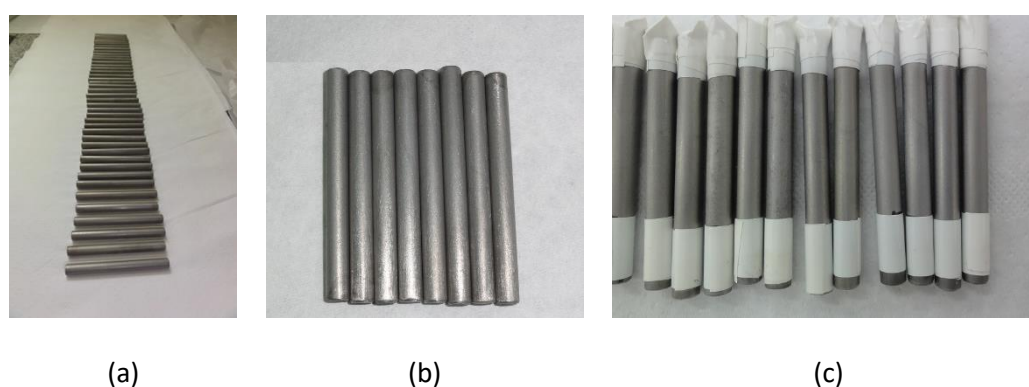
Luego se procedió al pasivado por inmersión en ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado p. a. (67 %) durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se realizaron dos enjuagues consecutivos por inmersión y agitación suave en agua Mili Q, cada uno en un cristalizador con 0,5 litros de agua, y un enjuague final con el mismo tipo de agua y mediante 10 aplicaciones de pulverización manual. Una vez enjuagada cada barra, se efectuó el secado mediante aire caliente con secadora manual. Terminado el proceso de pasivado, se delimitó el área de las barras mediante la misma cinta empleada en las barras AR. En la figura 3.4 se muestra el proceso de pasivado y en la figura 3.5 las barras pasivadas y su área delimitada.



**Figura 3.3.** Preparación de barras as-received. (a) y (b) Cortadas, desengrasadas, suavizado los bordes y marcados los límites de área expuesta. (c) Luego de haber delimitado el área con cinta plástica.



**Figura 3.4.** (a) Decapado en HCl concentrado p. a. (b) Pasivado en HNO<sub>3</sub> concentrado p. a. (c) Enjuague por pulverizado de agua.

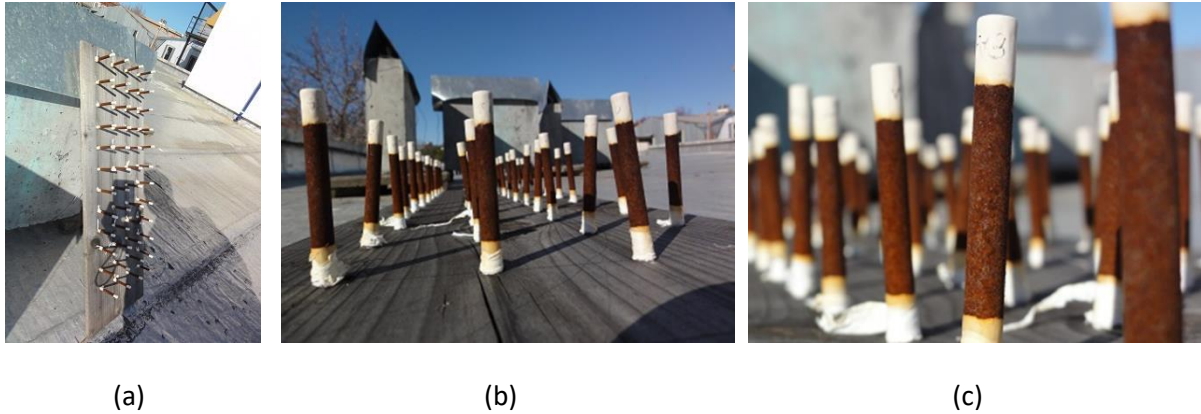


**Figura 3.5.** (a) Fotografía de las barras pasivadas. (b) Ídem (a), pero con mayor detalle. (c) Barras pasivadas con el área delimitada con cinta plástica.

Para preparar las barras PO, se partió de las barras desengrasadas, se delimitó el área con la pintura epoxi, dándole dos manos de pintura, con una espera de 48 horas entre ambas para ser expuestas al medio exterior. Una vez pintadas, las barras fueron insertas por uno de sus extremos en agujeros no

## Procedimiento Experimental

pasantes en un soporte de madera, envolviendo los extremos de las barras con cinta de teflón, para asegurar que estén fijas y evitar caídas por el viento. Este ensamble fue expuesto al medio exterior, a cielo abierto, en una terraza del Centro Atómico Constituyentes. Por ser expuestas a cielo abierto, las barras no solo se oxidarán por exposición al aire con humedad relativa promedio del 70 %, sino que también por mojado directo debido a las lluvias. En la figura 3.6 se muestran las mencionadas barras en proceso de oxidación a los tres meses de exposición.



**Figura 3.6.** Fotografías del ensamble de barras insertas en soporte de madera, expuestas al medio ambiente exterior para su oxidación natural.

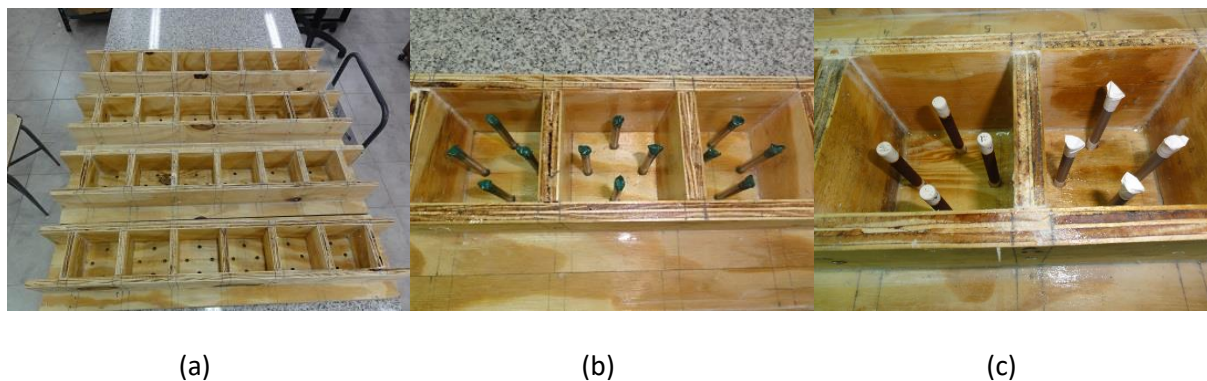
### 3.1.3 Preparación de probetas

Se emplearon moldes de madera con agujeros ubicados en su base según diseño (figura 3.1), y en estos se insertaron las barras de acero con las diferentes condiciones superficiales.

El mezclado se realizó con mediante una máquina comercial (Cosacov) que, de acuerdo con su capacidad, requirió la preparación de cinco partidas de pasta de mortero para preparar seis probetas prismáticas por partida y completar la preparación de 27 probetas. La mezcla se realizó de acuerdo a la norma ASTM C-305 [119] que establece el siguiente procedimiento:

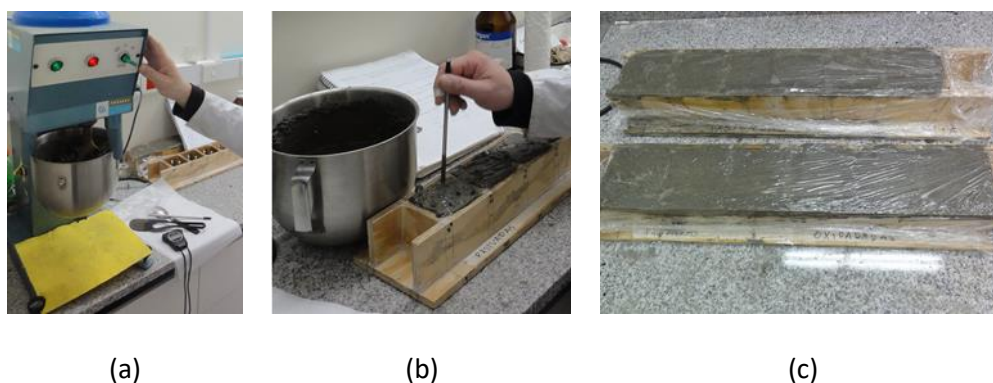
- En el recipiente de la mezcladora colocado del agua.
- Agregado del cemento y mezclado durante 30 segundos a baja velocidad (62 rpm).
- Agregado de la arena en 30 segundos, mientras se mezcla a baja velocidad.
- Detenido de la mezcladora y arranque a velocidad media (125 rpm) durante 30 segundos.
- Corte del mezclado y reposo de la mezcla durante 90 segundos. Durante los primeros 15 segundos se realiza el raspado de las paredes del recipiente para desprender el material que queda adherido.
- Mezclado durante 60 segundos a velocidad media.

Cada probeta se preparó con cuatro barras en la misma condición superficial. En cada partida de mortero se ubicaron igual cantidad con barras AR, PP y PO, de modo de obtener la misma cantidad de probetas por cada condición superficial y partida. En la figura 3.7 se muestran fotos del proceso de armado de los moldes y la ubicación de las barras de acero con los diferentes estados superficiales.



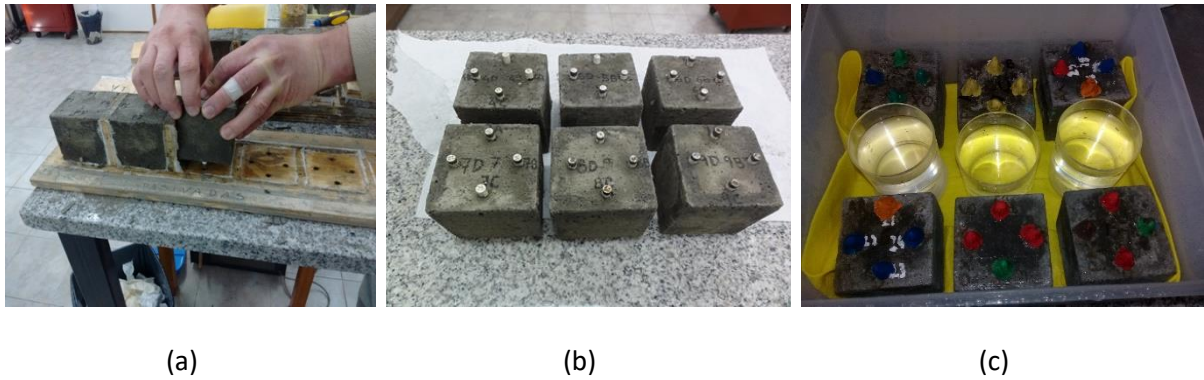
**Figura 3.7.** Preparación de probetas de laboratorio. (a) Armado de moldes. (b) ubicación de barras en la condición AR. (c) Ubicación de barras PP y PO.

La figura 3.8 se muestra el proceso de preparación de mortero y moldeado, en (a) el mezclado de materiales, en (b) el llenado y compactado de moldes y en (c) el moldeado terminado y el mortero en proceso de fraguado. En la última etapa (c) los moldes llenos con el mortero se recubrieron con film de PVC, por la cara de terminación, de modo de evitar la pérdida de agua necesaria para los procesos de hidratación (figura 3.8 (c)).



**Figura 3.8.** Preparación de probetas de laboratorio. (a) Mezclado de materiales. (b) Llenado y compactado del mortero por varillado. (c) Protección del mortero durante proceso el fraguado.

Las probetas fueron curadas durante 28 días. La cámara de curado, consta de un recipiente plástico con cierre hermético mediante tapa, y dentro de esta se ubican recipientes plásticos con solución saturada de sulfato de potasio, el cual establece en su interior una humedad relativa mínima del 98% a temperatura ambiente. La figura 3.9 muestra fotos de las probetas luego de desmoldadas a las 24 horas y durante su exposición en la cámara de curado.



**Figura 3.9.** Preparación de probetas de laboratorio. (a) Desmoldado de probetas. (b) Probetas desmoldadas. (c) Curado en recipiente plástico con humedad del 98 %.

### 3.1.4 Exposición en diferentes medios corrosivos

Luego del curado, las probetas fueron expuestas al ambiente interior de laboratorio (figura 3.10) durante 90 días, con temperaturas promedio de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y humedad relativa de aproximadamente  $60\text{ }%$  ( $\pm 20\text{ }%$ ). Como se mencionó anteriormente, los medios corrosivos a los que se expusieron las probetas fueron: ambiente interior del laboratorio denominado como **HR**; ambiente con humedad relativa del 98 %, denominado como **HR98**; inmersión parcial en agua potable de red, denominado como **AD** e inmersión parcial en agua marina (3,5 % en peso de NaCl), denominado como **AM**. En la tabla 3.2 se detallan la distribución de probetas en cada medio corrosivo, según su condición superficial; mientras que en la figura 3.11 se muestran las probetas expuestas en estos medios.



**Figura 3.10.** Probetas en reposo antes de ser expuestas a los diferentes medios corrosivos.

**Tabla 3.2.** Distribución de probetas según la condición superficial de las barras de acero embebidas en los diferentes medios corrosivos.

Medio corrosivo\condición superficial	As-received	Pre-pasivadas	Pre-oxidadas
HR	2	2	2
HR98	2	2	2
AD	2	2	2
AM	3	3	3



(a)



(b)



(c)



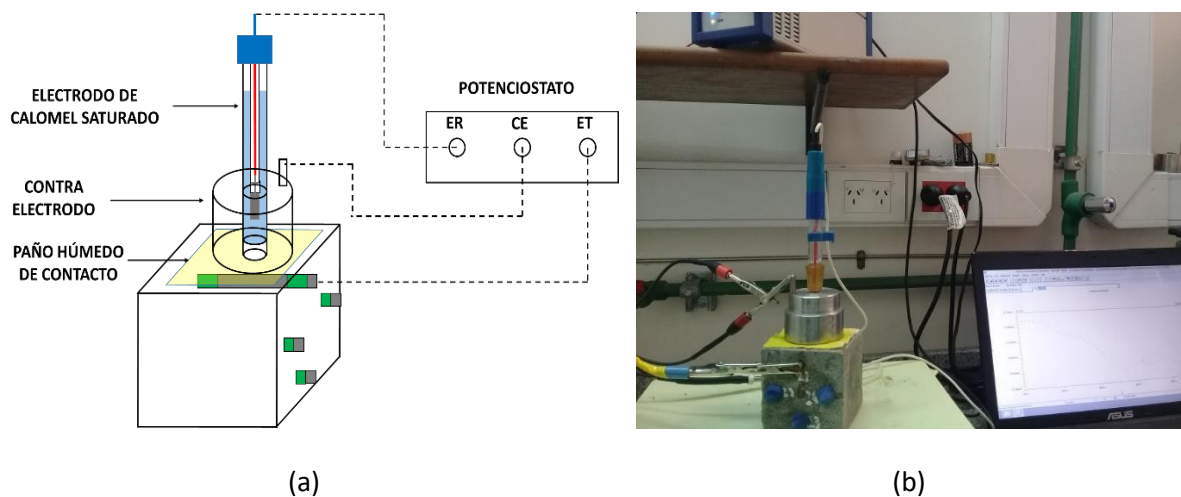
(d)

**Figura 3.11.** Exposición de probetas a los diferentes medios corrosivos. (a) Ambiente de laboratorio. (b) Ambiente con humedad relativa del 98 %, previo al tapado del recipiente plástico que contiene las probetas. (c) Inmersión en agua Mili Q. (d) Inmersión en agua marina (3,5% en peso de Cl<sup>-</sup>).

### 3.1.5 Mediciones electroquímicas

Se monitorearon el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la resistividad eléctrica de la matriz de mortero ( $\rho$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). A su vez, se trazaron curvas de polarización en probetas inmersas en solución de NaCl para determinar el tipo de mecanismo de corrosión cuando la densidad de corriente de corrosión monitoreada arrojó valores correspondientes a corrosión activa. Las curvas se trazaron tanto en barras en corrosión activa como pasiva y su análisis fue complementado con observación por microscopía electrónica de barrido (MEB), en un microscopio Phillips, SEM-FEI Quanta 200.

Las mediciones se realizaron con un potencióstato/galvanostato Gamry modelo Reference 600. Se empleó un electrodo de referencia (ER) de calomel saturado y un contraelectrodo (CE) de acero inoxidable austenítico. Ambos electrodos son exteriores a las probetas, ubicados sobre la cara correspondiente al espesor de recubrimiento del electrodo de trabajo (ET) (barra de acero embebida en medición). El CE es cilíndrico y en su centro posee un agujero cilíndrico pasante, dentro del cual se ubica y sostiene verticalmente el ER, ambos en contacto con el mortero a través de un paño húmedo, tal como se muestra en la figura 3.12.



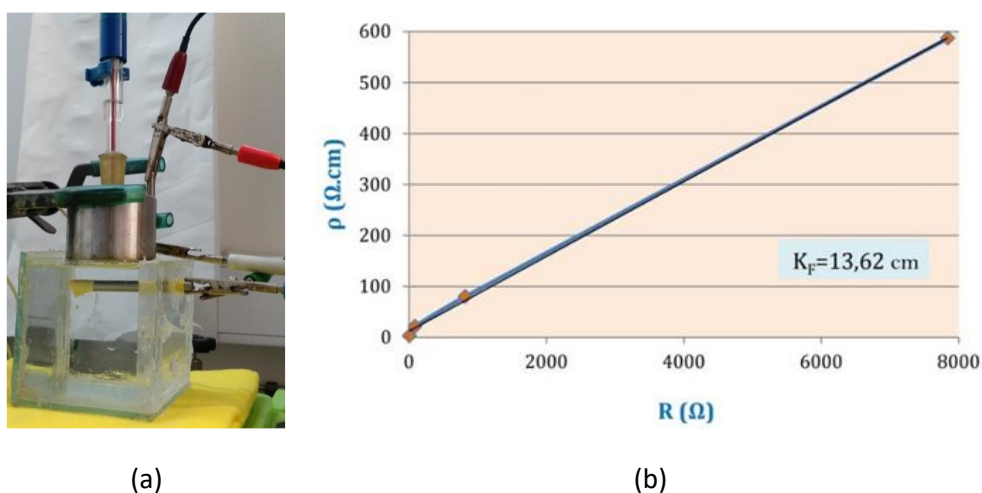
**Figura 3.12.** Configuración y conexión de los diferentes electrodos en la medición electroquímica. (a) esquema ilustrativo. (b) Fotografía de durante una medición de una probeta.

#### Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica ( $\rho$ ) se calcula a partir de la resistencia del electrolito ( $R_e$ ) entre ER y ET, la cual es multiplicada por un factor geométrico de forma ( $K$ ). La medición de  $R_e$  se llevó a cabo por el método espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en el intervalo de frecuencias de  $10^4$ -1 Hz (5 puntos por década), de modo de tomar el valor de la impedancia a la frecuencia a la que la parte imaginaria es aproximadamente nula y el comportamiento del sistema sea puramente resistivo. Para refuerzos pasivos esta frecuencia fue del alrededor  $10^3$  Hz y se volvió levemente inferior cuando el comportamiento tornaba activo.

El factor  $K$  se calcula empleando una celda de vidrio de las mismas dimensiones, y con la misma configuración de electrodo de trabajo (barra AR), de contraelectrodo y electrodo de referencia que en

las probetas de mortero (figuras 3.1 y 3.12). La celda se llena con diferentes soluciones de KCl de concentración y resistividad conocida, sugerida por la norma ASTM D1125-95 [120]. En cada solución se mide la resistencia eléctrica de igual manera que se mide en las probetas, y se graficó  $\rho$  vs.  $R_e$ , obteniendo una recta donde el factor  $K$  es la pendiente. Este factor ya fue determinado anteriormente por el grupo de trabajo [9], mostrándose en la figura 3.13 (a) la celda completa al momento de la ejecución del ensayo y en la (b) la recta resultante ( $\rho$  vs.  $R_e$ ). Se dará una descripción detallada de este ensayo en la sección 3.3.7.3, donde se explica el que fue realizado en el presente trabajo para medir el coeficiente  $K$  de las probetas de hormigón.



**Figura 3.13.** Determinación del factor geométrico ( $K$ ) para calcular la resistividad del mortero  $\rho_e$ , a partir de la medición de la resistencia eléctrica ( $R_e$ ), extraída de [9].

### Potencial de corrosión

El potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) se midió registrando el potencial de circuito abierto (entre ET y ER), esperando el tiempo suficiente para que se establezca su valor. Si el valor que toma  $E_{corr}$  no es lo suficientemente estable, tendrá influencia en el desarrollo del potencial cuando se polarice mediante la técnica de pulso galvanostático (i.e. medición de  $i_{corr}$ ) y la incerteza de la técnica podría ser grande. El criterio adoptado de estabilidad de  $E_{corr}$  se basó en asegurar una incerteza menor al 5 % en la técnica en la medición de  $i_{corr}$ . Dado que el tiempo de aplicación del pulso galvanostático fue de 120 s, con una corriente tal que de la polarización máxima alcanzada sea de 20-30 mV, la variación de  $E_{corr}$  debe ser menor a 1 mV al cabo de 120 s.

### Velocidad de corrosión

Se monitoreo la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) mediante la técnica de pulso galvanostático, cuyos fundamentos teóricos fueron explicados en la sección 1.4.4.2. La duración del pulso fue de 120 s y su intensidad se fijó de modo que hasta el instante final, la polarización alcanzada por la barra de acero esté en el intervalo de 20-30 mV respecto al  $E_{corr}$ .

## 3.2 Medición de velocidad de corrosión pasiva

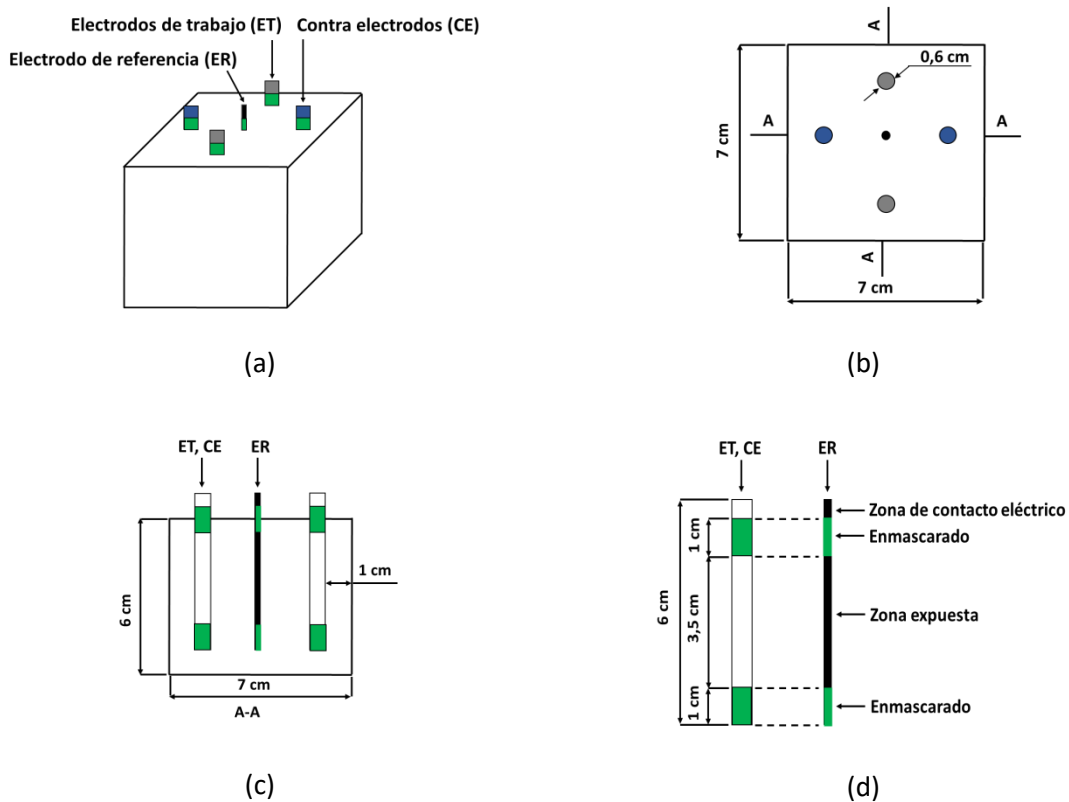
En esta parte del trabajo se compararon diferentes técnicas de medición de la velocidad de corrosión en estado pasivo. Se compararon las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica, extrapolación de la recta de Tafel catódica al potencial de corrosión y por modelización del sistema refuerzo/hormigón, resolución numérica y ajuste. Respecto del último método, una vez planteado el modelo del sistema acero/electrolito, se realizaron resoluciones numéricas calculando las respuestas a polarizaciones cíclicas catódicas con diferentes velocidades de barrido y estas fueron ajustadas a las curvas experimentales de polarización análogas, donde el parámetro  $i_{corr}$  es uno de los parámetros de ajuste presentes en el modelo.

### 3.2.1 Diseño de probetas y materiales

Se fabricaron probetas de laboratorio, con las mismas características que las descritas en la sección anterior respecto a dimensiones, formulación, relación de mezcla y preparación del mortero. Sin embargo, en estas probetas se empleó un electrodo de referencia de estado sólido y contraelectrodos de acero inoxidable embebidos. En la figura 3.14 se muestran los esquemas del diseño de las probetas.

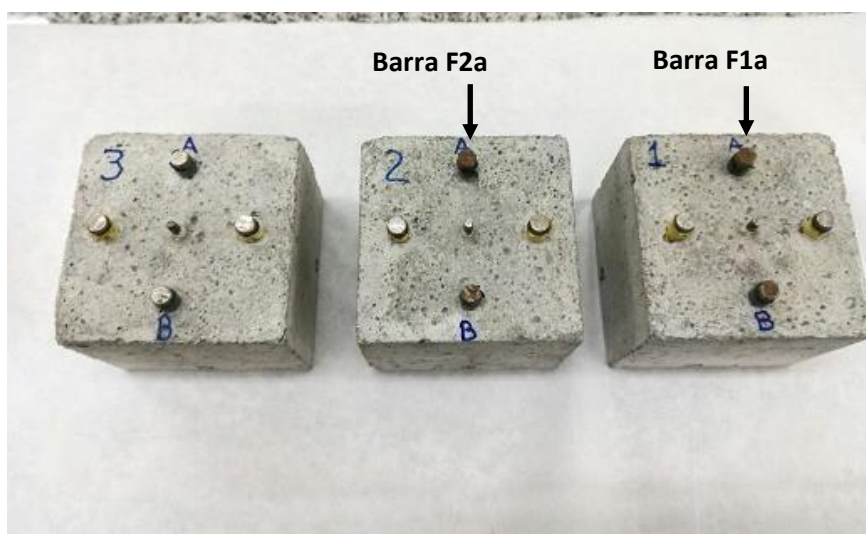
El electrodo de referencia es del tipo **metal/óxido metálico (MOM)**. Este electrodo consiste en un alambre de titanio de 2 mm de diámetro, recubierto con óxidos de titanio y dopado con óxidos de iridio en dos estados de oxidación. La reacción de óxido-reducción entre ambos estados fija el potencial de este electrodo [121]. Este alambre fue cortado de la misma longitud que las barras de acero y se enmascararon los extremos de manera de dejar expuesta una longitud igual que aquellas. El contra electrodo consta de dos barras de acero inoxidable de la misma longitud, diámetro y longitud expuesta que aquella de acero al carbono (figura 3.12). Tanto para las barras de acero, como las de acero inoxidable, el espesor de recubrimiento fue de 1 cm (figura 3.12 (c)).

Las probetas fueron curadas durante 28 días en cámara húmeda (humedad relativa del 98 %) y luego se expusieron al ambiente interior del laboratorio, con temperaturas promedio de 25 °C ( $\pm 2$  °C) y humedad relativa de aproximadamente 60 % ( $\pm 20\%$ ) durante 9 días. Desde entonces, se mantuvieron en una cámara de acrílico cerrada y sellada, con control de humedad relativa y temperatura.



**Figura 3.14.** Diseño de probetas de laboratorio, con electrodos auxiliares embebidos. (a) Vista en perspectiva. (b) Vista superior. (c) Vista de corte transversal. (d) Corte transversal de electrodo de trabajo (ET) y contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (ER).

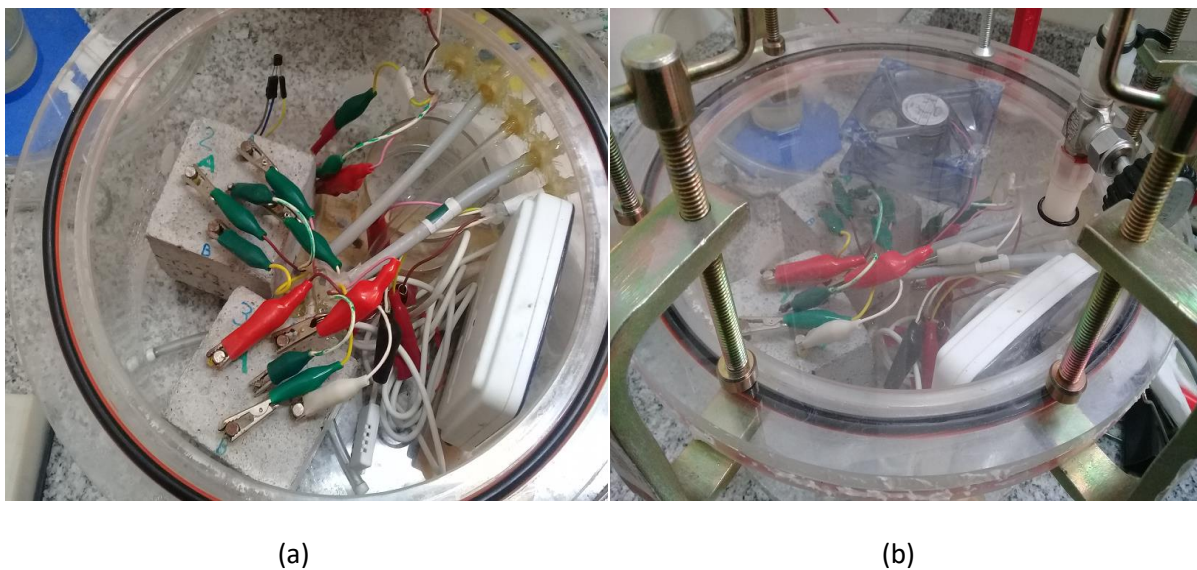
Se prepararon tres probetas, habiéndose realizado las mediciones electroquímicas en dos barras pertenecientes, cada una a una probeta diferente denominadas como F1a y F2a, como se muestra en la figura 3.15.



**Figura 3.15.** Probetas en reposo luego de ser desmoldadas indicando las barras ensayadas.

### 3.2.2 Medio corrosivo

El medio al que se expusieron estas probetas fue atmosfera con humedad y temperatura controladas en 85 % ( $\pm 0,5$  %) y 25° C ( $\pm 0,5$  °C) respectivamente. Para esto se diseñó una cámara con cierre sellado con O-ring y presión mediante aprietes con sargentos metálicos, la que incluye un ventilador interior (*cooler* de electrónica), para homogenizar y estabilizar la temperatura y humedad con mayor rapidez, por circulación forzada del aire interior. Además, se incluyeron cables de conexión eléctrica entre el interior y exterior para las probetas, el sensor de temperatura y ventilador, los cuales fueron sellados con pegamento epoxi. El monitoreo y control de la temperatura y humedad se detallará a continuación. En la figura 3.16 (a) se muestran fotos de la cámara de acrílico con los cables que conectan eléctricamente el interior de la cámara con el exterior y en la (b) la cámara cerrada con las probetas en el interior conectadas.



**Figura 3.16.** Cámara de atmósfera controlada en temperatura y humedad. (a) Cámara abierta, mostrando cables (de red) y conexiones a las probetas, al sensor de temperatura y al ventilador. (b) Cámara cerrada durante el experimento.

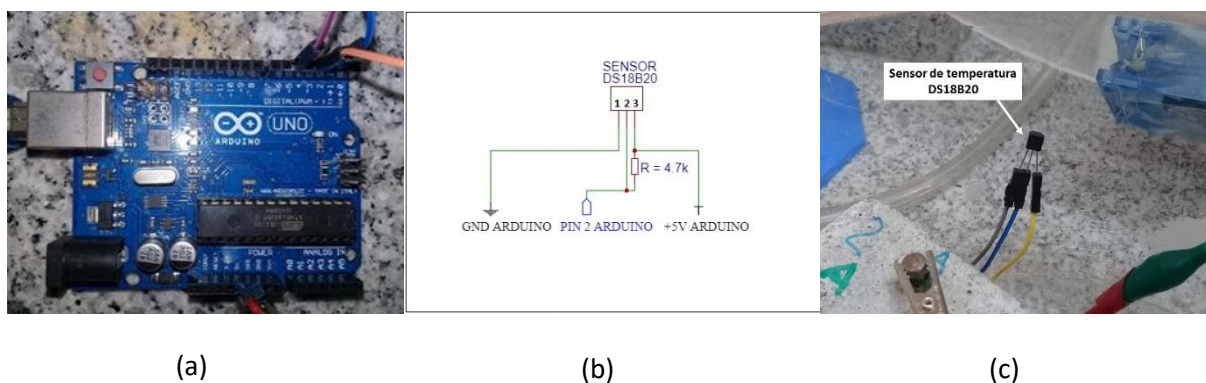
#### Control de temperatura

La estabilidad de temperatura se consiguió mediante circuito electrónico ARDUINO UNO, el que se muestra en la figura 3.17 (a). Este circuito se comunica con un caloventor eléctrico de 1 kW (electrodoméstico convencional) externo a la cámara, un sensor de temperatura y un ventilador internos a la cámara.

A partir de estos se construyó y programó un controlador en lenguaje C++, lenguaje propio de operación del mencionado circuito. El encendido/apagado del caloventor, dependiendo del valor de temperatura registrado por el sensor, se realiza a través de un relé que, por conexión al circuito, recibe la instrucción de encender o apagar.

El sensor de temperaturas usado es marca DALLAS modelo 18B20; es un sensor encapsulado que proporciona los datos de temperatura de manera digital. Dentro del encapsulado se encuentra

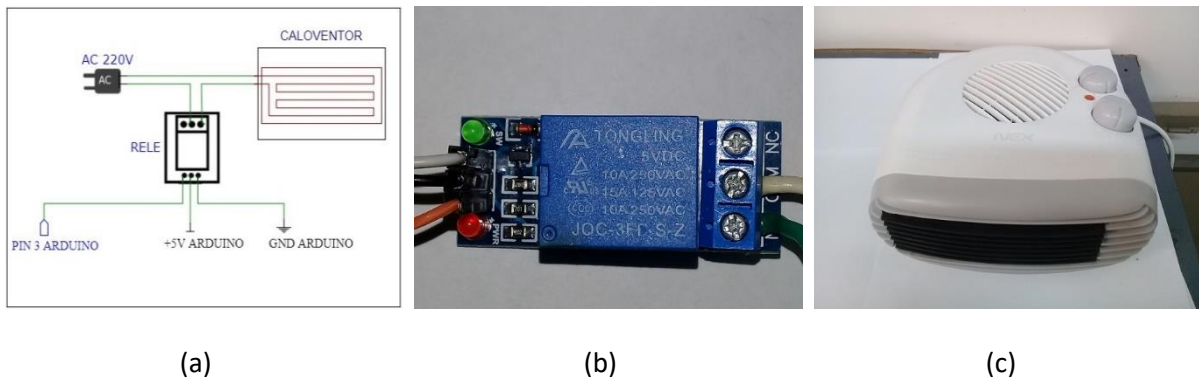
integrado un conversor analógico digital a través de su protocolo propio de comunicación compatible con el circuito ARDUINO UNO. Consta de tres terminales, las cuales se conectan al circuito según el siguiente diseño: (1) denominado GROUND, para su conexión a la tierra del circuito; (2) denominado DATA, por el cual se transmite la salida digital de corriente al circuito; (3) denominado Vdd, es el que, por conexión al circuito, recibe alimentación con tensión de 5 V respecto a tierra. De este modo la entrada analógica de potencial entre (1) y (3) da como respuesta una salida de corriente, cuya intensidad depende de la temperatura, siendo esta última digitalizada por el propio sensor de temperatura. La toma de datos digitales y su procesamiento por software y conversión a temperatura (según calibración) se realiza a través librerías disponibles en la plataforma de ARDUINO. Se escribió el código, invocando las librerías del sensor de temperatura, el cual se presenta en el Apéndice E (sección 6.5). El código permite que el caloventor se encienda cuando la temperatura en el interior de la cámara es inferior a los 24,85 °C y se apague cuando supera los 25,15 °C. La inercia térmica dentro de la cámara permite que la temperatura no supere los 25,2 °C cuando se apaga y no descienda de los 24,8 °C cuando se enciende. La figura 3.17 (b) muestra el plano electrónico de conexión del sensor de temperatura al circuito ARDUINO y la (c) una foto del propio sensor.



**Figura 3.17.** Sistema de control de temperatura. (a) Circuito ARDUINO conectado a los diferentes dispositivos. (b) Medición de temperatura mediante sensor DS18B20. (c) Foto del sensor DS18B20.

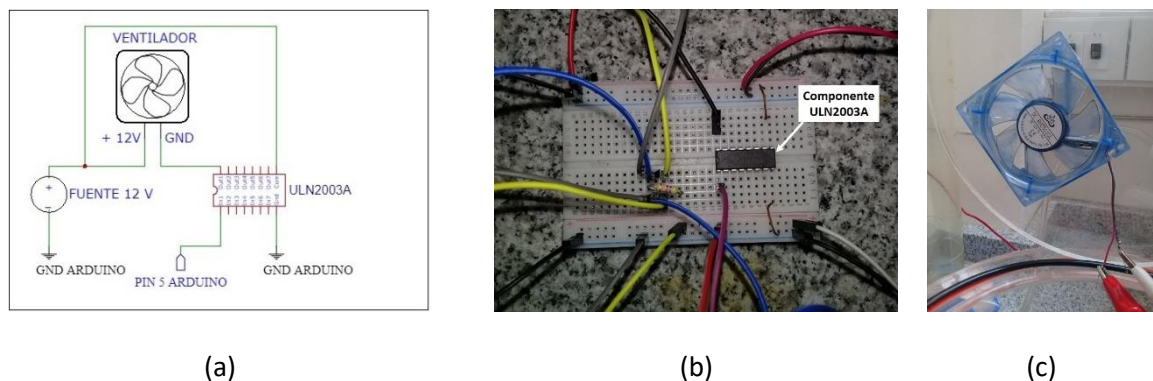
Se empleó un relé TONGLING, el cual incluye un circuito adaptado a la comunicación con ARDUINO. El relé está diseñado de modo tal que, al conectar en modo normalmente abierto (*NO*) con la salida digital del circuito, con la sentencia *LOW* se cierra la compuerta para activar el artefacto eléctrico. De este modo, la sentencia *HIGH* es la que desactiva el artefacto. En la figura 3.18 (a) se muestra el plano de encendido y apagado del caloventor, en (b) se muestra una foto del relé conectado y en (c) una foto del caloventor usado.

## Procedimiento Experimental



**Figura 3.18.** Esquemas electrónicos de control de temperatura. (a) Plano del accionado y apagado de caloventor (b) Foto del relé. (c) Foto del caloventor.

El ventilador empleado es uno de electrónica (*cooler*), de alimentación con corriente continua de 12 V. Se programó el accionamiento y apagado del ventilador interno a través del circuito y al mismo tiempo que lo haga el caloventor. El accionador del ventilador se realiza mediante un dispositivo electrónico denominado ULN2003A, el cual consta en un arreglo de transistores y otros microcomponentes que permiten el correcto accionar (sin captura de ruido) del ventilador. En la figura 3.19 (a) se muestra el esquema del circuito de control de encendido y apagado del ventilador, en la (b) una foto del componente UNL2003A y en (c) una foto del ventilador, adherido al lado interno de la tapa de la cámara.



**Figura 3.19.** (a) Plano del accionado y apagado de ventilador (b) Foto del dispositivo ULN2003A conectado en protoboard. (c) Foto del ventilador.

## Control de humedad

El grado de humedad se controla ubicando en la cámara un recipiente de vidrio (cristalizador), con solución saturada de cloruro de potasio (KCl). Esta solución, en un ambiente cerrado a 25 °C, establece una humedad relativa del 85 %.

### 3.2.3 Técnicas electroquímicas y modelización

Se realizaron mediciones electroquímicas según las técnicas mencionadas en la sección 3.2, y para el análisis de resultados se modelizó la interfaz acero/hormigón según el modelo de Randles. En la sección 1.4.1.4 fue detallado este modelo, resumiéndose sus características a continuación.

Existen dos caídas de potencial, una es la del electrolito, denominada como  $E_e$ , y la otra es la que se da en el espacio metal/electrolito, llamada faradaica y denominada como  $E_F$ , lo que da como resultado dos procesos en serie. Uno de estos procesos consta de la conducción eléctrica en el electrolito, el cual es un proceso de transporte de tipo óhmico y posee una resistencia eléctrica denominada como  $R_e$ , y la corriente que circula en este es la total (i. e.  $E_e = I_T \cdot R_e$ ).

En la condición de corrosión activa, en el espacio Fe/electrolito  $E_F$  es la fuerza impulsora la de dos procesos en paralelo. Uno es el proceso faradaico que incluye la reacción de oxidación y disolución del metal y el de reducción del  $O_2$ ; mientras que el otro es el asociado al almacenamiento y separación de cargas de la doble capa eléctrica, cuyo comportamiento se representó mediante un elemento de fase constante (CPE). La corriente asociada al proceso faradaico se llama corriente faradaica, se la denominó como  $I_F$  y su densidad de corriente  $i_F$ ; la cual se relaciona con  $E_F$  mediante la ecuación de Butler-Volmer (1.59). Por otro lado, la corriente asociada a la doble capa se llama corriente no-faradaica, se la denominó como  $I_{NF}$  y su densidad de corriente  $i_{NF}$  y su relación con  $E_F$  surge de las ecuaciones propias de un CPE.

En esta parte del trabajo **el refuerzo de acero se encuentra pasivado** y la caída de potencial entre metal y electrolito se denominará como  $V_F$ , ya que no necesariamente tiene asociación directa con el potencial faradaico (ver sección 1.4.1.3), y, si lo tiene, deberá desarrollarse el criterio y/o las hipótesis adoptadas. La caída de potencial Fe/electrolito será la suma de tres procesos en serie, según se desarrolló en la sección 1.3.4 (figura 1.11), planteándose para el sistema de estudio las siguientes hipótesis y procesos asociados:

- 1) La reacción anódica del Fe (metálico) e inyección de cationes  $Fe^{+2}$  en la película pasiva (formación de óxido), según la reacción (1.53), cuya caída de potencial se encuentra entre el metal y la película pasiva. En la literatura se desprecia esta caída de potencial, respecto a las caídas de potencial a través de la película pasiva y la interfaz película/electrolito [45,57]. Se plantea que se establece una distribución de cargas en la interfaz Fe/película, en donde, respecto a la densidad media, la densidad negativa se ubica en la zona superficial del metal y la positiva del lado de la película. Al mismo tiempo, el flujo iónico asociado a la distribución de carga se relaciona con la caída de potencial (Fe/película) mediante las ecuaciones propias de un CPE, que tiene en cuenta los procesos disipativos de las variables internas [122].
- 2) El proceso de migración a través de la película, dado por la caída de potencial en este. En la película pasiva se establece una distribución de cargas asociada a los perfiles de concentración de  $Fe^{2+}$  (y/o  $Fe^{3+}$ ) y  $O^2$ . Para los cationes del Fe la concentración disminuye desde la interfaz Fe/película hacia la de la película/electrolito; y viceversa para la concentración de los aniones  $O^2$ . La mayor concentración de cationes del Fe hacia la interfaz Fe/película está asociada a la densidad de carga positiva mencionada en el punto anterior (1). El flujo catiónico en función de la caída de potencial en la película pasiva está dada por la ley de Cabrera y Mott, expresada en la ecuación (1.56), la que puede expresarse como un término de Butler-Volmer (1.59). De igual manera que en el punto anterior, el flujo asociado a la distribución de carga se relaciona con la caída de potencial en la película mediante las ecuaciones propias de un CPE.

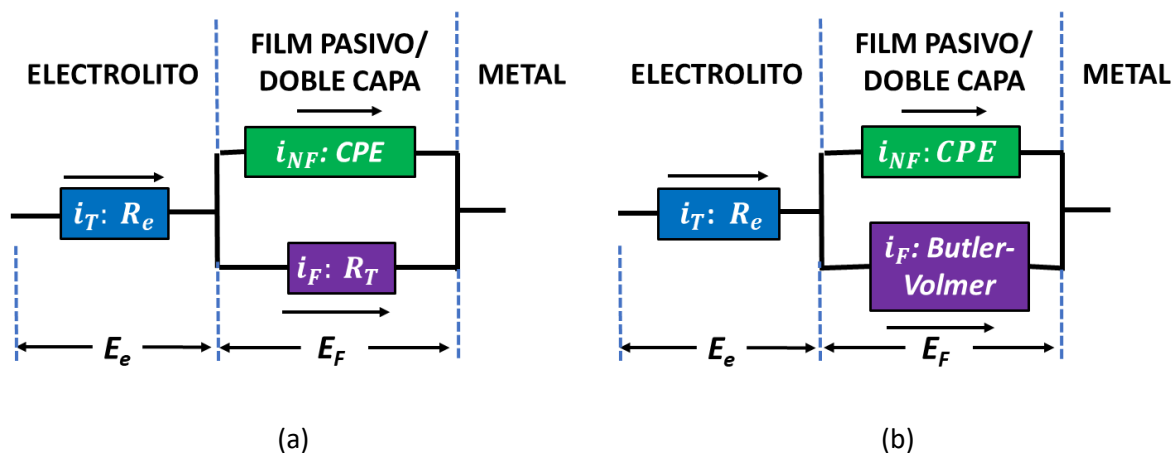
## Procedimiento Experimental

- 3) El proceso del transporte de cationes de hierro de la película pasiva al electrolito, según la reacción (1.54), conjuntamente con los procesos existentes de formación y disolución de la película pasiva, según la reacción (1.55); los tres procesos están influenciados por la caída de potencial película/electrolito. Los flujos iónicos asociados a cada uno de los tres procesos se relacionan con la caída de potencial mediante una exponencial de Butler-Volmer, una anódica para la disolución de los cationes del Fe en el electrolito (ecuación (1.57)) y, una anódica y una catódica para la formación disolución de la película pasiva respectivamente (ecuación (1.58)). De acuerdo a [45] la caída de potencial asociada a este proceso es menor a medida que el pH se incrementa, siendo del 35 % respecto a la caída de potencial en la película (2) para  $\text{pH} = 0,35$  y del 30 % para  $\text{pH} = 1,21$ . Teniendo en cuenta esta propiedad, se considera en el presente trabajo que esta caída de potencial es mucho menor que la del proceso (2), dado el pH alcalino del sistema de estudio. En este proceso también se plantea una distribución de cargas, en la que la densidad negativa se encuentra en la película pasiva y, la positiva en el electrolito y formando parte en la doble capa eléctrica. La densidad de carga negativa del lado de la película está asociada a la concentración de  $\text{O}^{2-}$ , mencionada en el punto anterior (2). Al igual que en los otros dos procesos, el flujo asociado a la distribución de carga se relaciona con la caída de potencial mediante las relaciones propias de un CPE.
- 4) La reacción catódica es la del oxígeno, regulada por la caída de potencial Fe/electrolito ( $V_F$ ).

En los tres primeros procesos descritos, el flujo catiónico será el mismo por tratarse de procesos en serie, no obstante, las caídas de potencial de cada uno son diferentes entre sí. Por lo desarrollado en los puntos anteriores, la caída de potencial a través de la película pasiva (2) es mucho mayor a las asociadas a los otros dos procesos, por lo que la caída total de potencial Fe/electrolito,  $V_F$ , es aproximada a la caída de potencial a través de la película pasiva.

Por otro lado, estos tres procesos en serie forman un circuito de tipo RC en serie, donde debe sustituirse cada capacitor por un CPE; mientras que la ley de Ohm de cada resistencia se reemplaza por las expresiones de tipo Butler-Volmer asociadas. Este circuito es equivalente a un RCRC cascada (sustituyendo capacitores y resistencias), en el que el capacitor único en una rama es el asociado a la doble capa eléctrica formada en el electrolito compensando la densidad de carga en el Fe, en vez de en la película pasiva. De este modo la caída de potencial a través de la doble capa comprende la caída total Fe/electrolito ( $V_F$ ). En la otra rama estarán las expresiones de tipo Butler-Volmer de los procesos (1) y (3) en serie con el proceso (2). Dado que las caídas de potencial de los procesos (1) y (3) se consideran despreciables respecto a la de (2), puede aproximarse el circuito como el paralelo del CPE de la doble capa eléctrica (Fe/electrolito) con el proceso (2). Esta aproximación lleva a un paralelo entre el CPE de la doble capa eléctrica, el de la distribución de cargas en la película pasiva y el proceso de migración en este. Podrá expresarse entonces un CPE equivalente, resultando un circuito que consta de un CPE en paralelo con una Butler-Volmer, componiendo a esta última un término de tipo anódico por la migración catiónica del proceso (2) y cuya densidad de corriente es igual a la de oxidación del Fe metálico, y uno catódico por la reacción de reducción del  $\text{O}_2$ . Es decir, esta ecuación de Butler-Volmer tiene la forma de un proceso faradaico por transferencia de carga con reacciones anódica y catódica simple.

La ecuación de Butler-Volmer no es lineal, por lo tanto, no puede tratarse matemáticamente como un sistema lineal e invariante en el tiempo (LTI). En cambio, cuando las polarizaciones son bajas, haciendo una aproximación lineal de esta ecuación, la corriente y el potencial se expresan mediante una relación de tipo óhmica, cuya resistencia se denomina de transferencia de carga  $R_t$ , siendo esta de tipo lineal. En la figura 3.20 (a) se esquematiza el circuito de Randles cuando se realiza la mencionada aproximación lineal; mientras en la (b) se esquematiza el mismo circuito, pero sustituyendo la resistencia de transferencia de carga por la relación de Butler-Volmer, usado cuando las polarizaciones son altas.



**Figura 3.20.** (a) Modelo de Randles aceptado en la literatura para el refuerzo de hormigón (comportamientos a polarizaciones pequeñas). (b) Modelo adaptado para altas polarizaciones.

### Espectroscopía de impedancia electroquímica

El objetivo de estas mediciones es medir velocidades de corrosión pasivas muy bajas, menores a  $10^{-2} \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ). Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600. Se midió por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) con una amplitud de 10 mV alrededor del  $E_{corr}$ , en el intervalo de frecuencias de 10 kHz – 0,1 mHz, midiendo 3 puntos por década. Las curvas fueron ajustadas con un circuito de Randles con un CPE en la rama no faradaica, según se muestra en la figura 3.20 (a). Se fijó el valor de la resistencia del electrolito ( $R_e$ ), la que se midió directamente a frecuencias de alrededor de  $10^3$  Hz, tomando el valor de la impedancia cuando el comportamiento es resistivo puro. A partir de los ajustes se obtuvieron los valores de los parámetros de resistencia de transferencia de carga ( $R_t$ ) y los del CPE,  $Y_0$  y  $\alpha$ . Una vez obtenida ( $R_t$ ), se calculó  $i_{corr}$  mediante la relación de Stern-Geary (ecuación (1.69)), la que también será calculada por los otros métodos.

### Polarización cíclica catódica

Se realizó polarización cíclica catódica (PCC) sin compensación de caída óhmica, comenzando desde  $E_{corr}$  hasta alcanzar  $-0,3 \text{ V vs } E_{corr}$  y luego invirtiendo el barrido de potenciales hasta el punto de partida, siendo las velocidades de barrido de 1; 0,1; 0,01; 0,005 y 0,002  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . El tiempo de descanso entre las mediciones fue el necesario para permitir que el potencial de circuito abierto se estabilice nuevamente cerca del  $E_{corr}$  inicial, lo que generalmente se cumplió en un tiempo menor a 24 horas. Los resultados de las pruebas EIE y PCC se presentan normalizados por el área expuesta nominal del acero.

### Extrapolación de las rectas de Tafel

A partir de las curvas semilogarítmicas (en corriente) de los dos barridos de PCC más lentos (a 0,005 y 0,002  $\text{mVs}^{-1}$ ) se calculó  $i_{corr}$  por el método de **extrapolación de la recta de Tafel catódica** hasta el potencial de corrosión., luego de llevar a cabo la corrección por caída óhmica (sección 1.4.3.2), la cual fue determinada previamente por EIE. Los valores obtenidos con ambas velocidades de barrido fueron comparados entre sí y, a su vez, con los calculados por los otros métodos.

## Ajuste mediante modelo

Se resolvió numéricamente la ecuación diferencial que rige el sistema del circuito de Randles de la figura 3.20 (b), en el dominio del tiempo mediante diferencias finitas. A continuación se describe brevemente el método de cálculo y modelado, siendo que se presenta en detalle en el Apéndice C (sección 6.3).

La ecuación diferencial contiene los siguientes parámetros: resistencia del electrolito ( $R_e$ ); en la rama no faradaica, los parámetros del CPE ( $Y_o$  y  $\alpha$ ); y en la rama faradaica, la  $i_{corr}$  y las pendientes de Tafel catódica y anódica ( $\beta_c$  y  $\beta_a$ ). Al modelar el sistema con un CPE en la rama no faradaica, se asume que este elemento no se modifica por la aplicación de potenciales elevados (300 mV). Al mismo tiempo, al modelar la rama faradaica mediante la relación de Butler-Volmer, se asume que el proceso está controlado por transferencia de carga. El hecho de aplicar polarizaciones altas invalida el modelado de esta rama mediante la resistencia de transferencia de carga, la cual surge de una aproximación de primer orden que solo es válida a polarizaciones pequeñas.

Antes de realizar los barridos se midió la resistencia del electrolito mediante la técnica de EIE, tomando el valor al cual la impedancia presenta un comportamiento resistivo puro (alrededor de los  $10^3$  Hz). De esta manera se substituyó este valor en la ecuación diferencial, el que estaba representado en esta como un parámetro.

Los restantes parámetros fueron substituidos por valores aproximados con los que se inician los cálculos, tomados de los resultados obtenidos de la técnica de EIE y extrapolación de las rectas de Tafel catódicas. Con estos valores, se resolvió la ecuación y se calculó la corriente total ( $I_T$ ) por el circuito, debida al potencial aplicado ( $V_T$ ). Se compararon las curvas calculadas de  $V_T$  vs.  $I_T$  con las experimentales para las correspondientes velocidades de barrido y se volvieron a calcular buscando los valores de los parámetros ( $i_{corr}$ ,  $\beta_c$ ,  $\beta_a$ ,  $Y_o$  y  $\alpha$ ) que optimizaron el ajuste a las curvas experimentales. El criterio tomado fue la minimización de la suma de los valores absolutos de las diferencias entre los datos experimentales y los calculados de la corriente, dividido por el número de puntos.

El intervalo de tiempo fue discretizado, dividiéndolo en intervalos de longitud  $T$ , por lo que en un determinado instante de tiempo,  $i$  se expresa como  $t_i = i \cdot T$ . La caída de potencial total en el circuito de Randles, es la expresión del potencial (en función del tiempo) aplicada con el potencióstato, cuyo punto de partida es  $E_{corr}$  y refiriéndolo a este último. Para una aplicación de una PCC con velocidad de barrido  $s$ , el potencial total en cada instante es  $V_T(t_i) = -s \cdot t_i$  hasta los -300 mV (respecto  $E_{corr}$ ), y  $V_T(t_i) = s \cdot t_i$  cuando se vuelve al punto de partida.

Para expresar el término de la corriente no faradaica ( $I_{NF}$ ) en la ecuación diferencial, se parte de que al instante  $i$ ,  $I_{NF}$  puede expresarse como la convolución entre la función característica del CPE con su caída de potencial, desde el tiempo inicial hasta el instante actual. Respecto a la corriente en la rama faradaica ( $I_F$ ) al instante  $i$ , se la plantea mediante la ecuación de Butler-Volmer evaluada en el potencial al instante anterior ( $i - 1$ ) sumada a un  $\Delta I_F(i - 1)$ , donde este último término se obtiene por aproximación de primer orden (linealización) y depende de  $\Delta V_F(i - 1)$ .

Por iteraciones sucesivas, se calcula la caída de potencial en la rama faradaica ( $V_F$ ) en todo instante de tiempo  $i$ , es decir  $V_F(t_i)$ , el cual dependerá de  $V_T(t_i)$  y de todas las variables mencionadas en el instante de tiempo anterior, es decir:  $V_F(t_{i-1})$ ,  $I_F(t_{i-1})$ , e  $I_{NF}(t_{i-1})$ . Una vez calculado  $V_F$ , para todo instante de tiempo, se calcula la corriente total por el circuito mediante la ley de Ohm aplicada en la

resistencia del electrolito, en la que su caída de potencial en cada instante se calcula a partir de la diferencia entre potencial total aplicado y el potencial faradaico de modo que  $I_T = (V_T - V_F)/R_e$ .

Para cada velocidad de barrido se calcularon los cinco parámetros que optimizan el ajuste del modelo de Randles de la figura 3.20 (b) a las curvas experimentales de PCC. Se compraron los parámetros resultantes entre los ajustes a las diferentes velocidades de barrido de una misma barra y edad de la probeta. Se menciona que es relevante demostrar la invariancia en el comportamiento del sistema acero/matriz-cementícea respecto a las diferentes velocidades de barrido y de la polarización máxima alcanzada en cada uno (-0,3 V vs  $E_{corr}$ ), lo que hace a la validez de este método. A su vez, estos parámetros (a las diferentes velocidades de barrido), fueron comparados con los calculados con los resultantes de las técnicas de EIE ( $i_{corr}$ ,  $Y_o$  y  $\alpha$ ), y la extrapolación de la recta de Tafel catódica ( $i_{corr}$  y  $\beta_c$ ). La comparación contra estas técnicas completa la validez del método en caso de haber consistencia.

### 3.3 Mediciones en campo

Esta parte del trabajo tiene tres objetivos. El primero es estudiar dos formulaciones de hormigón candidatas a ser empleadas en la construcción de un repositorio de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo, desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo comercial de acero; el segundo objetivo es la comparación de diferentes métodos de monitoreo y el tercero es la introducción de mejoras en la medición de la velocidad de corrosión en estado pasivo.

Uno de los métodos de monitoreo se basó en un instrumento comercial para medir corrosión del refuerzo de hormigón en estructuras denominado Gecor 6, el cual se conecta eléctricamente al refuerzo, y sus electrodos auxiliares son superficiales. Este instrumento permite la medición en una zona confinada del refuerzo, por lo que es posible comparar el comportamiento a la corrosión en zonas diferentes de la estructura habiendo pasado un tiempo aproximado de dos horas entre mediciones. Esta característica fue aprovechada para medir sobre una malla electrosoldada comercial, zonas con soldaduras y zonas sin esta, a modo de comparar si la soldadura posee algún efecto negativo respecto al comportamiento a la corrosión. Al mismo tiempo, se emplearon refuerzos comerciales en la forma de barras, de modo de poder comparar con el mismo instrumento diferencias entre este tipo de refuerzo y la malla electrosoldada. La superficie expuesta de las barras fue delimitada con pintura epoxi y en torno a estas se embebieron contraelectrodos y electrodos de referencia de estado sólido.

Con la configuración de electrodos auxiliares embebidos en torno a las barras, se llevó a cabo un segundo método de monitoreo, midiendo regularmente las barras mediante un potencióstato/galvanostato de laboratorio. Esto permitió regular las variables de las mediciones y realizar el propio procesamiento de los datos y calcular los parámetros buscados, a diferencia del instrumento comercial que solamente muestra valores, sin detalles sobre cómo aplica las señales. De esta manera, se consiguió una comparación extra entre mediciones realizadas por el instrumento comercial y mediciones con el propio control de las técnicas empleadas y el procesamiento de datos.

Tanto con el instrumento comercial de monitoreo de corrosión de estructuras como con el instrumento de laboratorio los parámetros medidos fueron  $\rho$  (del hormigón),  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  del refuerzo.

Se monitoreó con un tercer método mediante el uso de sensores de corrosión, los que fueron diseñados en un trabajo previo del grupo del Departamento de Corrosión de la CNEA [4]. Constan de un sensor de temperatura, un electrodo de referencia de estado sólido, dos contraelectrodos de acero inoxidable y una barra de acero del mismo tipo que el refuerzo; y los parámetros que permiten medir son: en el hormigón, temperatura, resistividad eléctrica y disponibilidad de oxígeno; y en el acero que representa el refuerzo, el potencial y la densidad de corriente de corrosión.

Los hormigones se prepararon con cemento pórtland normal y con cemento pórtland puzolánico. Las formulaciones se basan en una relación a/c baja, para lograr la mayor compacidad y menor porosidad, con el objetivo de obtener hormigones con baja penetración de especies agresivas, lo que requirió el uso de fluidificantes, y la realización de ensayos mecánicos y físicos para asegurar las propiedades requeridas para la aplicación buscada. Estos hormigones fueron desarrollados en colaboración con el Grupo de Tecnología del Hormigón del Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario Tecnológico (LEMIT), quienes realizaron las pruebas con los fluidificantes, ensayos de los cementos y arenas, la

preparación de los hormigones y sus ensayos físicos y mecánicos. El medio al que fueron expuestas las probetas fabricadas fue el ambiente exterior, en una terraza en el Centro Atómico Constituyentes de la CNEA, donde se realizó el monitoreo mediante los métodos descritos anteriormente.

A continuación, se detalla el diseño de las probetas, la formulación de los hormigones, el tipo de refuerzos y electrodos auxiliares, el diseño y fabricación de sensores de corrosión y las técnicas de medición empleadas.

### 3.3.1 Diseño de probetas

Se fabricaron cuatro probetas de hormigón armado: dos con cemento pórtland normal (CPN) y dos con cemento pórtland puzolánico (CPP), cuyas dimensiones son  $50 \times 60 \times 15 \text{ cm}^3$ . Cada una fue reforzada con cuatro barras y una malla electrosoldada, ambas comerciales, para uso como refuerzo del hormigón. La malla empleada posee cuadrículas de 15 cm y el diámetro de ambos tipos de refuerzo fue de 1 cm. En cada una de estas probetas se incluyeron: ocho barras de acero inoxidable, para ser empleadas como contra electrodos; dos electrodos de referencia de estado sólido y dos sensores de corrosión.

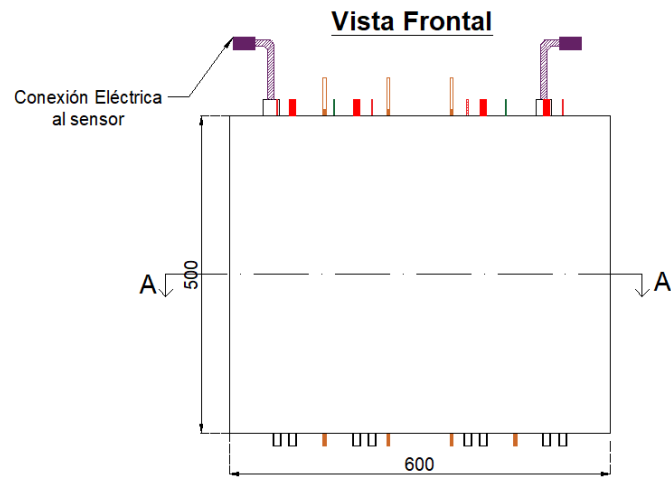
Las dos probetas con cemento pórtland normal fueron denominadas como CPN1 y CPN2; mientras que las dos con cemento pórtland puzolánico fueron denominadas como CPP1 y CPP2, las que se muestran más adelante, en la sección 3.3.6, figura 3.41.

En la figura 3.21 se presenta una vista frontal de una probeta, en la que se aprecian las conexiones eléctricas a los elementos embebidos en esta, que emergen por la cara superior ( $60 \times 15 \text{ cm}^2$ ), así como las extensiones emergentes por la cara inferior. Estas últimas son las que se insertan en la base del molde para fijar la posición de cada elemento en la probeta. En esta figura también se indica la posición del corte A-A, que se muestra en detalle en la figura siguiente.

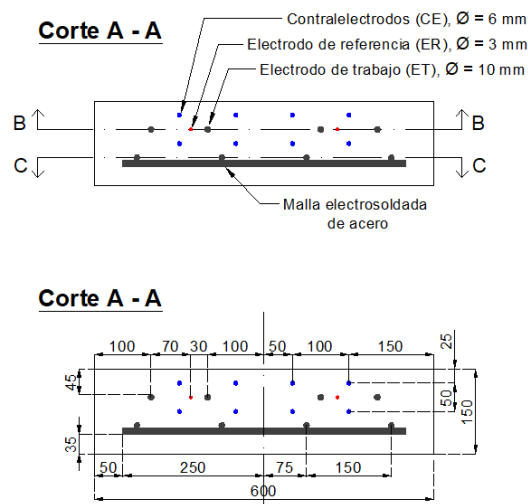
En la figura 3.22 se presenta el corte A-A de la probeta con el detalle de la configuración de los elementos de las probetas. Se presenta dos veces el mismo corte, para mostrar diferentes detalles en cada uno, de lo contrario se dificultaría la lectura.

El objetivo de la configuración elegida de los contraelectrodos de acero inoxidable es lograr uniformidad de corriente en la superficie de la barra de acero, durante las mediciones electroquímicas. Para esto, se busca ubicarlos de modo de maximizar la simetría espacial alrededor de la barra. Este objetivo debe ser compatible con la posibilidad de maximizar la uniformidad del hormigón en lo que respecta al proceso de colado en el molde y compactado, por lo que se escogió el uso de acero inoxidable en barras en un máximo de ocho, cuatro alrededor de cada barra central. Si bien con cuatro barras la simetría máxima se logra ubicándolas con sus centros en los vértices de un cuadrado centrado en la barra de acero, para no acercarse tanto a la malla se dispusieron de manera de que sus centros formen un rectángulo de  $10 \times 5 \text{ cm}^2$ .

## Procedimiento Experimental

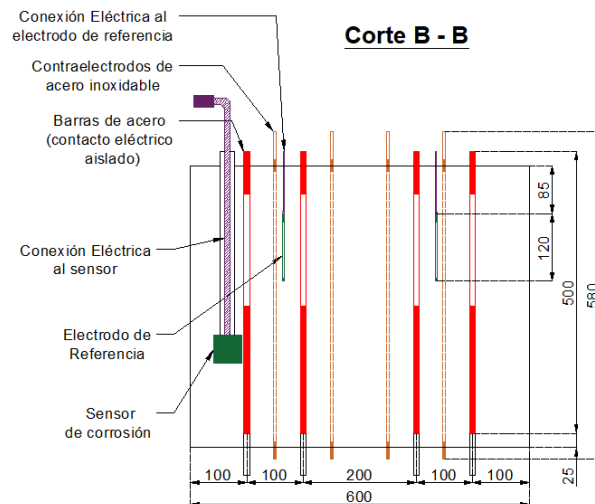


**Figura 3.21.** Vista frontal de una probeta de hormigón, mostrando contactos emergentes y la ubicación del corte A-A.



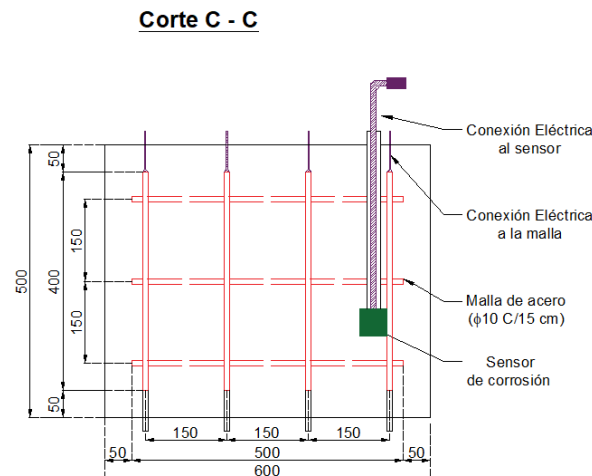
**Figura 3.22.** Corte A-A una probeta de hormigón, mostrando los cortes B-B y C-C, y la disposición y ubicación de los refuerzos y electrodos auxiliares.

En la figura 3.23 se muestra el corte B-B, donde se aprecia longitudinalmente las barras refuerzo y las barras de acero inoxidable. A su vez, se muestra la posición de uno de los sensores en la probeta, el que fue sujetado a una de las barras, y su conexión eléctrica hacia el exterior.



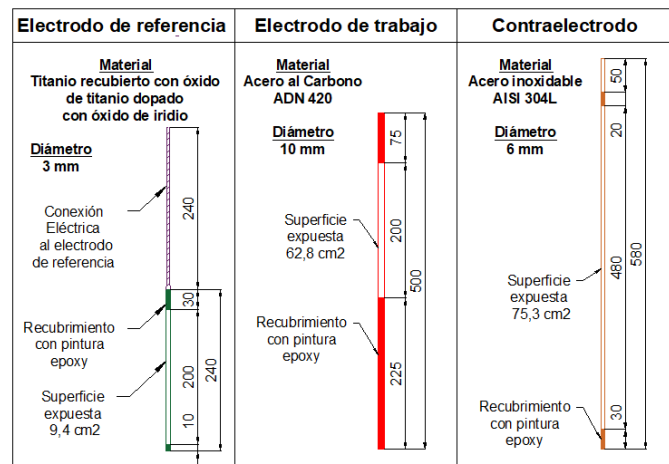
**Figura 3.23.** Vista de corte B-B, mostrando un corte longitudinal de las barras de refuerzo y su posición en la probeta y extensiones. También se muestran las posiciones de los contraelectrodos (barras de acero inoxidable), electrodos de referencia y sensor de corrosión sujeto a una de las barras.

En la figura 3.24 se muestra el corte C-C, donde se aprecia longitudinalmente la posición de la malla electrosoldada en la probeta. Al mismo tiempo se muestra la posición de uno de los sensores en la probeta, el que fue sujeto a la malla, y su conexión eléctrica hacia el exterior.



**Figura 3.24.** Corte C-C, mostrando un corte longitudinal de las barras verticales de la malla electrosoldada y su posición. Se muestra, además, la ubicación del sensor (corte longitudinal) sujeto a la malla.

En la figura 3.25 se muestra el detalle del área expuesta, contactos y conexiones eléctricas de la barra de refuerzo de acero, barra de acero inoxidable y electrodo de referencia. Para poder apreciar mejor cada elemento, en esta figura los elementos mostrados no se presentan en escala, ni mantienen las proporciones entre sí.



**Figura 3.25.** Detalle del área expuesta, las conexiones eléctricas y contactos embebidos de las barras de refuerzo de acero, barra de acero inoxidable y electrodo de referencia.

### 3.3.2 Formulación de los hormigones

Se fabricaron cuatro probetas, dos con cemento pórtland normal CPN40 (CPN) y dos con cemento pórtland puzolánico CPP40 (CPP), ambos cementos cumplen con los requisitos de IRAM 50000 [13]. Para ambos cementos, en la tabla 3.3 se especifican sus composiciones químicas, y en la tabla 3.4 sus propiedades físicas. En la tabla 3.5 se muestran las proporciones de los materiales empleados en la elaboración de los hormigones, junto con las propiedades en estado fresco de las mezclas.

El agregado grueso empleado fue piedra granítica de tamaño máximo nominal de 19 mm, mientras que el agregado fino fue arena silíceo de río, mostrándose sus propiedades en la tabla 3.6. Considerando el empleo de un reducido contenido unitario de agua, las dosificaciones de los aditivos fueron ajustadas para lograr la consistencia requerida, similares entre ambas formulaciones (18,5 a 20 cm). Esta posibilidad fue dada por la utilización de aditivos reductores de agua de rango medio y alto, cuyas propiedades se presentan en la tabla 3.7.

**Tabla 3.3.** Composición de los cementos empleados.

Composición química	CPN	CPP
Pérdida por calcinación (%)	0,87	1,20
Residuo insoluble (%)	2,65	21,65
Trióxido de Azufre (SO <sub>3</sub> ) (%)	1,73	1,40
Óxido de Magnesio (MgO) (%)	1,60	1,01
Dióxido de Silicio (SiO <sub>2</sub> ) (%)	19,86	14,79
Óxido Férrico (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)	4,19	3,09
Óxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (%)	4,11	4,77
Óxido de Calcio (CaO) (%)	63,82	50,32
Óxido de Sodio (Na <sub>2</sub> O) (%)	0,01	0,16
Óxido de Potasio (K <sub>2</sub> O) (%)	0,93	1,24
Cloruro (Cl <sup>-</sup> ) (%)	0,03	0,03

**Tabla 3.4.** Propiedades físicas de los cementos empleados.

Propiedades físicas	CPN	CPP
Finura, Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	288	281
Finura, Retenido tamiz 75µm	2,4	2,1
Resistencia (MPa), 2 días	20,4	18,9
Resistencia (MPa), 28 días	44,4	41,8
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3,13	2,95

## Procedimiento Experimental

**Tabla 3.5.** Proporciones en peso de los materiales empleados en la elaboración de los hormigones y propiedades en estado fresco de las mezclas.

Componentes	CPN	CPP
Agua	140	140
cemento	400	400
Agregado fino	920	895
Agregado grueso	980	980
Aditivo M	3,2	4,0
Aditivo D	6,0	8,0
Estado fresco	CPN	CPP
Asentamiento (mm)	185	200
Peso por unidad de volumen (kg/m <sup>3</sup> )	2442	2414
Aire incorporado (%)	3,5	4,3

**Tabla 3.6.** Propiedades de los agregados.

Propiedades	Agregado fino	Agregado grueso
Módulo de finura	2,30	6,71
Densidad s.s.s.	2,67	2,75
Absorción de agua (%)	0,5	0,2

**Tabla 3.7.** Características de los aditivos.

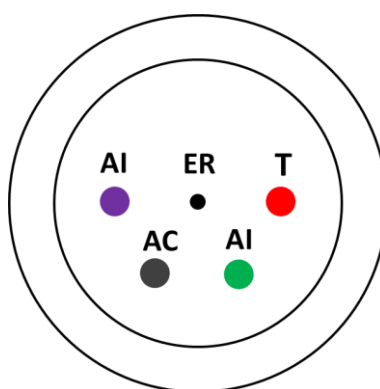
Tipo	Densidad	Color	Composición base	Residuo sólido (%)
M	1,142	Marrón oscuro	Lignosulfonato modificado	52,7
D	1,158	Marrón oscuro	Sulfonato de naftaleno	49,3

### 3.3.3 Sensores de corrosión

Cada prototipo fue instrumentado con dos sensores de corrosión embebidos, habiéndose fabricado un total de ocho sensores, los cuales permiten monitorear los siguientes parámetros: potencial de corrosión y velocidad de corrosión del refuerzo, resistividad eléctrica, disponibilidad de oxígeno y temperatura del hormigón. A continuación, se detalla su diseño, materiales, fabricación y técnicas de medición empleadas.

#### 3.3.3.1 Diseño, materiales y fabricación

Cada sensor de corrosión consta de un sensor de temperatura, un electrodo de referencia MOM, dos barras de acero inoxidable AISI 304 L de 0,5 cm de diámetro y una barra de acero 1040, similar al del refuerzo, de 0,5 cm de diámetro. En todos los casos se dejó una longitud expuesta de 2,5 cm. En la figura 3.26 se muestra un esquema de la vista superior de un sensor (fuera de escala), mostrando la posición de los electrodos y el termómetro.



**Figura 3.26.** Vista superior del sensor de acuerdo a su diseño (fuera de escala), mostrando la configuración de los diferentes electrodos que lo componen: termómetro (T), electrodo de referencia (ER), electrodo de acero inoxidable (AI), electrodo de acero al carbono (AC).

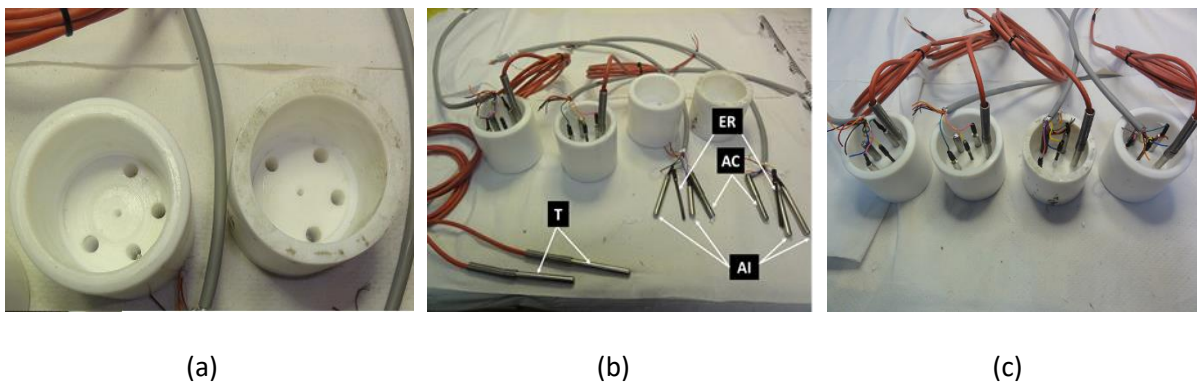
Para el contacto eléctrico de los electrodos con los instrumentos de medición, se utiliza un cable de red telefónica, el que consta de una vaina de PVC que contiene un conjunto de varios cables en su

## Procedimiento Experimental

interior. Entre la vaina exterior y los cables interiores existe una aislación de ruido proporcionada por una envoltura de film de aluminio en contacto con una malla de cobre, la que se conecta a tierra. Cada electrodo se contacta eléctricamente a un cable diferente, a excepción del sensor de temperatura que incluye sus propios cables de fábrica.

Una vez realizado los contactos, los electrodos se posicionan mediante el uso de moldes, los que se fabricaron por mecanizado de un cilindro macizo de teflón. Cada molde se constituye de una base maciza y cilíndrica de 2,5 cm, con agujeros pasantes en la posición de cada electrodo, como se muestra en la figura 3.27 (a). Cada uno de estos agujeros posee un diámetro levemente superior al de su electrodo (del orden de 100  $\mu\text{m}$ ), de modo que el electrodo se inserta fácilmente y sella mediante cinta de teflón. La parte superior del molde es hueca y cilíndrica, y en este espacio quedarán los extremos de los electrodos con sus contactos, como se muestra en figura 3.27 (b) y (c). En el caso de electrodo de referencia y las barras de acero inoxidable, los contactos no pueden realizarse por soldadura directa con estaño entre estos con los filamentos de cobre del cable; debido a que el estaño no se suelda ni con el titanio ni con el acero inoxidable. Para esto se ha utilizado un contactor de bronce que posee un compartimento cilíndrico, donde entra a presión el electrodo no soldable, y al otro lado una parte plana donde se suelda el cobre del cable con estaño. En el caso de las barras de acero inoxidable se ha reducido su diámetro con torno en uno de los extremos para permitir adaptarlos a este tipo de contactor.

Una vez posicionadas todas las barras, electrodo de referencia y sensor de temperatura con los contactos realizados, en el espacio hueco del molde se cuele una resina epoxi específica para encapsulados y aislaciones electrónicas. La resina cumple la función de inmovilizar los electrodos en la posición según el diseño del sensor, aislación eléctrica y protección.



**Figura 3.27.** Proceso de posicionamiento de electrodos y aislación eléctrica de contactos y sensor de temperatura mediante molde. (a) Moldes vacíos, mostrándose su base agujereada y parte superior hueca. (b) Termómetro y electrodos soldados a los cables de conexión al potencióstato/galvanostato. (c) Electrodos y termómetro insertos en el molde.

Los cables llevan una protección exterior adicional al envainarlos en un tubo corrugado flexible de PVC, de modo que uno de los extremos de este se posiciona en el interior del espacio hueco del molde para quedar embebido y rigidizado en la resina. En la figura 3.28 (a) se muestra una tanda de cuatro sensores luego del desmoldado, una vez curada la resina, en la que se aprecian los electrodos y el extremo del tubo corrugado flexible de PVC inserto en esta. Para proteger los electrodos durante el colado del hormigón, principalmente el electrodo de referencia y el sensor de temperatura, estos fueron embebidos con un mortero poroso, consistente en solamente agua y el mismo cemento con el

que se prepara el hormigón, en una relación  $a/c= 0,6$ . De esta manera, se obtiene un mortero muy poroso, con similar química a la de la pasta de cemento hidratada. El desmoldado de este mortero se realiza a las 48 horas del colado y se guarda durante un periodo menor a una semana hasta que se fabricaron las probetas. En la figura 3.28 (b) se muestran cuatro sensores terminados, donde se aprecia el mortero de protección de los electrodos.



(a)



(b)

**Figura 3.28.** Sensores de corrosión. (a) Luego del desmoldado de la resina curada. (b) Luego del desmolde del mortero poroso fraguado.

### 3.3.4 Preparación de refuerzos

Los refuerzos en la forma de mallas electrosoldadas son Sima<sup>®</sup>, de la empresa Acindar, y en la forma de barras también son comerciales y de la misma empresa. La composición química del acero es la que se muestra en la tabla 3.8.

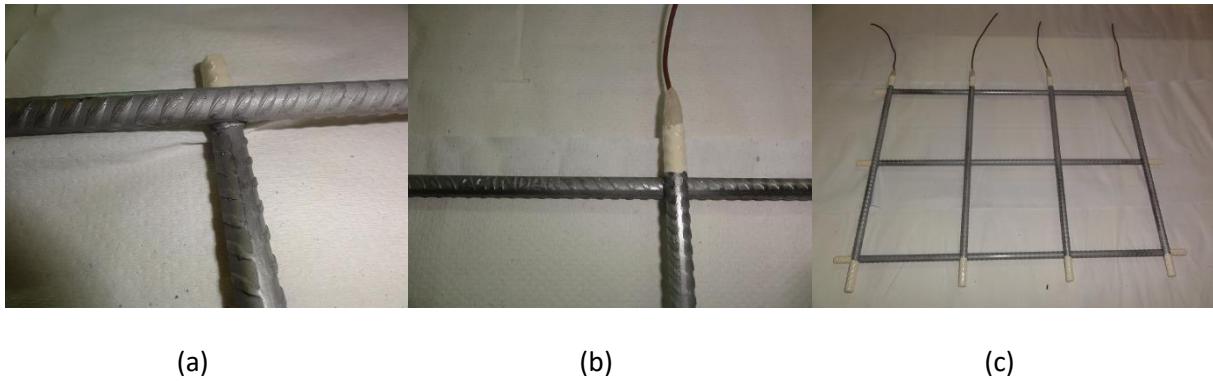
**Tabla 3.8.** Composición química de acero del refuerzo, tanto de en la forma de barras como de malla electrosoldadas.

C	Mn	Cu	Ni	Si	P	S	N	Fe
0,41%	0,73	0,27%	0,13%	0,28%	<0,01%	0,02%	0,008%	balance

Las barras fueron dispuestas a una distancia de 5 cm desde su centro a una de las caras de 50x60 cm<sup>2</sup>, por lo que, dado su geometría y diámetro, el espesor de recubrimiento mínimo fue de 4,5 cm. La hilera de barras verticales de la malla electrosoldada fue dispuesta de igual manera a las barras, pero respecto a la cara análoga y opuesta. De este modo, para las mallas su espesor de recubrimiento mínimo es de 4,5 cm para la hilera de barras verticales, mientras que el espesor de recubrimiento mínimo es de 3,5 cm para la hilera horizontal.

### 3.3.4.1 Preparación de mallas electrosoldadas

Las mallas electrosoldadas fueron extraídas por corte de una malla de 6x6 m<sup>2</sup> (tamaño comercial), de modo tal que cada recorte posee 6 cuadrículas, en dos hileras paralelas de tres cuadrículas. Cada seccionamiento fue realizado a 3 cm de las soldaduras aproximadamente. Se tomaron 4 de estos recortes para preparar cada una de las probetas descritas. Los extremos fueron limados y lijados para suavizar sus bordes. Cada malla fue desengrasada con acetato de etilo mediante pulverizado y secado con papel absorbente de laboratorio, proceso que se repitió 5 veces y el secado final se realizó con secadora de aire caliente. Se soldaron con estaño los cables de filamentos de cobre (vainas de plástico PVC), en los extremos correspondientes a una de las hileras de 3 cuadrículas. Estos van a ser los contactos para las mediciones electroquímicas, y por consiguiente se prolongan hacia el exterior de la probeta en una de sus caras de 60x15 cm<sup>2</sup>. Las soldaduras fueron aisladas mediante masilla epoxi. Finalmente, todos los extremos fueron pintados con dos manos de pintura epoxi, excluyendo las soldaduras. En la figura 3.29 (a) se muestra una electrosoldadura y su extensión pintada; en la (b), uno de los extremos con el contacto eléctrico soldado, sellado con masilla y pintado; y en la (c), una malla entera luego del proceso descrito.



**Figura 3.29.** Preparación de las mallas electrosoldadas. (a) Pintados de extremos. (b) Contacto eléctrico soldado con estaño, aislado con masilla epoxi y pintado con epoxi. (c) Malla entera pintada y con sus cuatro contactos.

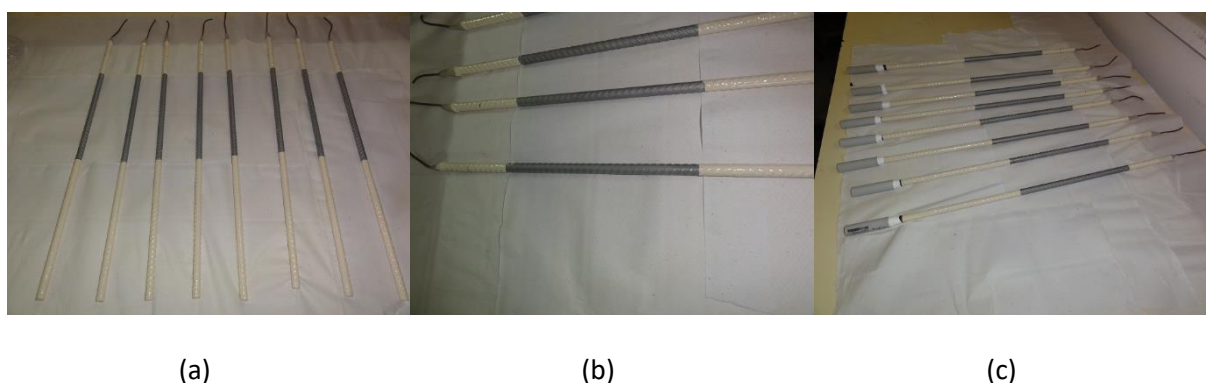
Finalmente, tanto los extremos en los que se hallan los contactos como los del lado opuesto fueron extendidos por tubos de PVC, de diámetro interior levemente superior al diámetro del refuerzo de la malla. Estas extensiones se aseguraron mediante abundante cinta de teflón sobre los extremos de la malla, de manera de lograr su inserción en el tubo de PVC mediante golpes con martillo en los extremos de los tubos y asegurando la hermeticidad respecto al ingreso de líquido durante el hormigonado. Estas extensiones se realizan con fines de posicionamiento y fijación de cada malla en el molde de acuerdo al diseño. En la figura 3.30 se muestran fotografías de las mencionadas extensiones.



**Figura 3.30.** (a) Preparación de las mallas electrosoldadas. (b) Protección, aislamiento de contactos y extensión de la malla con tubos de PVC para fijación en molde.

### 3.3.4.2 Preparación de barras

Se partió de barras de aproximadamente 45 cm de longitud, las que fueron preparadas de la misma manera que las mallas en cuanto suavizado de bordes, desengrasado y contactos eléctricos (sección 3.3.4.1). Se delimitó el área expuesta con dos manos de pintura epoxi, dejando una longitud libre de 20 cm, por lo que el área expuesta es de 62,8 cm<sup>2</sup>. La ubicación de la zona expuesta en cada barra es a partir de 10 cm del extremo del contacto. Dada la longitud de las barras, en cada una se requirió solamente aplicar extensiones con tubos de PVC en el extremo opuesto al del contacto. En la figura 3.31 se muestran fotografías de las barras, sus contactos eléctricos aislados y área limitada (a) y (b), y extensiones con tubo de PVC (c).



**Figura 3.31.** Preparación de barras de refuerzo comerciales. (a) y (b) Luego de realizado los contactos y delimitada la superficie con pintura epoxi. (c) Luego de colocar las extensiones de tubo de PVC.

### 3.3.4.3 Preparación de barras de acero inoxidable

Se emplearon barras de acero inoxidable de diámetro de 0,6 cm y longitud de 60 cm. Estas fueron pintadas con dos manos de pintura epoxi para aislar las partes del metal que atraviesa la superficie del hormigón, de modo de aislar la zona donde el metal se encontrará expuesto al aire y hormigón. De este modo, la longitud expuesta es de 40 cm y su área de 62,8 cm<sup>2</sup>, por lo que el área total de contraelectrodo una vez cortocircuitadas las cuatros barras entre sí es de 4 veces el de las barras de

## Procedimiento Experimental

acero; pues en cada probeta se disponen 4 barras de acero inoxidable para cada una de las dos barras de refuerzo centrales. En la figura 3.32 se muestra una fotografía las barras de acero inoxidable con su preparación finalizada.



**Figura 3.32.** Contraelectrodos de acero inoxidable, para la medición de las barras mediante potenciostato/galvanostato de laboratorio.

### 3.3.4.4 Preparación de electrodos de referencia

Los electrodos de referencia (ER) empleados son del mismo tipo que el de las probetas de laboratorio (sección 3.2) y en los sensores (sección 3.3.3), es decir, un alambre metálico de titanio recubierto por óxidos metálicos (MOM). El alambre MOM se cortó en tamaños de 13,2 cm de largo, siendo que la longitud que se dejó expuesta es de 10 cm por delimitación con pintura epoxy.

La aislación y protección del contacto eléctrico entre el ET y el cable de conexión al potenciostato se realizó por embebido en resina epoxy, la misma que la empleada para la fabricación de sensores. Además, se protegió el tramo de cable mencionado haciéndolo pasar por el interior de un tubo plástico, de 9 mm de diámetro exterior, que también fue embebido en la resina. Para esto se preparó por mecanizado el mismo tipo de moldes de teflón que los empleados para la fabricación de los sensores, pero solamente para el electrodo de referencia.

Los moldes son cilíndricos, de 3,5 cm de altura, y se componen de una parte superior y otra inferior. La parte superior consiste en un espacio cilíndrico centrado, de 2 cm de longitud y 1 cm de diámetro; este es el molde propiamente dicho. Su parte inferior tiene 2,5 cm de altura y posee un agujero pasante centrado y concéntrico con el espacio superior, de diámetro levemente superior al del electrodo (del orden de 100  $\mu\text{m}$ ), que desemboca en el espacio superior, es decir, el agujero conecta la base del molde con el espacio de la parte superior. En la figura 3.33 se muestran los moldes empleados para aislar el contacto ER/cable y fijar el tubo de protección del cable de conexión al potenciostato/galvanostato.



(a)



(b)

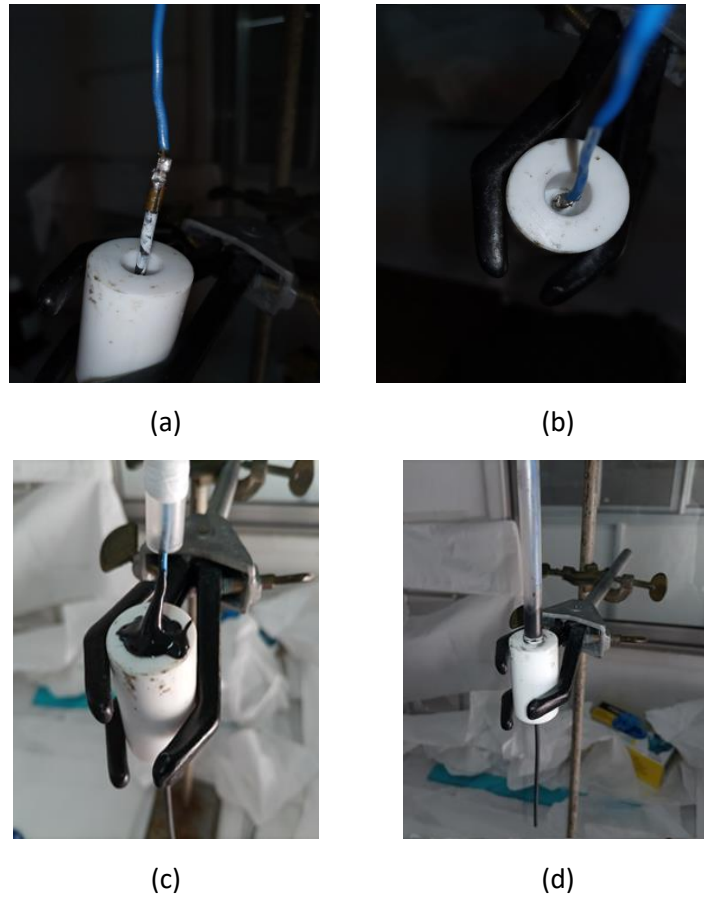
**Figura 3.33.** Moldes empleados para el embebido del contacto eléctrico electrodo de referencia/cable y ensamble hermético de esta zona con el tubo plástico protector del cable hacia el exterior de la probeta. (a) Fotografía de frente. (b) Fotografía de arriba.

Por el espacio superior se inserta el alambre de MOM haciéndolo pasar por el agujero pasante (parte inferior), hasta que el contacto eléctrico con el cable, al otro extremo del ER, quede ubicado en el interior del molde (espacio superior). En la figura 3.34 (a) se muestra el contacto eléctrico luego de haber pasado casi todo el alambre de MOM por el agujero (parte inferior) y al momento previo de su ubicación en el molde. En la figura 3.34 (b) se muestra el contacto ya ubicado dentro el molde, justo antes de ser colada la resina.

Se realizó el colado de la resina, como se muestra en la figura 3.34 (c). Inmediatamente colada la resina, se pasó el cable por el interior del tubo plástico y su extremo fue insertado en el molde, de modo de quedar inmobilizado y embebido en esta de la misma manera que el contacto eléctrico, como se muestra en la figura 3.34 (d).

Después de 24 horas de curado de la resina, se realizó el desmoldado. En la figura 3.35 se muestran electrodos de referencia finalizados, apreciándose el extremo del tubo ensamblado, por embebido en la resina, y con una protección extra mediante un tubo de goma termo-contráible de teflón.

## Procedimiento Experimental



**Figura 3.34.** Preparación de los electrodos de referencia por moldeo para aislación y extensión de contactos. (a) Contacto eléctrico entre el cable y el electrodo MOM inserto en el molde. (b) Ubicación final del electrodo MOM con el contacto en el interior del molde. (c) Colado de la resina dejando el contacto embebido en el molde. (d) Inserción del extremo del tubo plástico protector del cable en el molde, quedando con resina en el interior de este extremo.



**Figura 3.35.** Fotos de los electrodos de referencia preparados para ser embebidos en las probetas.

Se destaca que, respecto a los electrodos de referencia, la capa de óxidos electroactivos que recubren el alambre de titanio es frágil respecto a posibles golpes del agregado grueso durante el hormigonado

y compactado. Por esta razón, los electrodos de referencia no fueron sujetos al molde, previamente al hormigonado, sino que se insertaron en el hormigón fresco apenas compactado y enrasado.

### 3.3.5 Armado de moldes y hormigonado

El armado de moldes y el hormigón fueron realizados en el Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Innovación Tecnológica LEMIT, en La Plata. Los moldes fueron armados a partir de tablas multilaminas de madera terciada (conocido como multilaminado vinílico), con una base plástica en la que, por perforado, se hicieron los agujeros a medida para insertar los refuerzos y barras de acero inoxidable.

En cada molde se sujetó un sensor con la barra **R** (del extremo), orientando este de modo tal que la barra del acero del sensor se ubique paralela al refuerzo y a la misma profundidad respecto a la cara de  $50 \times 60 \text{ cm}^2$ , es decir con un espesor recubrimiento de aproximadamente 5 cm. De manera análoga, se sujetó el segundo sensor hacia la cara opuesta al primero, a la misma profundidad y con la barra de acero del sensor paralela a la barra vertical de la malla (cercana a la barra **O**). En la figura 3.36 se muestran diferentes fotos del proceso de armado de los moldes.



(a)

(b)

(c)

**Figura 3.36.** Armado de molde. (a) Ubicación de los refuerzos y sensores. (b) y (c) Sensores sujetos a la malla y barra respectivamente, con su propia barra de acero a la misma profundidad respecto al espesor de recubrimiento del refuerzo correspondiente.

En la etapa final del armado de moldes, los refuerzos y barras de acero inoxidable se fijan por sus extremos superiores al molde mediante alambres, tal como se muestra en la figura 3.37.

En la figura 3.38 (a) se muestra el mezclado del hormigón, en la (b) el ensayo del cono Abrams para testear consistencia del hormigón en estado fresco, y en la (c) los moldes de probetas para los ensayos de penetración de dióxido de carbono, ya colado y compactado del hormigón.

Para cada tipo de hormigón se prepararon, además, probetas cilíndricas de  $10 \times 20 \text{ cm}^2$  para la determinación las propiedades del hormigón endurecido de resistencia a la compresión y succión capilar. A su vez, se prepararon probetas prismáticas de  $7 \times 7 \times 25 \text{ cm}^3$  para la medición de penetración de  $\text{CO}_2$ .

## Procedimiento Experimental

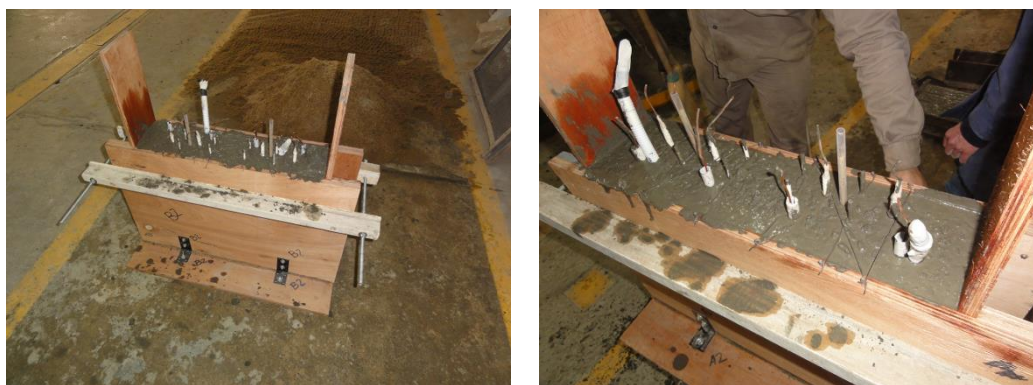


**Figura 3.37.** Molde armado. (a) Elementos metálicos que quedarán embebidos, mostrando a todos los elementos unidos con alambres a las paredes del molde en su parte superior. (b) Vista general de dos moldes armados en espera del hormigonado.



**Figura 3.38.** (a) Mezclado de componentes del hormigón. (b) Ensayo del cono de Abrams. (c) Llenado de probetas para ensayos de carbonatación y de difusión de cloruro.

El compactado del hormigón en las probetas se realizó mediante vibrador. Al final del hormigonado y compactado se insertaron los electrodos de referencia. En la figura 3.39 se muestran dos moldes luego del proceso completo de hormigonado. El desmoldado de las probetas se realizó a las 48 horas. Finalmente, las probetas fueron curadas en forma normalizada ( $T: 23 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $\text{HR} > 95\%$ ) durante 26 días a partir del desmoldado.



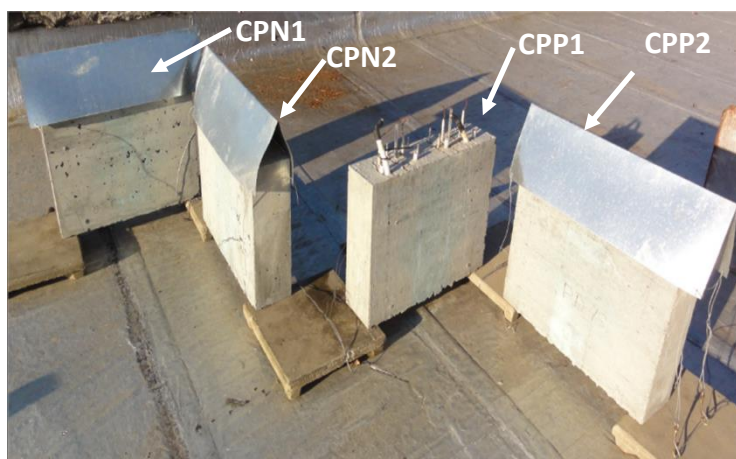
(a)

(b)

**Figura 3.39.** Hormigonado y compactado del hormigón en moldes de probetas para mediciones electroquímicas. (a) Vista general. (b) Vista superior: hormigón enrasado, contactos incluyendo los electrodos de referencia ya insertos.

### 3.3.6 Exposición al medio ambiente

Las probetas se ubicaron de modo que, tanto las elaboradas con CPN como con CPP, quedaron perpendiculares entre sí, como se muestra en la figura 3.40. Con esta disposición cada probeta recibiría diferentes dosis de radiación solar, sufriendo diferentes ciclos térmicos durante el día, lo que podría influir en los diferentes parámetros relacionados a la corrosión de las armaduras. En la figura 3.41 se muestran las probetas prismáticas de hormigón, de las mismas partidas que las probetas reforzadas, para medición de la velocidad de penetración de CO<sub>2</sub>.



**Figura 3.40.** Probetas reforzadas expuestas al medio ambiente exterior, en terraza del Centro Atómico Constituyentes, CNEA.



**Figura 3.41.** Probetas para medición de penetración de CO<sub>2</sub> expuestas al medio ambiente exterior, en terraza del Centro Atómico Constituyentes, CNEA.

Para cada tipo de hormigón se prepararon, además, probetas cilíndricas de 10x20 cm<sup>2</sup> para la determinación de las propiedades del hormigón endurecido: resistencia a la compresión a edades de 28 y 90 días y succión capilar a la edad de 28 días. Estas probetas fueron curadas en forma normalizada (T: 23±2°C; HR > 95%) hasta cada edad de ensayo. La resistencia a la compresión fue determinada de acuerdo a las normas IRAM 1534 [123], 1546 [124] y 1553 [125]. La velocidad y la capacidad de succión capilar fueron determinadas en muestras de 10x5 cm<sup>2</sup> en diámetro y altura, de acuerdo a la norma IRAM 1871 [126], obtenidas a partir del aserrado de las probetas cilíndricas.

Luego del curado normalizado, en los prototipos se determinó la permeabilidad al aire por el método Torrent (SIA 262/1 Annex E) [127]. Este método utiliza un dispositivo que genera un vacío en una cámara sobre la superficie del hormigón. La permeabilidad se determina a partir de la velocidad de pérdida de vacío en esta cámara debido al flujo de aire desde el hormigón. Para asegurar el flujo unidireccional de aire, el método limita la medición a un volumen de hormigón definido mediante la succión perimetral de una cámara auxiliar que confina la medición. Las mediciones se realizaron dos días después de retirados los prototipos de la cámara húmeda, y se repitieron 15 días después. Esto permitió un secado reducido para la primera medida, pero que permitió realizar la determinación. La repetición posterior permitió determinar los valores de permeabilidad para un grado de saturación menor.

## 3.3.7 Mediciones electroquímicas

### 3.3.7.1 Sensores de corrosión

#### Nomenclatura de los sensores

En las probetas con cemento pórtland normal, los sensores se denominaron como N1 y N2, según pertenezcan a la probeta CPN1 o CPN2 respectivamente, seguido por la B o M, según fue sujetado sensor (al momento de preparar las probetas) a una barra o a la malla respectivamente, esto es: N1B,

N1M, N2B, N2M. De manera análoga, para las probetas con cemento pórtland puzolánico, la denominación de los sensores fue: P1B, P1M, P2B, P2M.

## Temperatura

La medición de la **temperatura** se realiza mediante un sensor basado en un termo resistor de platino (Pt100) integrado a un circuito, cuya resistencia varía con la temperatura. El fabricante provee una hoja de calibración con una ecuación analítica de ajuste, mediante la cual, a partir del valor de la resistencia, se calcula la temperatura. El sensor de Pt se encuentra montado dentro de una funda metálica, que protege a la resistencia de su entorno, la cual no altera el valor de temperatura registrado, ya que la calibración brindada por fabricante fue realizada con el sensor dentro de la misma funda.

## Resistividad eléctrica

La medición de la resistividad eléctrica se realizó entre los electrodos de acero inoxidable con un potenciostato de laboratorio Gamry Reference 600. Las conexiones se ejecutaron usando uno de estos electrodos como ET y al otro se conectan las terminales de CE y RE del instrumento. Se elige la medición de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en el intervalo de frecuencias de 10 kHz – 100 Hz, con amplitud de 10 mV respecto al ER. Se escoge el valor de impedancia al que la parte imaginaria sea aproximadamente nula, es decir comportamiento resistivo puro. En general, esta frecuencia es de 1000 Hz, pero con el tiempo varía hacia los 100 Hz.

A partir de resistencia eléctrica medida (impedancia con parte imaginaria nula), se realizó la conversión a resistividad eléctrica, mediante un factor geométrico determinado oportunamente [98].

## Disponibilidad de oxígeno

La disponibilidad de oxígeno ( $O_2$ ) se cuantificó mediante la medición de la densidad de corriente límite de difusión de  $O_2$ , como se expuso en las secciones 1.3.3.2 y 1.3.3.3. Esta medición se relaciona directamente con concentración del  $O_2$  en el medio acuoso sobre las barras y la cinética de difusión según la ecuación 1.49 ( $i_L = D_{O_2} n F C_0 / \delta$ ). La concentración del  $O_2$  en la solución de poro del hormigón en torno al refuerzo est  relacionada con la presión parcial de este en la fase gaseosa del mismo poro. Por otro lado, la presión parcial del  $O_2$  en torno al refuerzo depende de la presión parcial del  $O_2$  en la atmósfera exterior y el coeficiente de difusión aparente en vía gaseosa a través de los poros del hormigón, por ende será menor cuanto más compacto sea este. A su vez, los coeficientes de difusión, tanto en medio acuoso como en medio gaseoso, se incrementan con el incremento de la temperatura, cuando el efecto de la temperatura en la concentración de  $O_2$  en el medio acuoso es inverso.

La medición se realizó utilizando una de las barras de acero inoxidable como ET y la otra como CE, polarizando catódicamente el ET respecto al ER del sensor (MOM) a un valor tal que la corriente de la reacción catódica est  controlada por difusión de  $O_2$ . Según fue estudiado en [98], este valor es de -0,950 V respecto al electrodo MOM usado en el sensor. El potencial se aplicó hasta que la corriente alcance un valor estacionario, lo que lleva un tiempo aproximado de 120 s. La corriente medida luego del mencionado período se divide por el área del electrodo de acero inoxidable, para obtener la densidad de corriente límite de difusión de difusión de  $O_2$ .

## Potencial de corrosión

El  $E_{corr}$  se mide como el potencial de circuito abierto de la barra de acero como ET respecto al ER MOM el sensor. Luego, este potencial se expresa respecto al electrodo de cobre en solución de sulfato de cobre saturada, ( $V_{ESC}$ ), midiendo cada vez el potencial del ER MOM respecto de este y haciendo la conversión. La medición se realiza durante el tiempo necesario para que el valor medido sea estable (estacionario), por la misma justificación explicada en la sección 3.1.5.

## Velocidad de corrosión

Una vez medido un  $E_{corr}$  estable, se determinó la velocidad de corrosión como velocidad de penetración ( $v_{corr}$ ) en [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ], a partir de la medición de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) mediante la técnica de pulso galvanostático, cuyos fundamentos teóricos (sección 1.4.4.2). Al igual que con las probetas de laboratorio y por justificaciones análogas, la duración del pulso fue de 60 s y su intensidad es tal que hasta el instante final de este, la polarización alcanzada por la barra de acero (respecto a  $E_{corr}$ ) esté comprendida entre 20 y 30 mV (ver sección 3.1.5).

### 3.3.7.2 Instrumento comercial

Como ya fue mencionado, el instrumento comercial empleado es el Gecor 6, de James Instruments, que mide la densidad de corriente de corrosión aplicando la técnica de pulso galvanostático. Este instrumento fue diseñado para medir refuerzos en estructuras civiles y el objetivo de su diseño es el de superar el problema del tamaño del refuerzo. Es decir, la medición de la  $i_{corr}$  requiere un área específica y conocida sobre la cual polarizar según la técnica electroquímica.

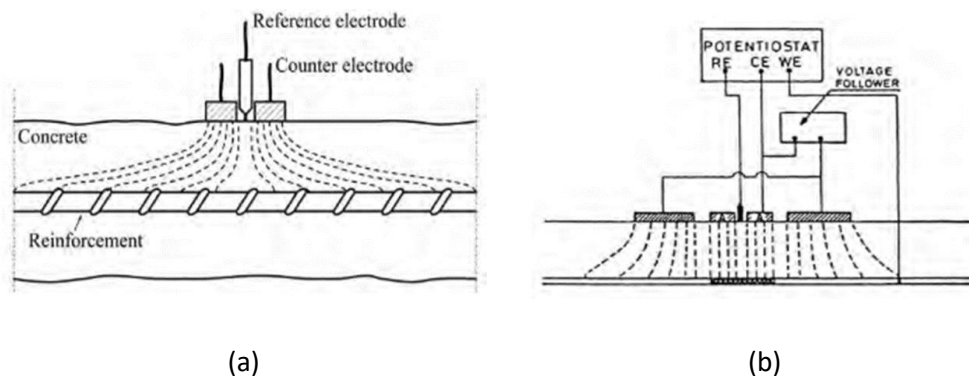
En el caso de existir corrosión generalizada o corrosión pasiva, el refuerzo posee velocidades y potenciales de corrosión con variaciones en toda la superficie (microceldas), pero considerablemente menores a las que existen si hubiera corrosión localizada. Si se mide con electrodos superficiales, configurados como con el CE anular y el ER en el centro, de acuerdo a la figura 3.42 (a), al polarizar se establecen líneas de corriente entre el CE y el refuerzo (ET) desde diferentes zonas a lo largo del refuerzo. Las zonas más alejadas al CE poseen un camino resistivo más largo a través del hormigón, por lo que las líneas de corriente asociadas serán más débiles que las correspondientes a las zonas más cercanas [95]. Esto lleva a que el comportamiento se represente como un circuito tipo línea de transmisión y ya no se corresponda con el de Randles. Para resolver este problema, se implementó un electrodo anular exterior, con el CE y ER concéntricos, denominado “electrodo de guarda”. Este electrodo es polarizado de modo de coleccionar las líneas de corrientes por fuera de una determinada zona superficial localizada del refuerzo. Respecto de esta zona localizada, se establece la corriente con el CE, según se muestra en la figura 3.42 (b), que, de acuerdo al diseño del instrumento, corresponde a una longitud de refuerzo de 10,5 cm. De tal modo, se logran líneas de corriente uniformes cuando la técnica de polarización empleada es la de pulso galvanostático [10,95]. En la figura 3.43 se muestra una foto del instrumento comercial descrito.

Mediante este instrumento se miden  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y  $R_e$ . A partir de  $R_e$  se calcula  $\rho_e$ , mediante la fórmula correspondiente a la configuración de la medición:

$$\rho_e = 2 \cdot \pi \cdot D \cdot R_e$$

Donde  $D$  es el diámetro del contraelectrodo.

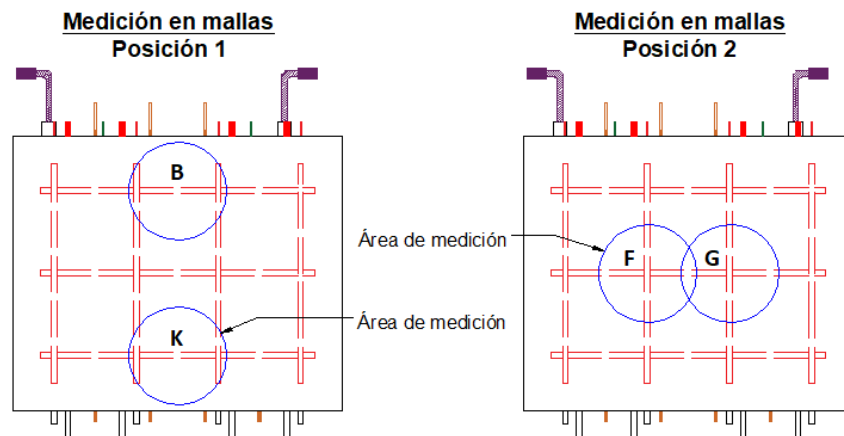
Mediante este instrumento se han monitoreado las mallas en dos zonas, sin soldadura, denominadas B y K, y dos zonas con soldadura denominadas F y G, como se muestra en la figura 3.44. También se han monitoreado en cada probeta las dos barras centrales denominadas P y Q, como se muestra en la figura 3.45.



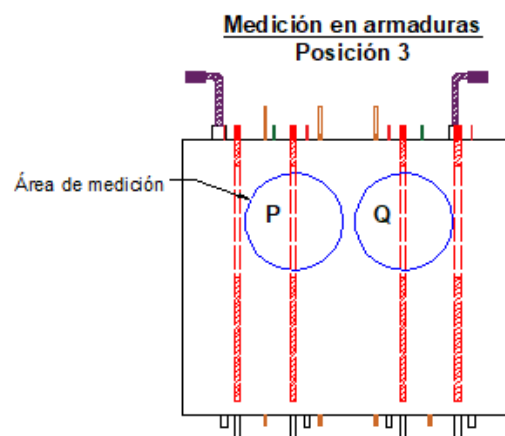
**Figura 3.42.** Esquema ilustrativo de las mediciones de refuerzos reales con electrodos auxiliares superficiales, basado en [95]. (a) Con contraelectrodo anular y electrodo de referencia concéntrico. (b) Con electrodo de guarda anular exterior, contraelectrodo anular y electrodo de referencia concéntricos.



**Figura 3.43.** Instrumento comercial Gecor 6 para el monitoreo de la corrosión del refuerzo en estructuras civiles.



**Figura 3.44.** Zonas de medición en la malla electrosoldada mediante el instrumento Gecor 6. Las zonas denominadas como B y K no poseen soldadura; mientras que las denominadas como F y G poseen soldadura.



**Figura 3.45.** Zonas de medición en las barras refuerzo mediante el instrumento Gecor 6. Las zonas tienen la misma denominación que las barras, esto es, P y Q.

### 3.3.7.3 Medición de barras mediante instrumento de laboratorio

Se ha llevado a cabo el monitoreo de las barras refuerzo de denominación P y Q (las mismas que fueron monitoreadas con el instrumento comercial), mediante un potencióstato/galvanostato de laboratorio Gamry, Reference 600, empleando como ER los de estado sólido de tipo MOM y como CE las barras de acero inoxidable. Los parámetros a monitorear fueron  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y  $\rho$ .

La técnica empleada para medir la  $i_{corr}$  es la de pulso galvanostático, empleada de igual manera que con los sensores (sección 3.3.7.1), a modo de comparar los resultados obtenidos con estos y con los del instrumento comercial (que también emplea la misma técnica). Al mismo tiempo, se busca aplicar la técnica de PCC con resolución del modelo, de acuerdo a lo expuesto en la sección 3.2, de modo de obtener la  $i_{corr}$  por un método potencialmente más preciso. De esta manera, se busca implementar

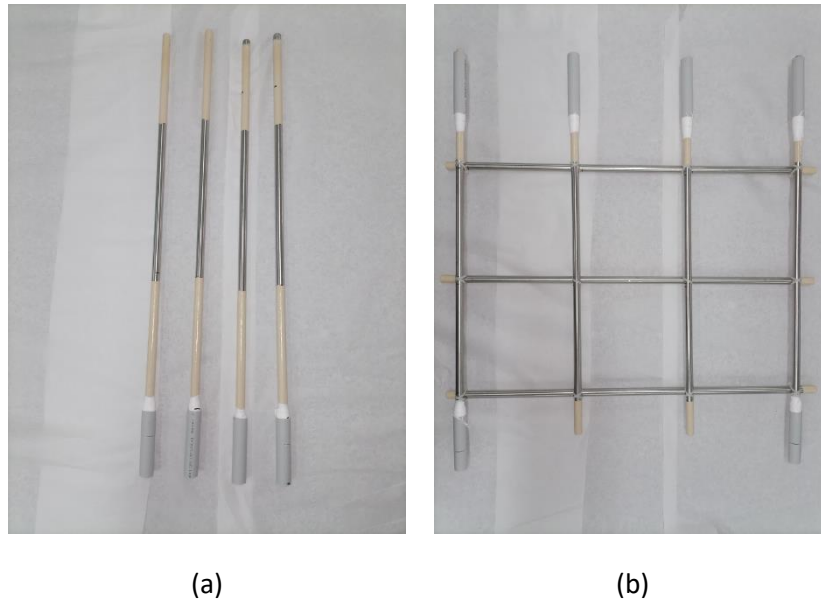
el método en ambos tipos de hormigón reforzados candidatos a emplearse en una aplicación real, expuestos al medio ambiente exterior, lo que también representa un escenario real.

### Resistividad eléctrica del electrolito

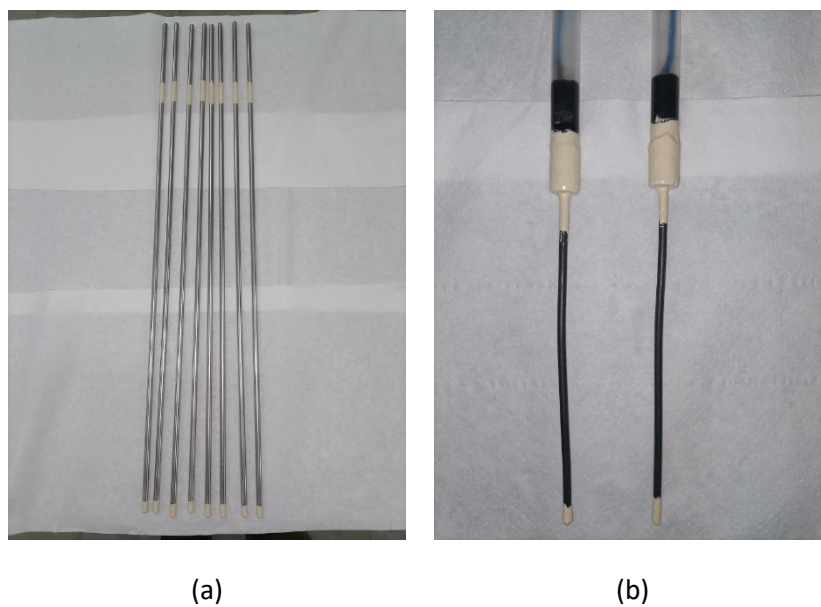
En cada medición la  $\rho$  se calculó a partir de la  $R_e$  del hormigón, medida entre el refuerzo y ER. Para ello se determinó el factor geométrico de celda ( $K$ ), de manera análoga a lo explicado en la sección 3.1.5. Se destaca que la celda incluye a todos los elementos metálicos que pueden tener efecto en la distribución de las líneas de corriente, por eso también se han incluido la malla electrosoldada y las dos barras de los extremos, si bien en esta parte del trabajo no se realizaron mediciones sobre estas.

Las soluciones preparadas, son las sugeridas por la norma ASTM D1125-95 [120], estas son de cloruro de potasio (KCl) de concentraciones 1 N, 0,1 N, 0,01 N y 0,001 N. Debido a la alta corrosividad que poseen las soluciones de KCl, el acero al carbono de los refuerzos se corroe intensamente sumergido en estas, disolviendo una cantidad considerable de especies del Fe y produciendo óxido (reacción catódica), lo que pudo observarse por el cambio de coloración de la solución. Dicho agregado de especies iónicas cambian el electrolito y su conductividad, por lo que se emplearon barras de acero inoxidable (AISI 304 L) como refuerzos en la forma de barra y a partir de estas se armó una malla, fijando las barras horizontales y verticales con precintos plásticos de modo de dejar una cuadrícula de 15 cm, como el de la malla electrosoldada. Es decir, la celda electrolítica armada posee la misma configuración y cantidad de electrodos y refuerzos que las probetas, variando la aleación del refuerzo. El factor geométrico se midió tanto en la barra ubicada en la posición P como en la Q, cada una conectada como electrodo de trabajo (ET), con su configuración de electrodo de referencia (ER) y contraelectrodo (CE). El área expuesta tanto para las barras empleadas como CE y los ER se delimitó con pintura epoxy. En la figura 3.46 (a) se muestran las barras de ET (refuerzos) y en la (b) la malla, preparados para el ensayo. Análogamente, en la figura 3.47 (a) se muestran las barras empleadas como CE (acero inoxidable AISI 304 L, diámetro 6 mm) y en la (b) los ER (MOM), preparados para el ensayo. En la figura 3.48 se muestra una foto de la celda electrolítica con los rótulos de los electrodos cuando se mide con la barra Q y en la figura 3.50 se muestra la celda electrolítica durante la medición de la resistencia eléctrica entre ET y ER.

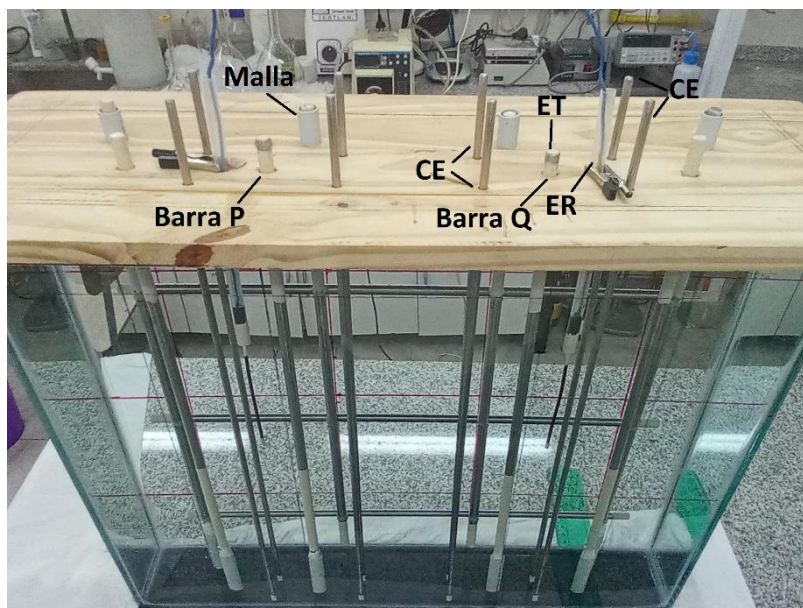
## Procedimiento Experimental



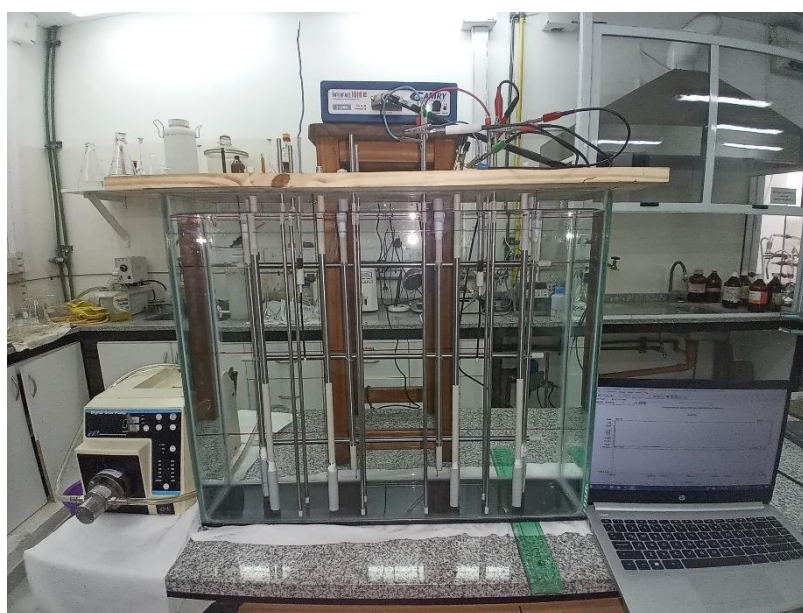
**Figura 3.46.** Refuerzos empleados en el ensayo de determinación del factor geométrico de celda. (a) Barras de acero inoxidable AISI 304L, diámetro 10 mm, longitud expuesta 20 cm. (b) Malla armada con barras de acero inoxidable AISI 304L, diámetro 10 mm, fijadas mediante precintos plásticos.



**Figura 3.47.** Electrodo auxiliar preparado para el ensayo de determinación del factor geométrico de celda. (a) Contraelectrodos de acero inoxidable AISI 304L, diámetro 6 mm, longitud expuesta 45 cm. (b) Electrodo de referencia MOM, diámetro 2 mm, longitud expuesta 10 cm.



**Figura 3.48.** Celda electrolítica para la determinación del factor geométrico de celda ( $K$ ), con solución de KCl (previa a la medición de  $R_e$ ). Se indican con rótulos los diferentes electrodos para la medición con el potenciostato/galvanostato usando la barra Q.

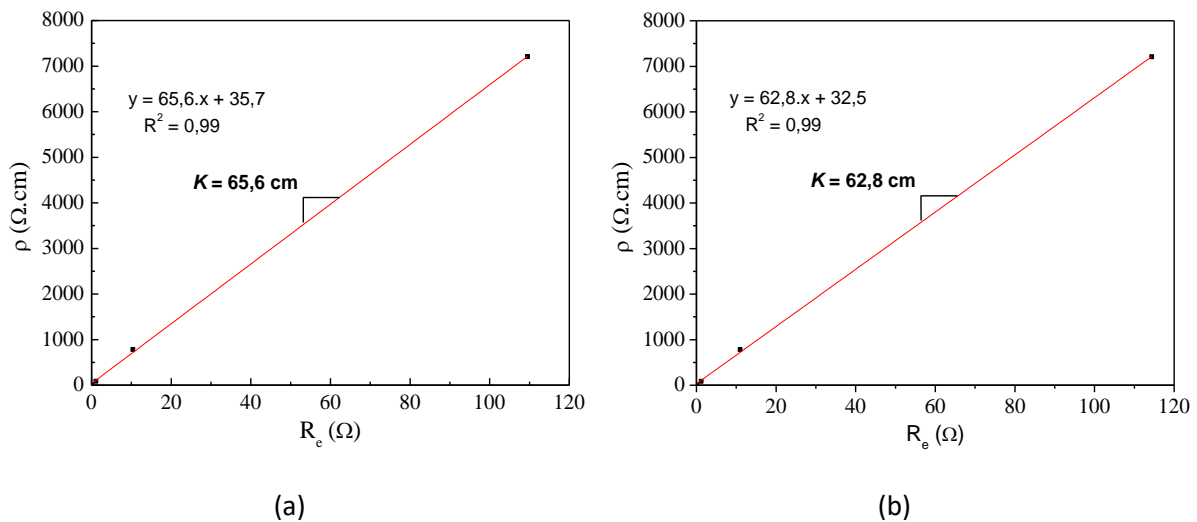


**Figura 3.49.** Celda electrolítica completa, con solución de KCl, durante la medición de  $R_e$  con el potenciostato/galvanostato, para la determinación del factor geométrico de celda ( $K$ ).

La resistividad de cada solución se calculó como la inversa de la conductividad, y esta última fue medida mediante un conductímetro calibrado mediante soluciones patrón de conductividad similar a las de cada solución preparada, según se informan en la norma ASTM D1125-95. No se emplearon las conductividades provistas por la norma para el cálculo de la resistividad de cada solución, ya que no fue posible realizar los ensayos en las condiciones indicadas por esta. Estas asumen un preparado de las soluciones y enrase a temperatura de 20 °C, y las conductividades presentadas son a 25 °C. La resistencia eléctrica del electrolito se midió empleando EIE entre la frecuencias de  $10^4$ - 10 Hz,

## Procedimiento Experimental

tomando el valor de la impedancia cuando el comportamiento era resistivo puro. Se repitió el procedimiento con las diferentes soluciones. Posteriormente, se graficó  $\rho$  vs.  $R_e$ . De esta manera se obtuvo una recta, cuya pendiente es el factor geométrico  $K$  buscado. En la figura (a) se muestra la recta  $\rho$  vs.  $R_e$  medida a partir de la barra P y en la (b) la medida a partir de la barra Q. Como puede observarse en esta última figura, se obtuvieron factores  $K$  similares, tomándose el promedio de ambos (64,2 cm) para el cálculo de la resistividad a partir de la resistencia eléctrica medida en todas las barras (P y Q) de las cuatro probetas.



**Figura 3.50.** Representación de resistividad vs. resistencia (eléctrica) y ajuste lineal, mostrando el factor geométrico de celda. (a) A partir de la barra P. (b) A partir de la barra Q.

### 3.3.8 Penetración de dióxido de carbono

Se midió la velocidad de penetración de  $\text{CO}_2$  ( $V_{\text{CO}_2}$ ) mediante el test de fenolftaleína. La fenolftaleína es un indicador de pH orgánico, que cambia de ser transparente a fucsia si se cumple que  $\text{pH} > 9$ . La solución de fenolftaleína se prepara disolviendo el reactivo en alcohol etílico hasta lograr una concentración de 0,59 % m/m.

Las probetas fueron expuestas al ambiente exterior (figura 3.41), y en momentos específicos se realizaron cortes para la medición. Se realizaron los ensayos a las siguientes edades aproximadas de las probetas: 2; 3; 4; 5,5; 7 y 9 años. A partir del cuarto año no se realizaron los ensayos anualmente dada la bajas velocidades registradas hasta ese momento y su baja variabilidad, lo que permitió un mayor espaciado temporal entre ensayos, de manera de poder continuar con el monitoreo de este parámetro por tiempos más prolongados, incluso posteriores a los de este trabajo.

Los cortes realizados son transversales, en la dirección perpendicular a las caras expuestas. Es decir, el corte se realiza de forma paralela a la cara de  $7 \times 7 \text{ cm}^2$  y perpendicular a las caras de  $25 \times 7 \text{ cm}^2$ . Se realiza, primero una entalla con un disco diamantado a 5 cm en uno de sus extremos y luego con un golpe manual de martillo a una cuña en la entalla.

La cara del corte es rociada con la solución de fenolftaleína, la cual por viraje de color permite distinguir una zona interna en la que se cumple que  $\text{pH} > 9$  (color fucsia), respecto de una zona externa donde el  $\text{pH} < 9$  (incolora) debido a una suficiente reacción de carbonatación. Se midió el espesor del perfil carbonatado y se evaluó el coeficiente de carbonatación ( $K_{CO_2}$ ) a partir de la ecuación 1.78 ( $X_{CO_2} = K_{CO_2} \cdot t^{0,5}$ ). El valor de  $X_{CO_2}$  surge del promedio de 120 mediciones, las cuales surgen de medir 10 puntos por lado, de tres probetas cortadas (40 puntos por probeta).



# 4 Resultados y Discusión

Se presentan en este capítulo los resultados obtenidos en las tres partes de este trabajo en el mismo orden es que fue explicado en el desarrollo experimental (capítulo 3). Se harán oportunamente las observaciones y discusiones, sin dividir cada vez en dos secciones (una para Resultados y otra para Discusión).

## 4.1 Condición superficial preexistente y su efecto en el comportamiento a la corrosión

En la presente sección se presentan los resultados del trabajo de laboratorio, consistente en un monitoreo durante aproximadamente 5 años y 6 meses (2027 días) de los siguiente parámetros: la velocidad de corrosión, expresada como densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ); el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), expresado respecto al electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado ( $V_{ESC}$ ); y la resistividad eléctrica de la matriz de mortero ( $\rho$ ). El estudio se complementa con el trazado de curvas de polarización para probetas inmersas en solución con cloruro y con observaciones al microscopio electrónico de barrido. Las probetas de laboratorio y técnicas empleadas son las descritas en la sección 3.1.

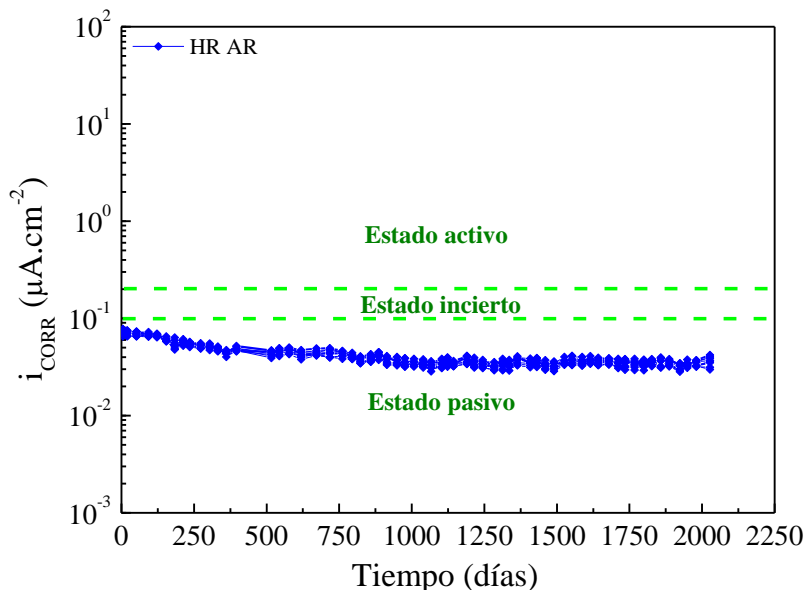
### 4.1.1 Comportamiento de una misma condición superficial en diferentes medios corrosivos

#### 4.1.1.1 Condición as-received

La figura 4.1 muestra la evolución temporal de  $i_{corr}$  de las probetas con barras as-received expuestas al ambiente HR. Se observa que los valores de  $i_{corr}$  fueron similares entre las distintas barras, y en el intervalo de pasividad ( $<0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )[95], durante todo el período de monitoreo. La evolución fue

## Resultados y Discusión

decreciente, pues partió de valores de entre 0,06 y 0,08, descendió hasta valores entre 0,03  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y 0,04  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante los primeros 1125 días y se mantuvo estable a partir de allí.

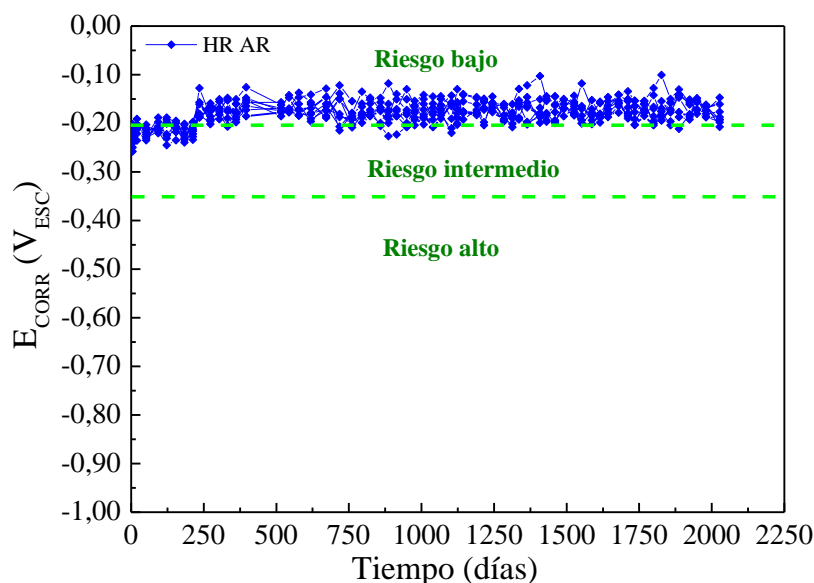


**Figura 4.1.** Evolución temporal de la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).

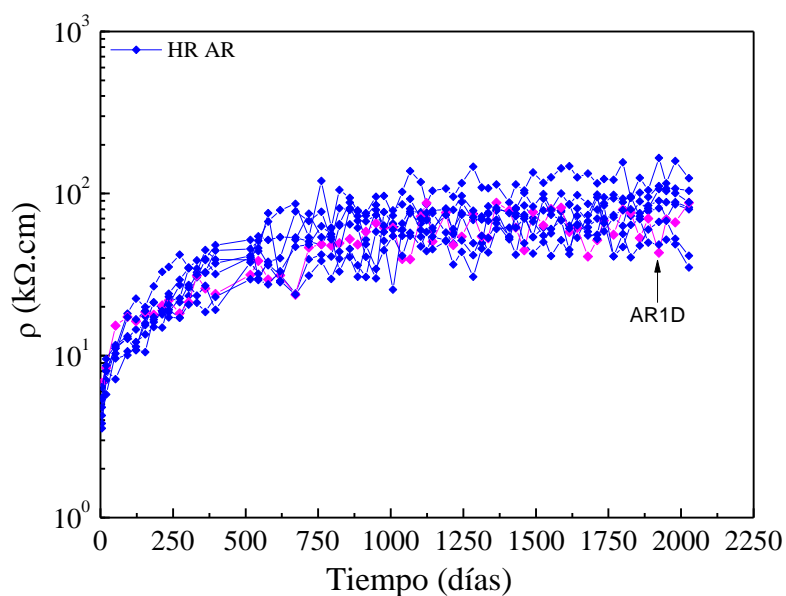
La figura 4.2 muestra la evolución temporal de  $E_{corr}$  de las mismas barras. Puede verse que los valores de  $E_{corr}$  también fueron similares entre las barras y durante todo el período de monitoreo. Sus valores comenzaron en la zona de riesgo intermedio de corrosión activa [72], cercanos al límite con la zona de riesgo bajo y evolucionaron durante los primeros 220 días de manera creciente hasta pasar totalmente al intervalo de riesgo bajo y manteniéndose entre -0,200 y -0,100  $V_{ESC}$ .

En la figura 4.3 se muestra la evolución temporal de la resistividad eléctrica  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición AR y expuestas al ambiente interior de laboratorio. Puede observarse que los valores de  $\rho$  fueron ascendentes, habiendo descendido su tasa de crecimiento con el tiempo.

Lo valores de este parámetro se encontraron en un intervalo variable de acuerdo a la evolución, de modo que en los últimos cuatro meses sus valores se encontraron entre 35 y 160  $k\Omega$ . Existe dispersión entre valores de  $\rho$  en una misma barra, en el sentido de que a pesar de ser creciente su comportamiento general, el valor medido en una fecha puede ser inferior al de la anterior. De acuerdo a esto, se representa en color magenta (fig. 4.3) la evolución de  $\rho$  de la barra que mostró mayor dispersión en los últimos cuatro meses (AR1D), siendo esta del 27 % respecto de su valor promedio.



**Figura 4.2.** Evolución temporal del potencial de corrosión ( $E_{CORR}$ ) para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).



**Figura 4.3.** Evolución temporal de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) de probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial as-received (AR) y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).

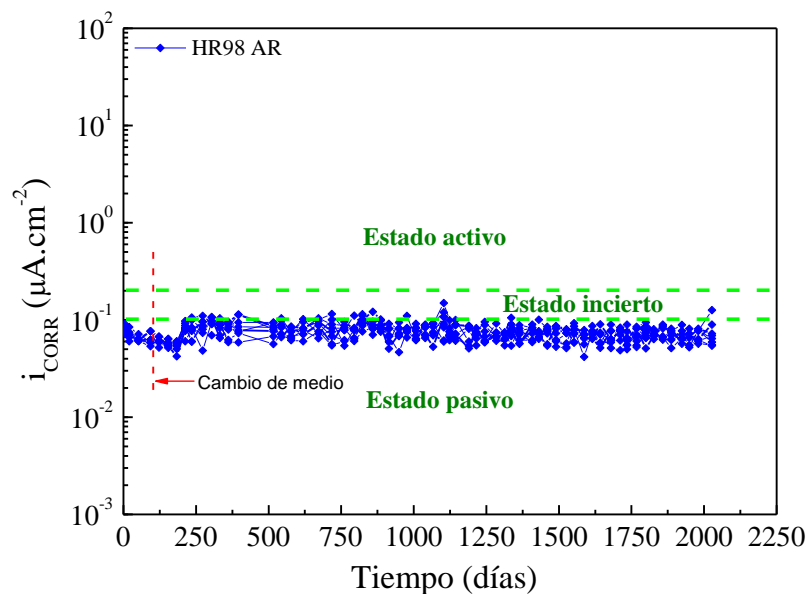
La figura 4.4 muestra que en el ambiente HR98 las  $i_{corr}$  de las barras as-received también se encontraron en el intervalo de pasividad. Al comienzo sus valores rondaron entre  $0,08$  y  $0,09 \mu A \cdot cm^{-2}$ , fueron decrecientes durante el periodo en que estuvieron expuestas al ambiente interior (primeros 90 días) y mantuvieron esta tendencia hasta aproximadamente los 180 días. A partir de ahí comenzaron a ascender hasta ubicarse entre  $0,06$  y  $0,09 \mu A \cdot cm^{-2}$ , a los 250 días, luego los valores se mantuvieron en este intervalo estables. Con muy baja frecuencia se midieron valores en el rango incierto (3% del

## Resultados y Discusión

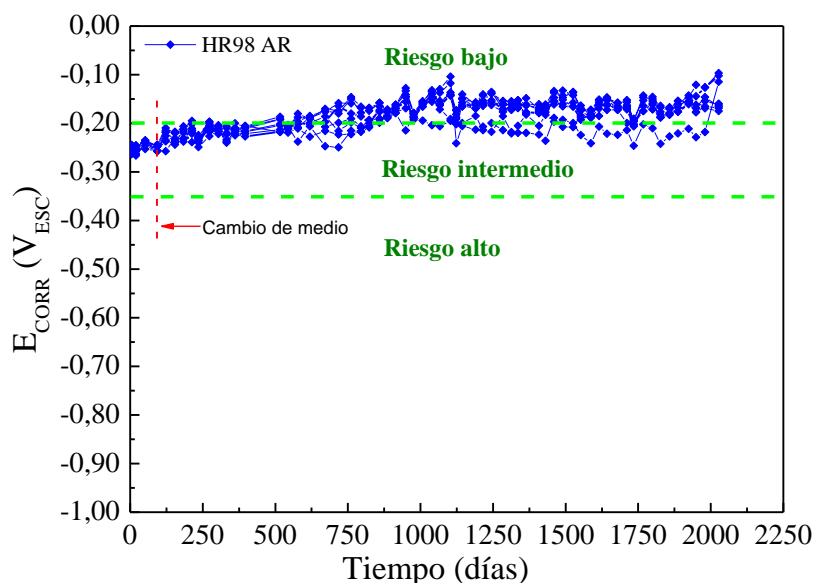
total de las mediciones). A su vez, si bien los valores fueron similares entre las barras, presentaron una dispersión levemente superior respecto a las expuestas a HR. Esta dispersión también se presenta entre mediciones de una misma barra.

Por otro lado, en la figura 4.5 se muestra que en el ambiente HR98 los valores de  $E_{corr}$  de las barras as-received partieron de la zona de riesgo intermedio, ascendieron en este intervalo durante el periodo en ambiente interior (*i.e.*, HR). A partir de ese momento continuaron el ascenso con mayor lentitud respecto a las barras expuesta en HR. A partir de los 550 días sus valores comienzan a ubicarse en el intervalo de riesgo de corrosión bajo y se mantienen en esta zona, a excepción de un barra (AR1D) que se mantiene justo por debajo del límite entre ambos intervalos (riesgo intermedio/riesgo bajo).

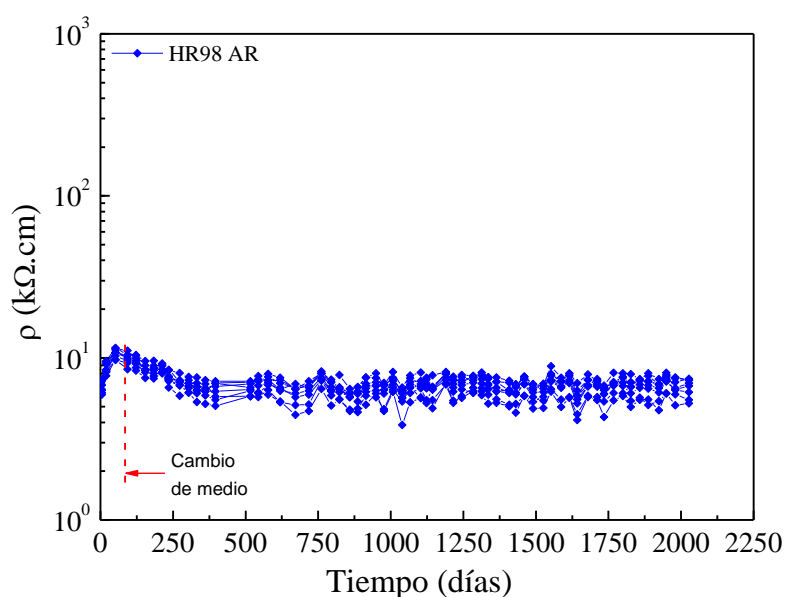
En la figura 4.6 se muestra la evolución temporal de  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición AR y expuestas al ambiente HR98. Puede observarse que los valores de  $\rho$  fueron ascendentes solo durante los primeros 90 días de exposición en HR. A los pocos días de absorber humedad del medio, comenzó a descender la  $\rho$  del mortero, llegando a un valor inferior al cabo de 400 días (totales), en torno al cual se mantuvieron de allí en adelante. En esta última etapa (de mayor duración) los valores de  $\rho$  medidos se encontraron en el intervalo de (4,5; 8,5) k $\Omega$ .cm. Cada barra tomó valores en torno a un valor promedio en dicho intervalo, siendo la mayor dispersión hallada del 22 % (AR2C).



**Figura 4.4.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente con humedad relativa del 98 % (HR98).



**Figura 4.5.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero y expuestas a un ambiente con humedad relativa del 98 % (HR98).

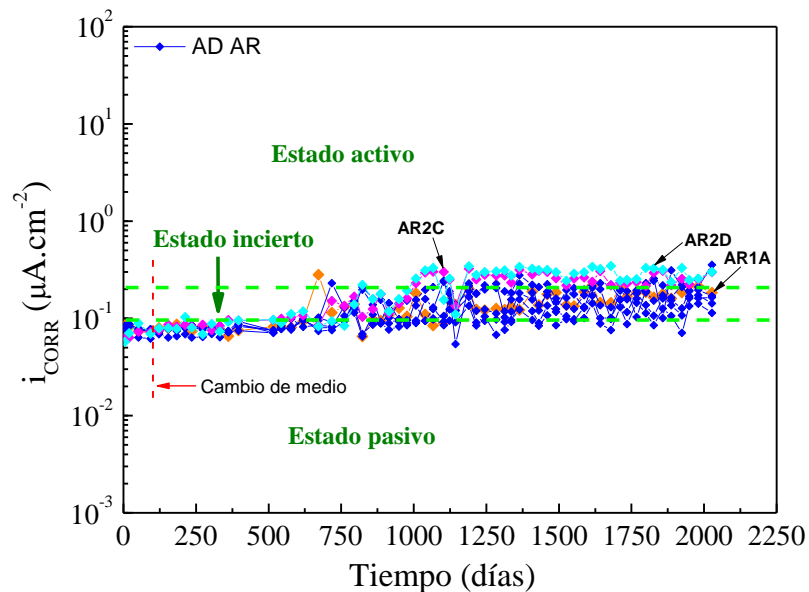


**Figura 4.6.** Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial as-received (AR) y expuestas al ambiente con 98 % de humedad relativa (HR98).

En la figura 4.7 se presenta la evolución temporal de  $i_{corr}$  para las probetas con la condición AR, inmersas en agua potable de red (AD). En esta, se han representado las curvas correspondientes a las barras AR1A, AR2C y AR2D con diferentes colores, las que serán comparadas con sus respectivos valores de  $E_{corr}$  (figura 4.8). Puede observarse (figura 4.7) que los valores de  $i_{corr}$  presentaron un incremento progresivo en todo el periodo de monitoreo. En la primera etapa ascienden a través del intervalo de pasividad hasta entrar en zona de estado incierto, alrededor de los 650 días, y continúan incrementando a medida que atraviesan este intervalo. A partir de los 1000 días, aproximadamente, solo dos barras se activaron pues presentaron  $i_{corr}$  mayores a los  $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Respecto de estas

## Resultados y Discusión

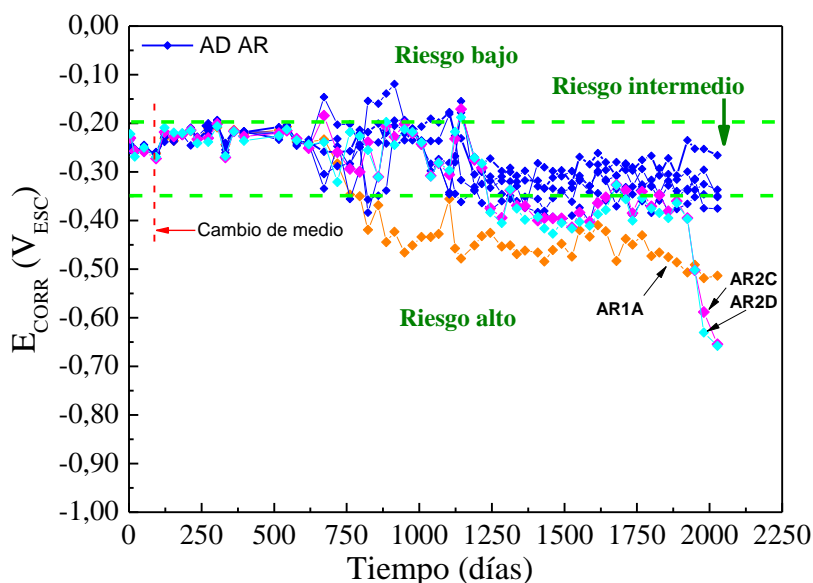
últimas, ambas presentan valores de hasta  $0,3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Como acotación general, a partir de los 1000 días los valores de  $i_{corr}$  se encontraron en el intervalo  $(0,1; 0,3) \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figura 4.7.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero e inmersas en agua potable de red (AD).

La figura 4.8 muestra la evolución de  $E_{corr}$  en las probetas con la condición superficial AR inmersas en AD. Puede verse que hasta los 650 días, los valores se mantuvieron similares entre todas las barras, con baja dispersión y en la zona de riesgo intermedio. Consecuentemente este fue el momento en el que los valores de  $i_{corr}$  comenzaron a pasar de pasivos a inciertos. A partir de este momento comienza un segundo periodo en el que los valores de  $E_{corr}$  incrementaron su dispersión (respecto al periodo anterior), tanto entre las barras como entre mediciones en una misma barra; mientras que mayoritariamente sus valores continúan en el intervalo de riesgo intermedio y una minoría por debajo de los  $-0,350 V_{ESC}$ . No obstante en un caso (AR1A) los valores comenzaron a descender hasta pasar al intervalo de riesgo alto al cabo de aproximadamente 750 días. La mayor parte comenzó un periodo de descenso entre los 1000 y 1200 días, hasta llegar a valores bajos dentro del intervalo de riesgo intermedio  $(-0,350; -0,270) V_{ESC}$ . Dentro de este comportamiento, hubo dos barras (AR2C y AR2D), cuyos  $E_{corr}$  descendieron hasta los  $-0,420 V_{ESC}$  y, en los últimos 120 días, realizaron otro descenso hasta valores inferiores a los de AR1A. De manera general, luego de los 1250 días los valores de  $E_{corr}$  se encontraron en el intervalo  $(-0,650; -0,270) V_{ESC}$ .

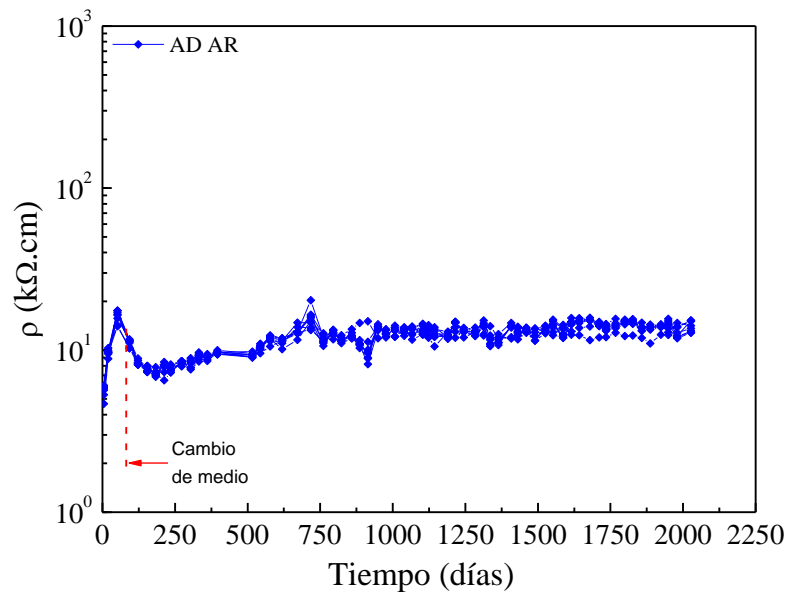
En comparación con los medios HR y HR98, en AD los valores de  $E_{corr}$  descendieron y fueron notablemente menores, y los valores de  $i_{corr}$  mayores. Por esto, la medición en AD de valores de  $E_{corr}$  por debajo de  $-0,270 V_{ESC}$  puede asociarse a valores de  $i_{corr}$  inciertos o activos. Sin embargo, una vez que  $E_{corr} < -0,270 V_{ESC}$ , menores valores no están necesariamente asociados a mayores valores de  $i_{corr}$ . Esto último se ilustra en las figuras 4.7 ( $i_{corr}$ ) y 4.8 ( $E_{corr}$ ), en las que se han rotulado y representado con diferentes colores las curvas de las barras AR1A, AR2C y AR2D. Se aprecia que las  $i_{corr}$  de AR2C, AR2D fueron similares y activas en su última etapa  $(0,1 - 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ , y superiores a AR1A (figura 4.7), pese a que los  $E_{corr}$  de AR1A fueron mayoritariamente inferiores a los de AR2C y AR2D.



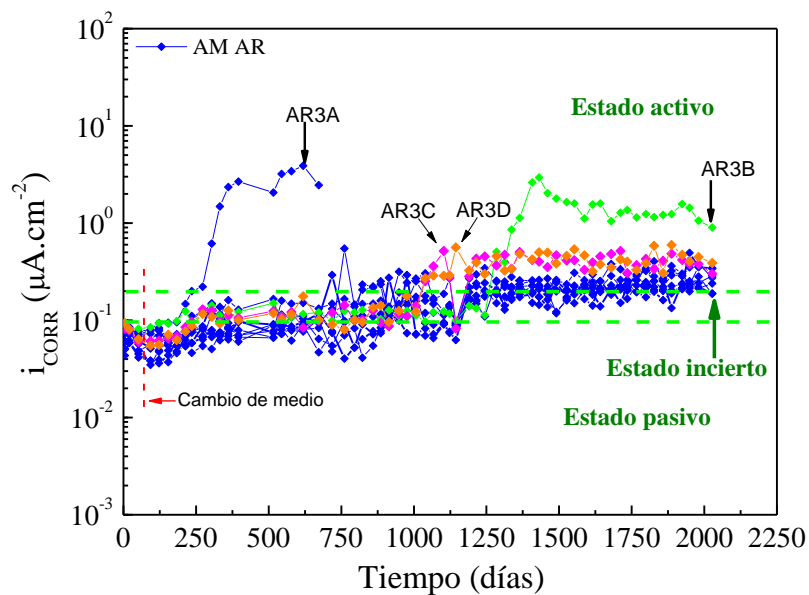
**Figura 4.8.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero e inmersas en agua potable de red (AD).

En la figura 4.9 se muestra la evolución temporal de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición AR e inmersas en agua potable de red (AD). Puede observarse que los valores de  $\rho$  fueron ascendentes solo durante los primeros 90 días de exposición en HR. A los pocos días de absorber agua, comenzó a descender la  $\rho$  del mortero, llegando a un valor inferior que ronda los 7,5 k $\Omega$ .cm, al cabo de 190 días totales. De allí hasta los 1000 días (aprox.)  $\rho$  se incrementó levemente y desde ese momento se mantuvo estable hasta el final del periodo de monitoreo. En esta última etapa los valores de  $\rho$  medidos se encontraron en el intervalo entre 11 y 16 k $\Omega$ .cm. A su vez, en esta misma etapa, a partir de cada barra los valores medidos se encontraron en torno a un valor promedio en dicho intervalo, presentándose en cada una dispersión menor al 13 %.

La figura 4.10 muestra la evolución de  $i_{corr}$  en las probetas con la condición superficial AR inmersas en AM. En esta se han representado las curvas correspondientes a las barras AR3B, AR3C y AR3D con diferentes colores, las que serán comparadas con sus respectivos valores de  $E_{corr}$ , luego de tratar la figura 4.11. Pudo apreciarse que sus valores son pasivos durante un periodo menor al de las probetas análogas en AD. A su vez, sus valores comenzaron a dispersarse apenas fueron inmersas las probetas en AM y con valores más intensos; en términos generales fueron mayores a los de las probetas análogas en AD. A partir de los 230 días comenzó el registro de valores crecientes en el intervalo incierto; mientras que a partir de los 820 días comenzó el registro de valores crecientes en el intervalo activo. A partir de aproximadamente los 1100 días todas las barras presentan valores activos entre 0,2 y 4  $\mu$ A.cm<sup>-2</sup>, y eventualmente valores en el intervalo incierto, apenas debajo del límite incierto/activo.



**Figura 4.9.** Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial as-received (AR) e inmersas en agua potable de red (AD).

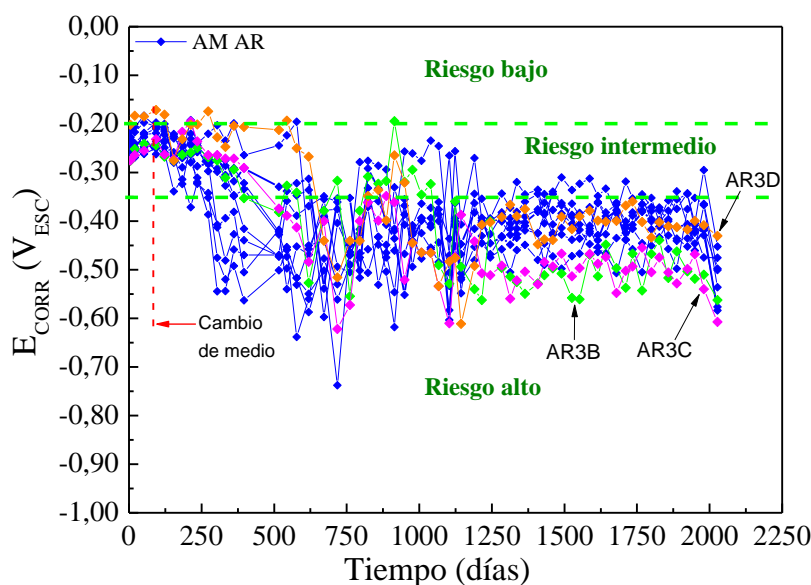


**Figura 4.10.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

Por otro lado dos barras presentaron no solo aumento abrupto, sino también alcanzaron valores superiores; se ubicaron entre 1 y 4  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Excepcionalmente, una de éstas, la barra AR3A, comenzó a incrementar su  $i_{corr}$  abruptamente y de manera muy temprana a los 180 días. Superó el  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a los 332 días y se mantuvo por encima de este valor. Sobre esta última se realizó una curva de polarización (fig. 4.37), razón por la cual se culminó su monitoreo de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$ .

La figura 4.11 presenta la evolución de  $E_{corr}$  para las probetas con la condición superficial AR en AM. Pudo apreciarse que los valores de  $E_{corr}$  comenzaron a dispersarse apenas las probetas fueron

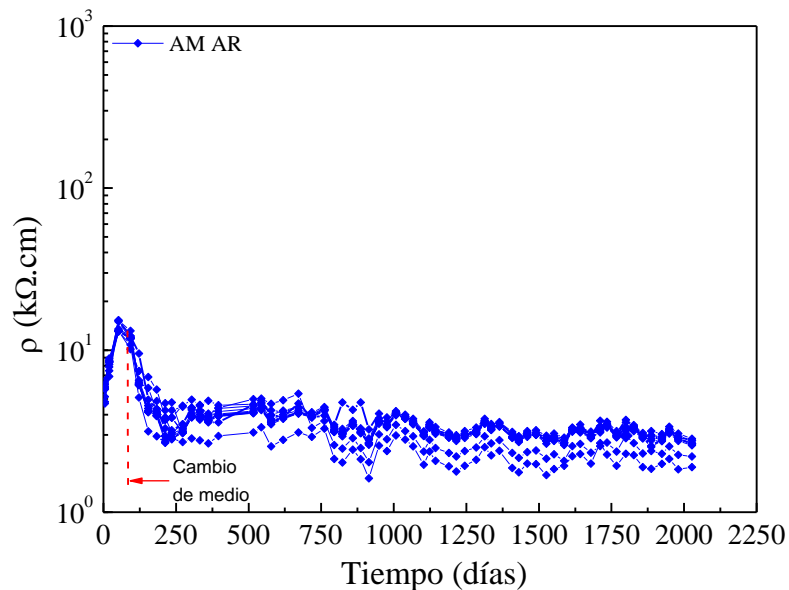
inmersas en AM. A partir de este momento, decrecen a través del intervalo de riesgo intermedio hasta que finalmente todas se establecieron en el intervalo de riesgo alto. Un tercio del total de las barras (cuatro barras) descendió hasta el intervalo de riesgo alto a los 260 días permaneciendo en esta zona el resto del tiempo. Finalmente, luego de los 1200 días todas las barras presentaron valores en el intervalo de riesgo alto; solo una barra presenta eventualmente valores en el intervalo de riesgo intermedio, aunque estos valores fueron muy cercanos al límite intermedio/alto. A partir de este momento los valores se ubican en el intervalo  $(-0,350; -0,750) V_{ESC}$  y con valores dispersos tanto entre barras como entre mediciones de una misma barra.



**Figura 4.11.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial as-received (AR), embebidas en probetas de mortero e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

De manera general, los valores de  $E_{corr}$  son menores en AM respecto a los de AD. Como se mencionó con las probetas en AD, una vez que en AM los valores de  $E_{corr}$  sean menores a  $-0,350 V_{ESC}$ , la corrosión es activa en el intervalo  $(0,2-4) \mu A \cdot cm^{-2}$ . No obstante, valores menores de  $E_{corr}$  no implican mayor intensidad de corrosión. Este comportamiento se expone, tomando como ejemplo las curvas de las barras AR3B, AR3C y AR3D en diferentes colores (figuras 4.10 y 4.11). Según estas, las  $i_{corr}$  de AR3C y de AR3D son similares e inferiores los de AR3B, siendo que los  $E_{corr}$  son similares entre AR3B y AR3C y los  $E_{corr}$  de AR3D superiores entre  $0,100$  y  $0,150 V_{ESC}$ .

En la figura 4.9 se muestra la evolución temporal de la resistividad eléctrica  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición AR e inmersas en solución de NaCl al 3,5 % en peso de solución (AM). Puede observarse que los valores de  $\rho$  fueron ascendentes solo durante los primeros 90 días de exposición en HR. A los pocos días de absorber agua, comenzó a descender la  $\rho$  del mortero, llegando a valores entre  $2,8$  y  $4,8 k\Omega \cdot cm$  a los 210 días (totales). A partir de ese allí continuó descendiendo levemente hasta llegar a valores entre  $1,9$  y  $3,5 k\Omega \cdot cm$ , a partir de los 1100 días (aprox.). En esta última etapa, a partir de cada barra se midieron valores en torno a un valor promedio (en el mencionado intervalo), presentando cada una dispersión menor al 20 %.



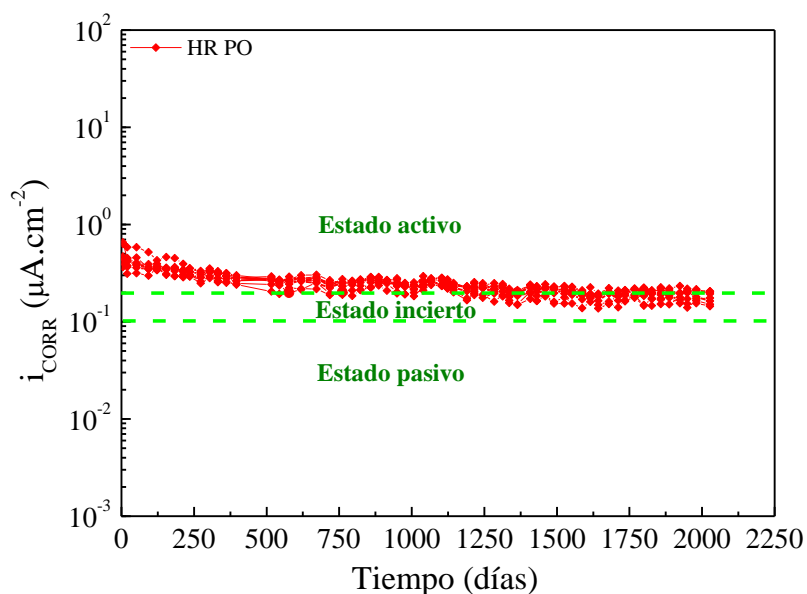
**Figura 4.12.** . Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial as-received (AR) e inmersas en solución de NaCl al 3,5 % en peso de solución (AM).

#### 4.1.1.2 Condición pre-oxidada

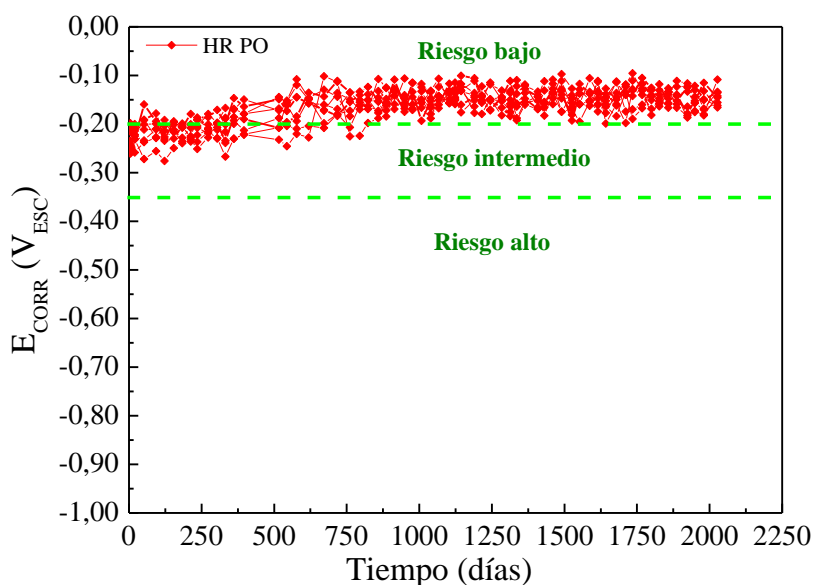
La figura 4.13 muestra la evolución de  $i_{corr}$  para las probetas con la condición superficial PO expuestas en HR. Puede observarse que los valores medidos nunca fueron pasivos [95], comenzaron entre 0,3 y 0,7  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y evolucionaron de manera decreciente hasta estabilizarse entre 0,15 y 0,25  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Hubo un periodo de 1170 días en el cual la  $i_{corr}$  fue activa en todos los casos (decreciente), y partir de allí los valores mayoritariamente van pasando a la zona incierta de manera definitiva, a excepción de dos barras (PO2C y PO2D), que se encuentran justo por encima del límite activo/incierto.

La figura 4.14 muestra la evolución de  $E_{corr}$  para las probetas con la condición superficial PO expuestas en HR. Puede verse que los potenciales partieron de la zona de riesgo intermedio [72] de corrosión activa, habiéndose registrado valores entre -0,250 y -0,200  $V_{ESC}$ , y ascendieron progresivamente. A partir de los 25 días ya se registraron valores en el intervalo de riesgo bajo, a partir de allí paulatinamente cada vez más barras pasaron a tomar valores en este intervalo. Finalmente, a partir de los 680 días los  $E_{corr}$  de todas las barras se ubicaron en la zona riesgo bajo, tomando valores entre -0,200 y -0,095  $V_{ESC}$ .

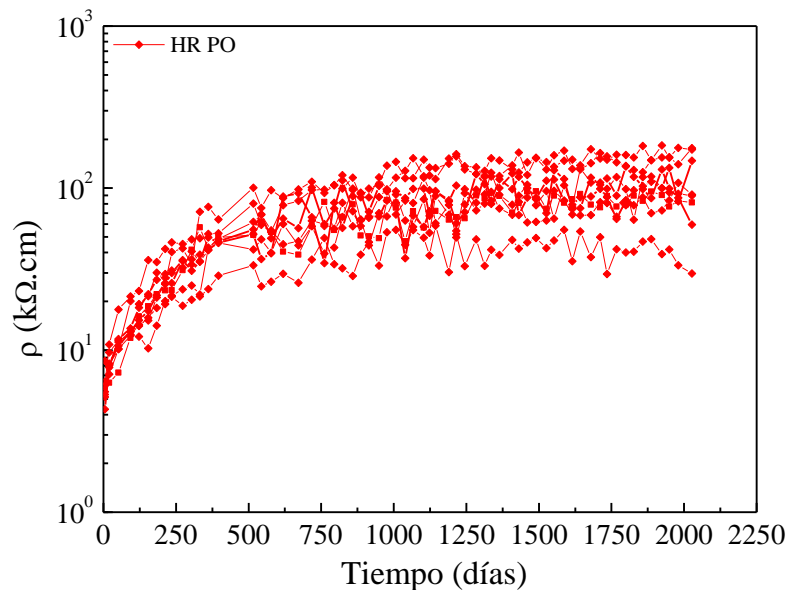
En la figura 4.15 se muestra la evolución temporal de la resistividad eléctrica  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición PO y expuestas al ambiente interior de laboratorio. Puede observarse el mismo comportamiento ascendente de  $\rho$  que el descrito para la condición AR en el mismo medio corrosivo (fig. 4.3). De modo que, en los últimos cuatro meses sus valores se encontraron entre 82 y 182  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ , excepto una que se mantuvo unos 35  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$  por debajo. Con cada barra la medición de  $\rho$  oscila en torno a un valor promedio siendo la dispersión menor al 27 % respecto de este último.



**Figura 4.13.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).



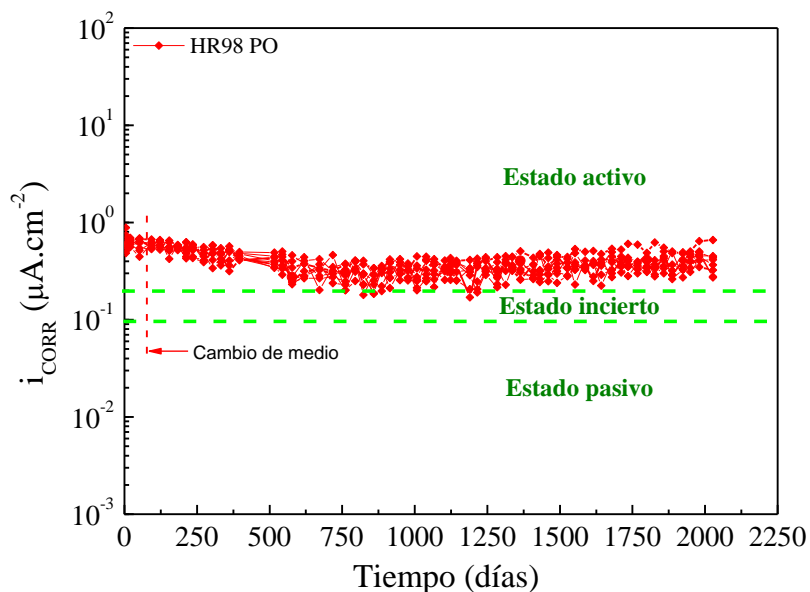
**Figura 4.14.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).



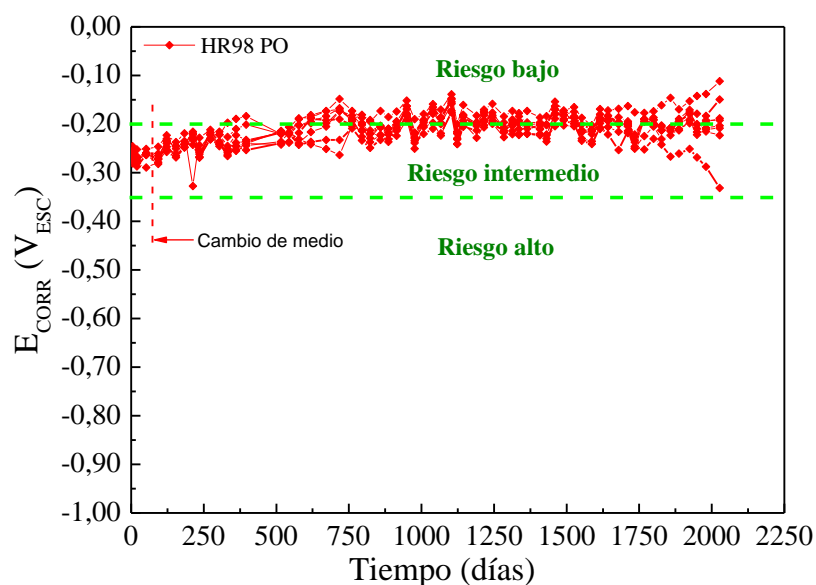
**Figura 4.15.** Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-oxidada (PO) y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).

En la figura 4.16 se muestra la evolución de la  $i_{corr}$  para la condición PO en HR98. Puede observarse que sus valores comienzan entre  $0,5$  y  $0,9 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y se mantienen hasta el momento de ser expuestas a este medio. A partir de allí comienza un período descendente hasta aproximadamente los 850 días, en que alcanza sus valores mínimos de entre  $0,2$  y  $0,4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Desde ese momento comienza un período levemente ascendente hasta alcanzar valores entre  $0,25$  y  $0,65 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  al final del periodo de monitoreo. Esta condición superficial, en HR98, posee en general valores de  $i_{corr}$  mayores a los correspondientes a la misma condición superficial en HR, pues además de no haber alcanzado valores pasivos, prácticamente nunca se ubican en el intervalo incierto.

La figura 4.17 muestra la evolución  $E_{corr}$  de las probetas con la condición PO en HR98. Al comienzo sus valores se mantuvieron entre  $-0,280$  y  $-0,240 V_{ESC}$  (intervalo de riesgo de corrosión intermedio). Cuando las probetas se expusieron en HR98 sus valores se incrementaron. A partir de aproximadamente los 910 días la mayor parte alcanzó el intervalo de riesgo bajo y se mantuvo entre valores de  $-0,200$  a  $-0,140 V_{ESC}$ ; se registraron con menor frecuencia y en la mayoría de estas barras valores levemente inferiores al límite de riesgo incierto/riesgo bajo ( $-0,200 V_{ESC}$ ). En dos barras los valores de  $E_{corr}$  se mantienen en el intervalo de riesgo intermedio con valores de hasta  $0,050 V$  por debajo de los  $-0,200 V_{ESC}$  (PO1B y PO2D). Finalmente, hacia el final del periodo de monitoreo una de la barras (PO1B) comenzó un descenso abrupto dentro de la zona de riesgo intermedio; mientras que otra en el intervalo de riesgo bajo comenzó tener un crecimiento. El términos generales, el comportamiento de  $E_{corr}$  de las barras PO en HR98 es similar al que tiene la misma condición superficial en HR, pero con valores inferiores, ya que la mayoría se ubica en el intervalo de riesgo bajo, pero con valores levemente más cercanos a los  $-0,200 V_{ESC}$ , más aún, hubieron barras que siguieron con valores en el intervalo de riesgo intermedio.

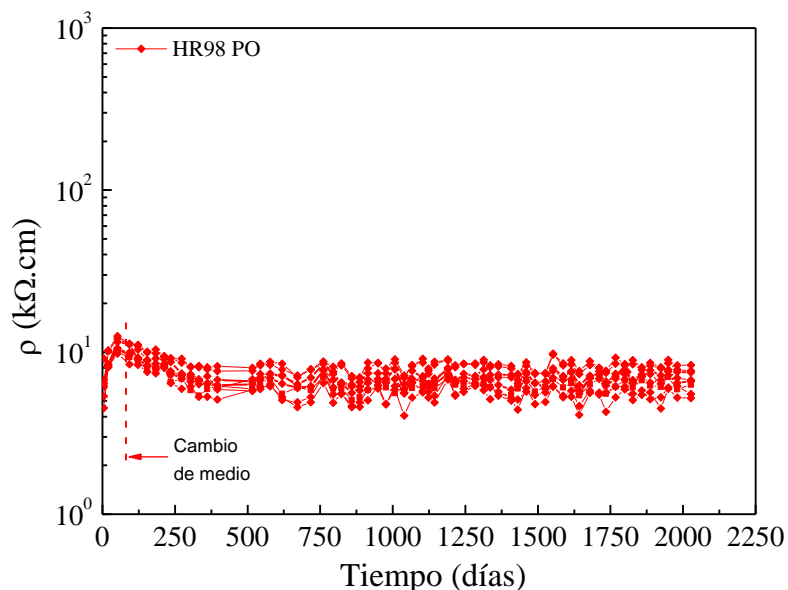


**Figura 4.16.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero y expuestas a un ambiente con humedad relativa del 98 % (HR98).



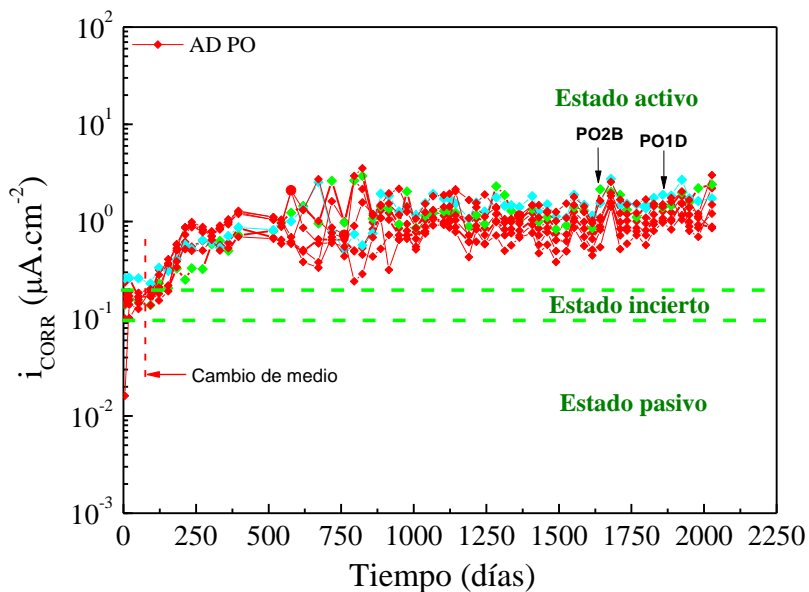
**Figura 4.17.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero y expuestas a un ambiente con humedad relativa del 98 % (HR98).

En la figura 4.18 se muestra la evolución temporal de  $\rho$  del recubrimiento de las barras embebidas con la condición PO y expuestas HR98. Puede observarse que el comportamiento de este parámetro fue prácticamente el mismo que el observado en las probetas con la condición HR en el mismo medio corrosivo; ver observaciones sobre la figura 4.6, sección 4.1.1.1.



**Figura 4.18** Evolución temporal de  $\rho$  de probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-oxidada (PO) y expuestas al aire con 98 % de humedad relativa (HR98).

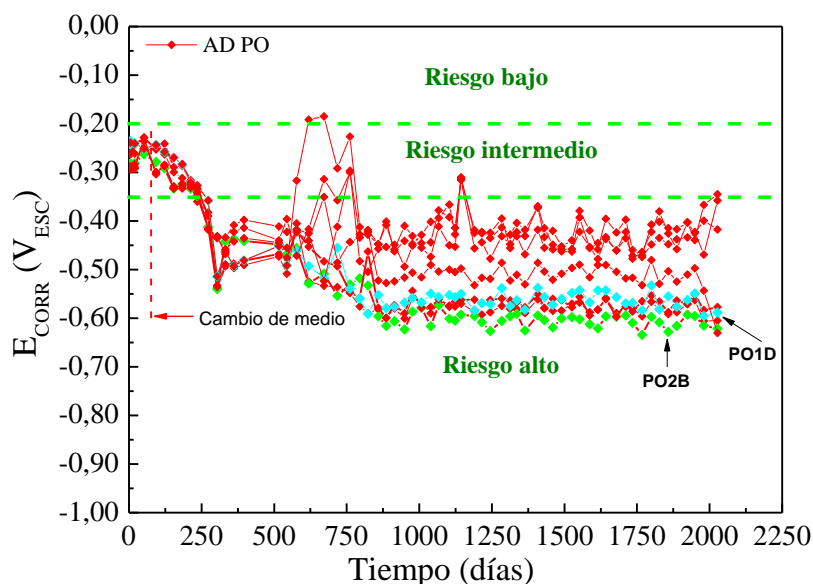
En la figura 4.19 puede apreciarse la evolución de  $i_{corr}$  para la condición superficial PO en AD. Los primeros 90 días tuvieron corrientes típicas, en el intervalo en incierto. A partir de los 90 días, cuando se sumergen en AD, comenzaron a ascender inmediatamente, siendo que a los 150 días todas las barras se encontraban activas. El incremento en sus valores continuó hasta que a los 400 días se estabilizaron en un intervalo de valores entre 0,5 y 3  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Al mismo tiempo, se observó que en el comienzo de esta última etapa hubo mayor dispersión que en el resto. De acuerdo a los resultados obtenidos, la condición superficial y oxidada en AD presenta corrosión activa e intensa, con valores que están en el orden de 1  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figura 4.19.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero e inmersas en agua potable de red (AD).

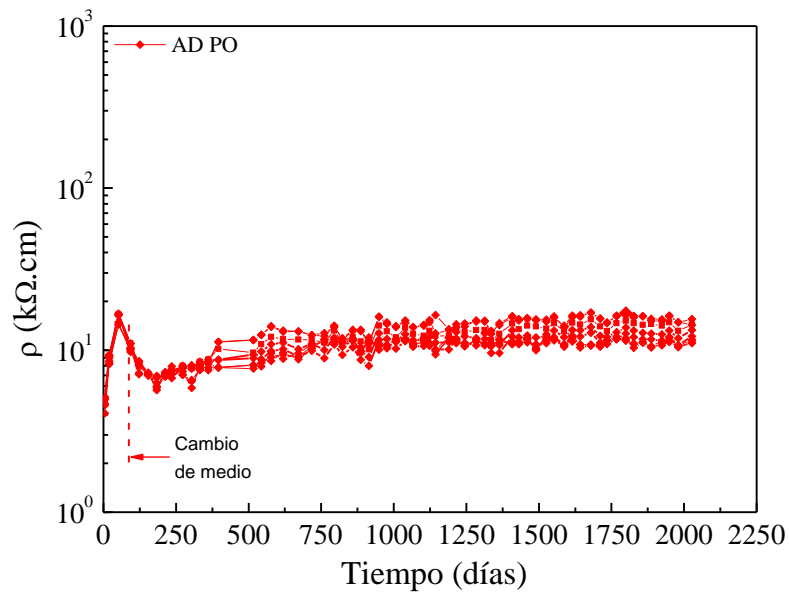
En la figura 4.20 se presentan los resultados  $E_{corr}$  para la condición PO en AD. Para los primeros 90 días (en ambiente interior) los valores fueron similares a los anteriores casos descritos. Comenzaron a bajar abruptamente ni bien fueron sumergidas en AD. Al cabo de 275 días, los  $E_{corr}$  se encontraban en la zona de probabilidad alta de corrosión activa. A partir de allí, se mantuvieron oscilando en forma errática y levemente en torno a diferentes valores. Por otro lado, y de manera general, el intervalo que comprende todos los valores de  $E_{corr}$  registrados se encuentra entre -0,630 y -0,200 V<sub>ESC</sub> (figura 4.20).

Para la condición superficial pre-oxidada inmersa en agua potable de red, pueden asociarse valores de  $E_{corr}$  por debajo de los -0,200 V<sub>ESC</sub> a valores de  $i_{corr}$  activos. A pesar de que, una vez registrados valores de  $E_{corr}$  por debajo de -0,200 V<sub>ESC</sub>, si bien los valores de  $i_{corr}$  podrían estar entre 0,5 y 3  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valores menores de  $E_{corr}$  no implican los mayores valores de  $i_{corr}$ . Se representan las curvas de PO1D y PO2 con colores diferentes, como ejemplo de esta observación. Mediante estas curvas se ve que, mientras que PO2B y PO1D tuvieron valores de  $i_{corr}$  similares, los valores de  $E_{corr}$  de la primera generalmente estuvieron entre 0,030 y 0,080 V por debajo de los de la segunda.



**Figura 4.20.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero e inmersas en agua potable de red (AD).

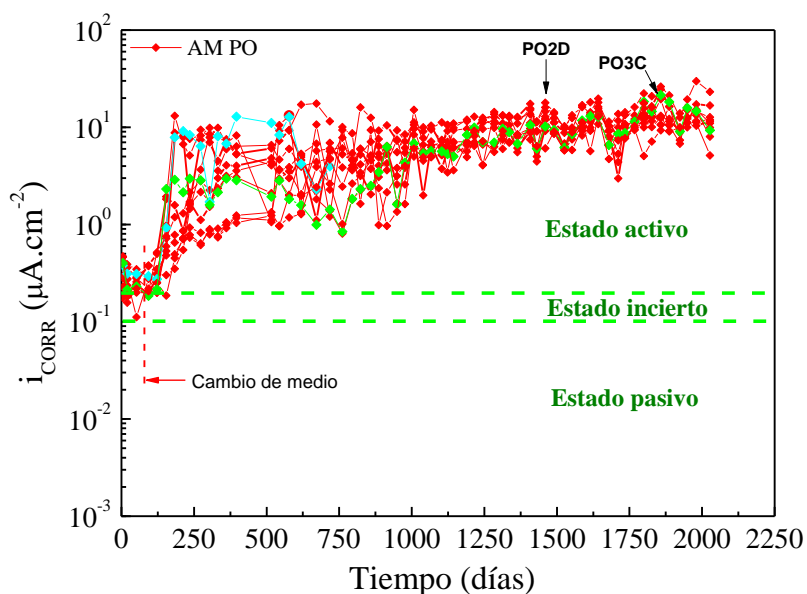
En la figura 4.21 se muestra la evolución temporal de  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición PO e inmersas en AD. Puede observarse que el comportamiento fue prácticamente el mismo que el de las probetas expuestas al mismo medio corrosivo con la condición AR; ver figura 4.9, sección 4.1.1.1.



**Figura 4.21.** Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-oxidada (PO) e inmersas en agua potable de red (AD).

La figura 4.22 muestra la evolución  $i_{corr}$  para la condición PO en AM. Se aprecia que a partir del momento en que las probetas fueron sumergidas en este medio (90 días), la  $i_{corr}$  en todos los casos subió abruptamente, de tal modo que a partir de aproximadamente 225 días todos los valores registrados fueron activos. Al mismo tiempo, y a partir de este momento,  $i_{corr}$  se incrementó hasta alcanzar valores entre 1 y 10  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en un máximo de 350 días. Luego  $i_{corr}$  siguió en aumento, hasta que en los últimos 300 días los valores registrados se encontraron entre 5 y 30  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

De manera general los valores registrados en la corriente de corrosión para esta condición superficial en cloruro son un orden de magnitud mayores que aquellos registrados en agua de red.

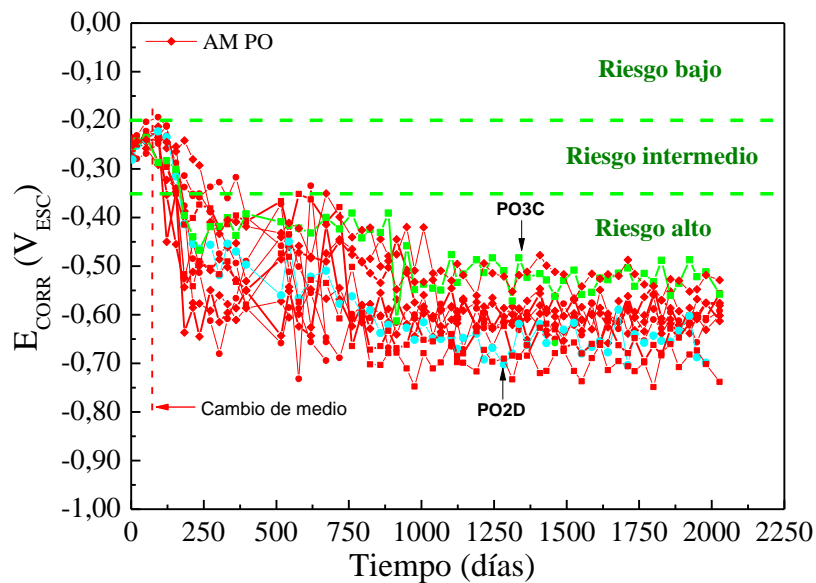


**Figura 4.22.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

La figura 4.23 muestra la evolución del potencial de corrosión para las probetas PO en inmersas en AM. Se observó que a partir de la inmersión (90), los valores de  $E_{corr}$  descendieron abruptamente a través de la zona de riesgo intermedio, hasta encontrarse en la zona de riesgo alto en un máximo de 300 días. A partir de allí, continuaron decreciendo hasta aproximadamente las 1000 días. Desde entonces se mantuvieron en torno a diferentes valores medios dependiendo de cada barra. De manera general los valores registrados de  $E_{corr}$  en este último periodo se encontraron entre  $-0,750$  y  $-0,480 V_{ESC}$ .

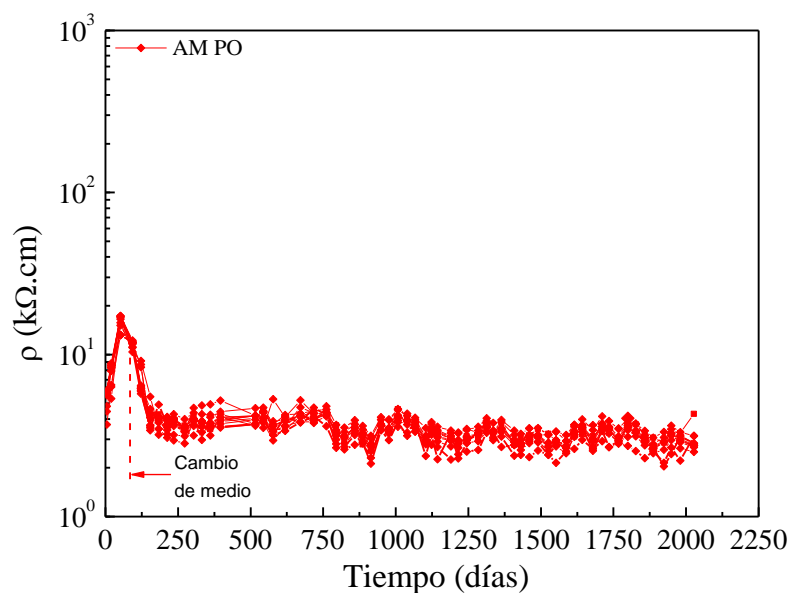
Al igual que en los medios anteriormente descritos para PO, una vez alcanzado en AM valores de  $E_{corr}$  entre  $(-0,750; -0,480) V_{ESC}$ , podría inferirse que los valores de  $i_{corr}$  son altos, del orden de  $10 \mu A.cm^{-2}$ . Sin embargo, valores menores de  $E_{corr}$  no implican valores mayores de  $i_{corr}$ . En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran como ejemplo, las curvas de las PO2D y PO3C en diferentes colores. Puede verse que, en los últimos 500 días las  $i_{corr}$  de ambas barras se superponen, mientras que  $E_{corr}$  de PO2D es inferior al de PO3C.

La dispersión entre valores registrados en una misma barra es mayor en AM que aquellos en AD. Al mismo tiempo, las probetas en AM poseen valores de  $E_{corr}$  menores a los registrados en AD; no obstante, la amplitud de los intervalos de  $E_{corr}$  correspondientes al último periodo de monitoreo (estabilización en torno a un valor medio), son similares en ambos medios.



**Figura 4.23.** Evolución temporal de  $E_{CORR}$  para barras con la condición superficial pre-oxidada (PO), embebidas en probetas de mortero e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

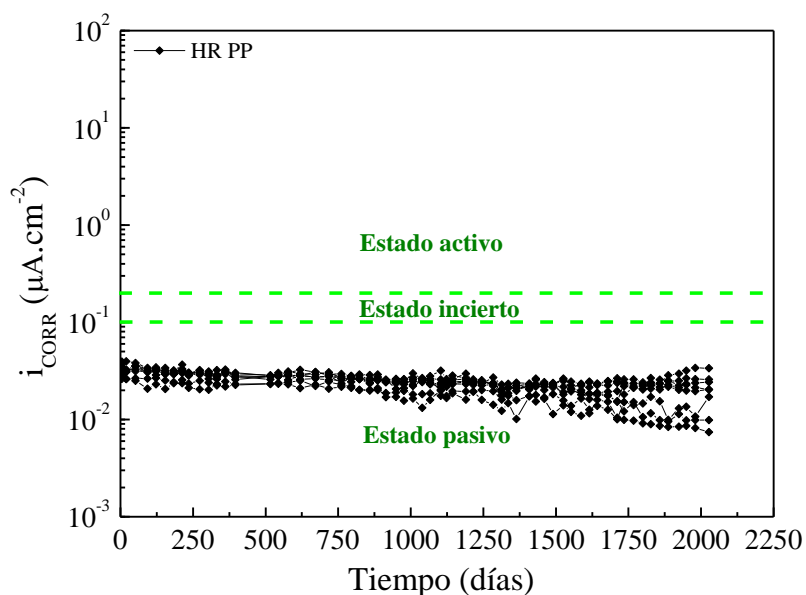
En la figura 4.24 se muestra la evolución temporal de  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición PO e inmersas en AM. Puede observarse que el comportamiento fue prácticamente el mismo que el de las probetas expuestas al mismo medio corrosivo con la condición AR; ver figura 4.12, sección 4.1.1.1.



**Figura 4.24.** Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-oxidada (PO) e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM)

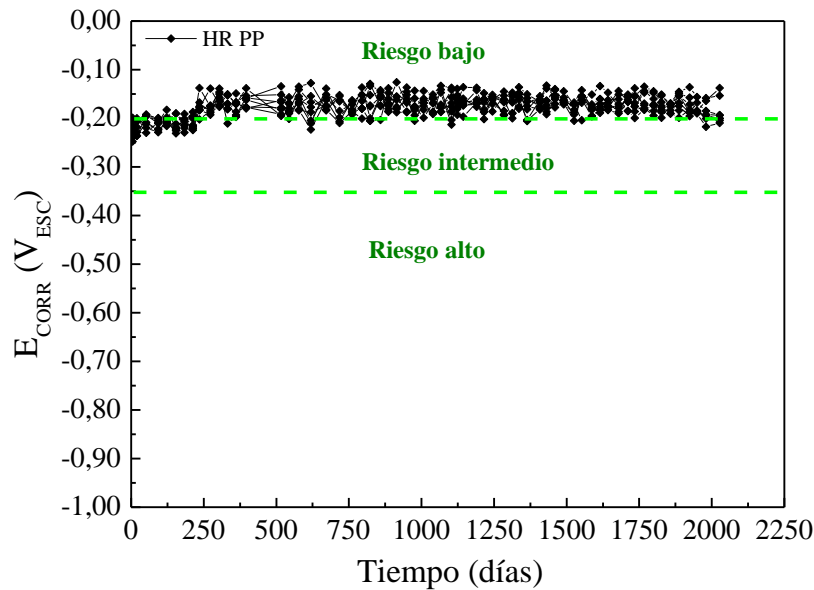
### 4.1.1.3 Condición pre-pasivada

En la figura 4.25 se presenta la evolución temporal de  $i_{corr}$  en las probetas con la condición superficial PP expuestas al ambiente HR. Se observó, que durante todo el período de monitoreo, los valores de  $i_{corr}$  fueron pasivos ( $<0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), y con baja dispersión tanto entre diferentes barras como entre diferentes mediciones en una misma. La evolución fue decreciente, pues partió de valores de entre  $0,025$  y  $0,04 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , descendió hasta valores entre  $0,0075$  y  $0,035 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante al final del periodo de monitoreo.



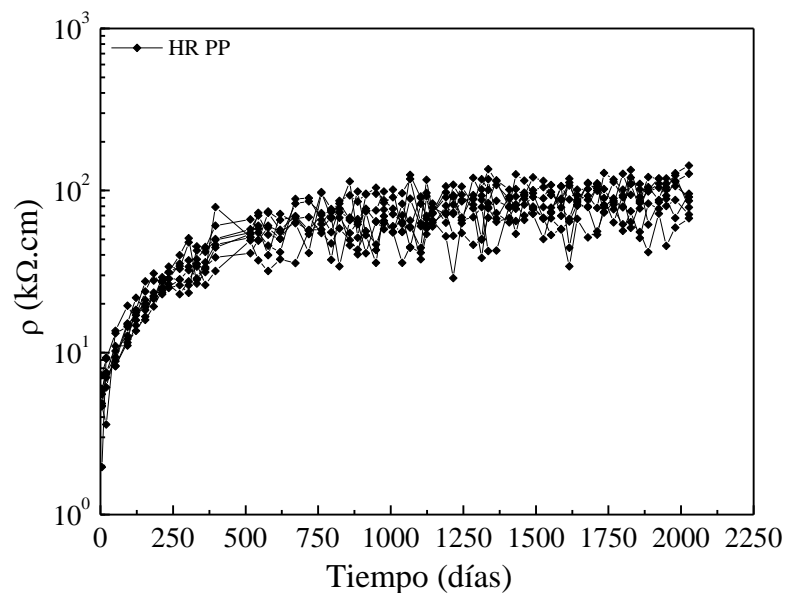
**Figura 4.25.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente interior de laboratorio (HR).

En la figura 4.26 se representa la evolución temporal de  $E_{corr}$  de las mismas probetas de la figura 4.25. También puede apreciarse que los valores de  $E_{corr}$  fueron similares entre diferentes barras y los de una misma barra entre sí, durante todo el periodo de monitoreo. Sus valores comenzaron en la zona de riesgo intermedio de corrosión activa, cercanos al límite con la zona de riesgo bajo y evolucionaron en ascenso, de modo que partir de los 230 días los valores se ubicaron en el intervalo de riesgo bajo. De esta manera, los valores de  $E_{corr}$  en esta segunda etapa se encontraron comprendido entre  $-0,200$  y  $-0,130 V_{ESC}$ .



**Figura 4.26.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero y expuestas al ambiente interior de laboratorio (HR).

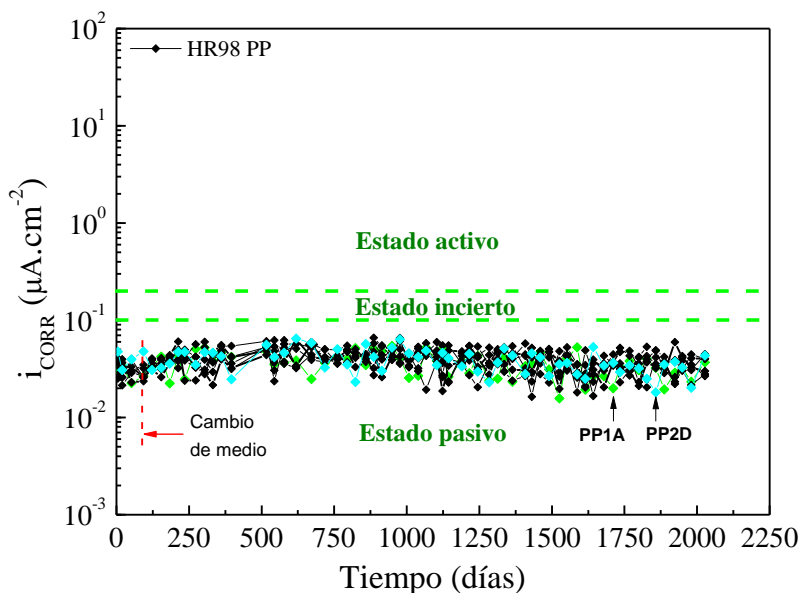
En la figura 4.27 se muestra la evolución de  $\rho$  medida en el recubrimiento de las barras embebidas con la condición PP en HR. Se observa prácticamente un comportamiento igual, en términos prácticos, que el de las probetas expuestas al mismo medio corrosivo con la condición AR; ver figura 4.3, sección 4.1.1.1.



**Figura 4.27.** Evolución temporal de  $\rho$  de probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-pasivada (PP) y expuestas al ambiente interior del laboratorio (HR).

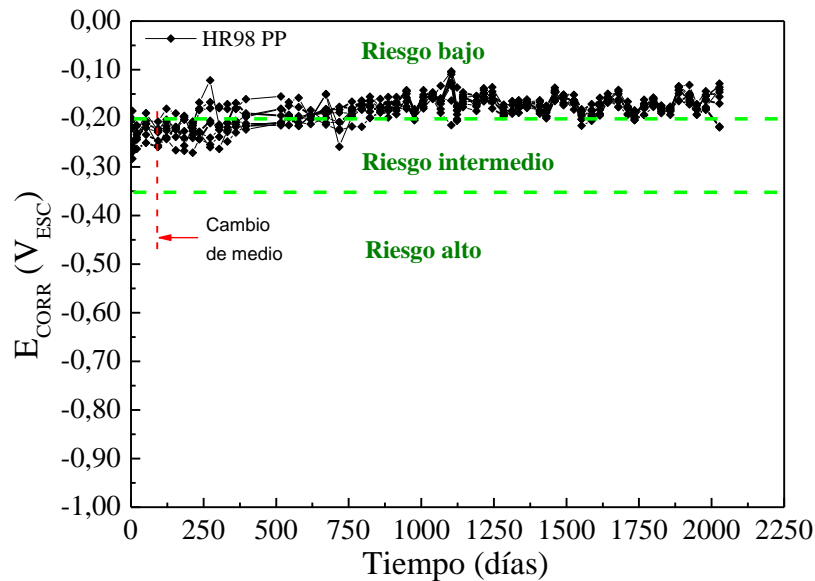
La figura 4.28 muestra la evolución de  $i_{corr}$  en las probetas con la condición PP en el ambiente HR98. Se observó que también se encontraron en el intervalo de pasividad. En los primeros 90 días, antes de ser sometidas al ambiente HR98, sus valores se encontraban entre  $2.10^{-2}$  y  $5.10^{-2} \mu A.cm^{-2}$ . Una vez

expuestas las probetas en HR98 se apreció un leve ascenso en  $i_{corr}$ , en valores pasivos y hasta los 500 días. A partir de allí, se apreció una mayor dispersión entre valores medidos en una misma barra, en referencia a las probetas en HR, como se muestra en diferentes colores para las barras PP1A y PP2D en la figura 4.28. En esta última etapa los valores de  $i_{corr}$  se encontraron entre  $1.5 \cdot 10^{-2}$  y  $6 \cdot 10^{-2} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



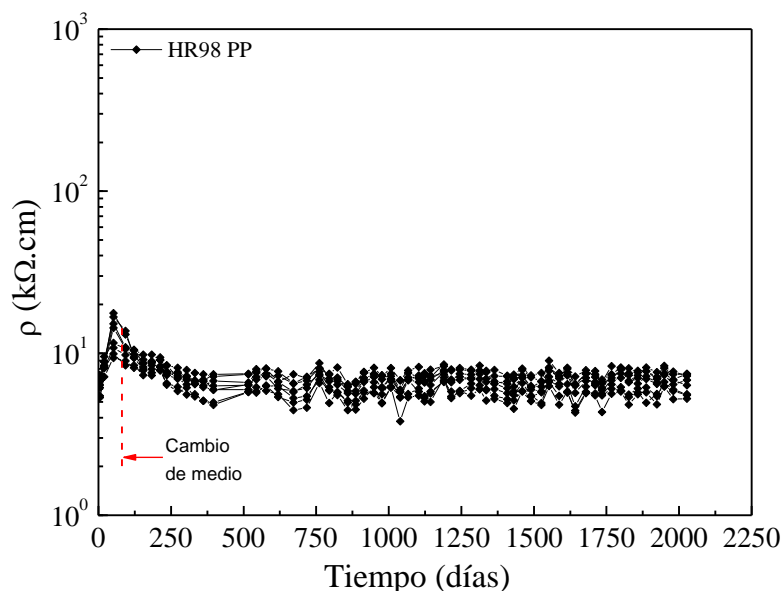
**Figura 4.28.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero y expuestas a un ambiente con 98% de humedad relativa (HR98).

En la figura 4.29 se presenta la evolución de  $E_{corr}$  para la condición PP en HR98. Los valores de  $E_{corr}$  partieron de la zona de riesgo intermedio, luego ascendieron en este intervalo durante tanto el periodo en medio ambiente interior (primeros 90 días) como en HR98. A partir de los 500 días sus valores comienzan a ubicarse en el intervalo de riesgo de corrosión bajo y se mantienen en esta zona (con mayor dispersión en comparación a las probetas en HR, entre valores medidos en una misma barra) En esta última etapa el intervalo de valores de  $E_{corr}$  es similar al de las probetas en HR, ya que se ubica entre los  $-0,200$  y  $-0,110 V_{ESC}$ .



**Figura 4.29.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero y expuestas a un ambiente con 98% de humedad relativa (HR98).

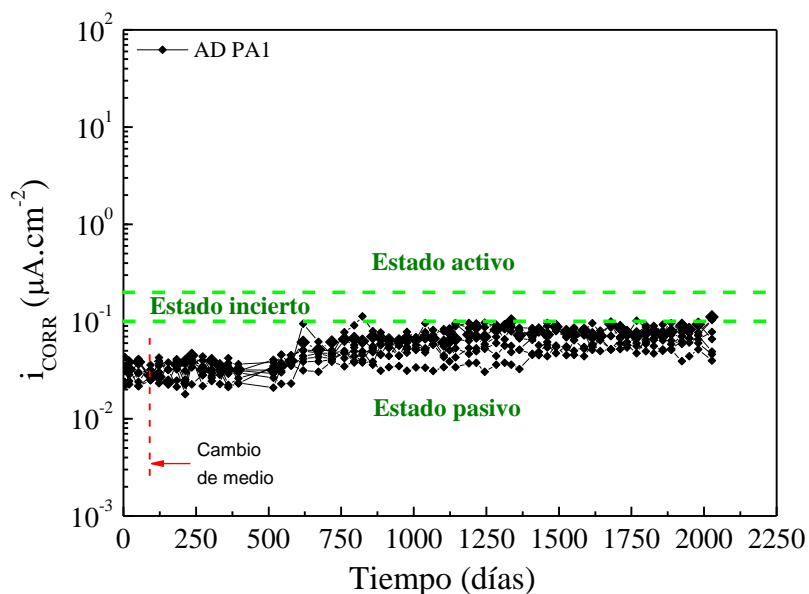
En la figura 4.30 se muestra la evolución temporal de  $\rho$  del recubrimiento de las barras embebidas con la condición PO y expuestas HR98. Al igual que ocurrió con las probetas con la condición PP en el mismo medio corrosivo, se observa que el comportamiento de este parámetro fue prácticamente el mismo que el observado en las probetas con la condición AR; ver observaciones sobre la figura 4.6, sección 4.1.1.1.



**Figura 4.30.** Evolución temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-pasivada (PP) y expuestas al aire con 98 % de humedad relativa (HR98).

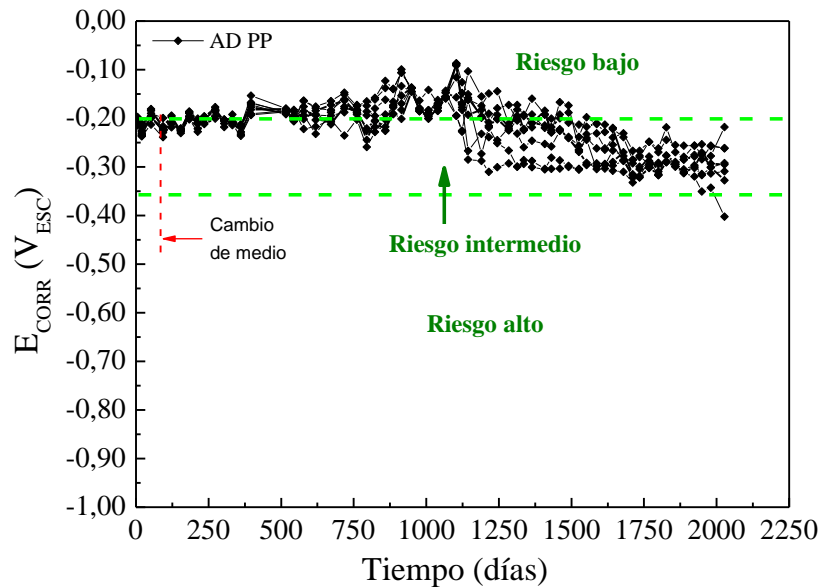
La figura 4.31 muestra la evolución de  $i_{corr}$  de las probetas con la condición PP en el ambiente AD. Se observa que sus valores fueron pasivos en todo el periodo de monitoreo. Hasta los 530 días los valores

se encontraron el rango entre  $2 \cdot 10^{-2}$  y  $4 \cdot 10^{-2} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ; y a partir de allí hubo un ascenso hasta mantenerse en el intervalo entre  $4 \cdot 10^{-2}$  y  $10^{-1} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



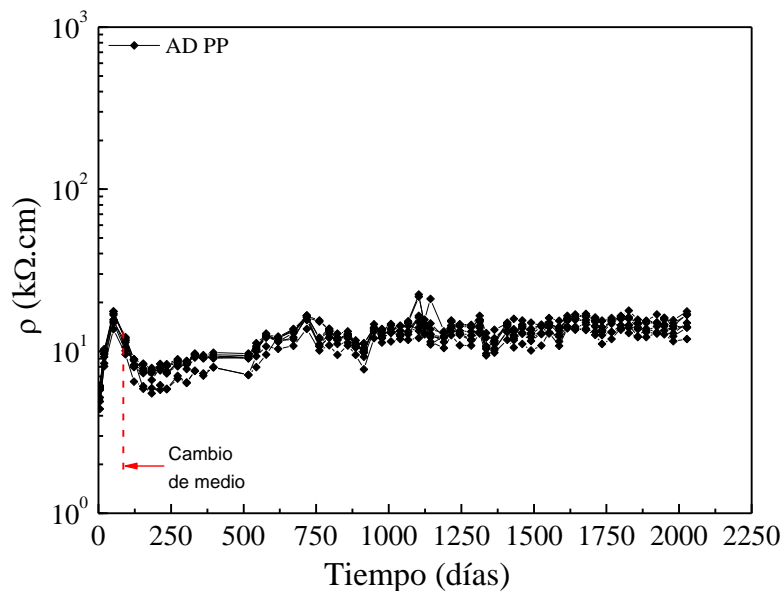
**Figura 4.31.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero e inmersas en agua potable de red (AD).

En la figura 4.32 se presenta la evolución de  $E_{corr}$  para la condición PP en AD. Se observan dos etapas respecto a los valores que toma  $E_{corr}$ : una etapa creciente, pasando los  $-0,200 V_{ESC}$  en aproximadamente los 350 días y llegando a valores de aprox.  $-0,100 V_{ESC}$  en 1100 días y otra etapa decreciente hasta los 1500 días, a partir de la cual la totalidad de los valores se encontraron en el intervalo de riesgo intermedio. Al finalizar esta última etapa, los valores de  $E_{corr}$  se ubicaron entre  $-0,400$  y  $-0,215 V_{ESC}$ .



**Figura 4.32.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero e inmersas en agua potable de red (AD).

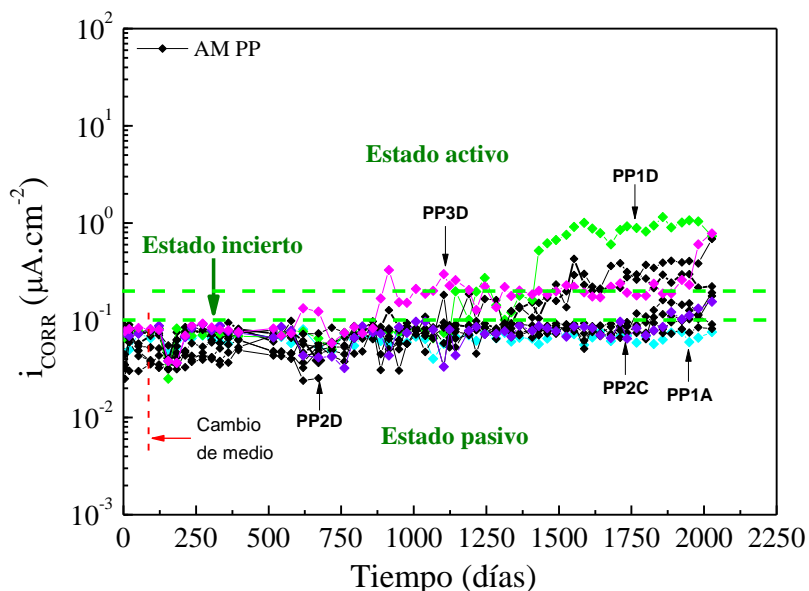
En la figura 4.33 se presenta la evolución temporal de  $\rho$  del recubrimiento de las barras embebidas con la condición PP inmersas en AD. De la misma manera que con las probetas con la condición PO en el mismo medio corrosivo, se observa que el comportamiento de este parámetro fue prácticamente el mismo que el observado en las probetas con la condición AR; ver observaciones sobre la figura 4.9, sección 4.1.1.1.



**Figura 4.33.** Evolución temporal de  $\rho$  de probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-pasivada (PP) e inmersas en agua potable de red (AD).

La figura 4.34 muestra la evolución de  $i_{corr}$  de las probetas con la condición PP en el AM. Se observó que ni bien las probetas fueron con inmersas AM se produjo un incremento en  $i_{corr}$  dentro del

intervalo pasivo, hasta los 860 días aproximadamente. A partir de allí, diferentes barras fueron adquiriendo valores en el intervalo incierto y posteriormente activos en diferentes momentos. En los casos que presentan corrosión activa, sus valores se encuentran, según cada barra, entre 0,2 y  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

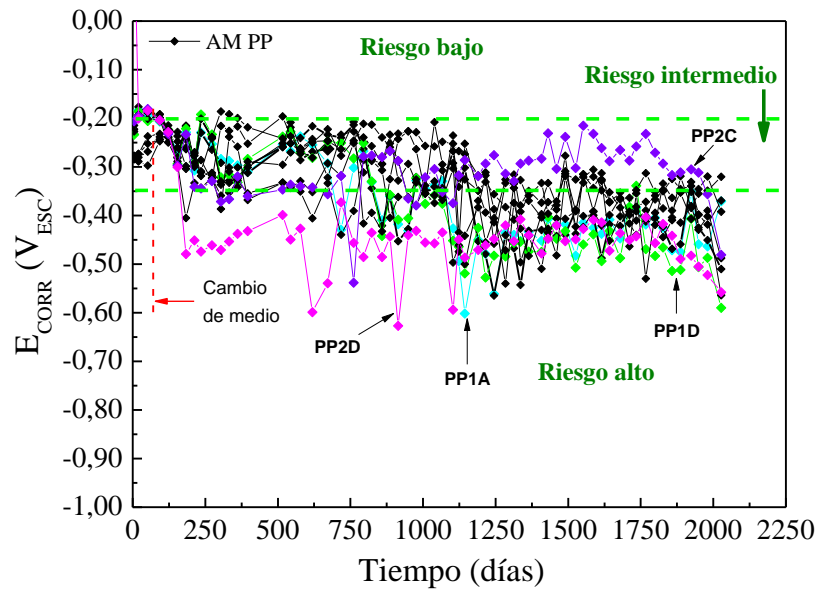


**Figura 4.34.** Evolución temporal de  $i_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

En la figura 4.35 se presenta la evolución de  $E_{corr}$  para la condición PP en AM. Los valores de  $E_{corr}$  incrementaron hasta los 150 días (los primeros 90 días en ambiente interior), en el intervalo de riesgo intermedio. Luego, se mantuvieron decreciendo en el mismo intervalo y finalmente en la mayoría de los casos pasaron a estar por debajo de los  $-0,300 V_{ESC}$ . Los valores presentan en general dispersión entre diferentes barras así como también entre mediciones de una misma barra.

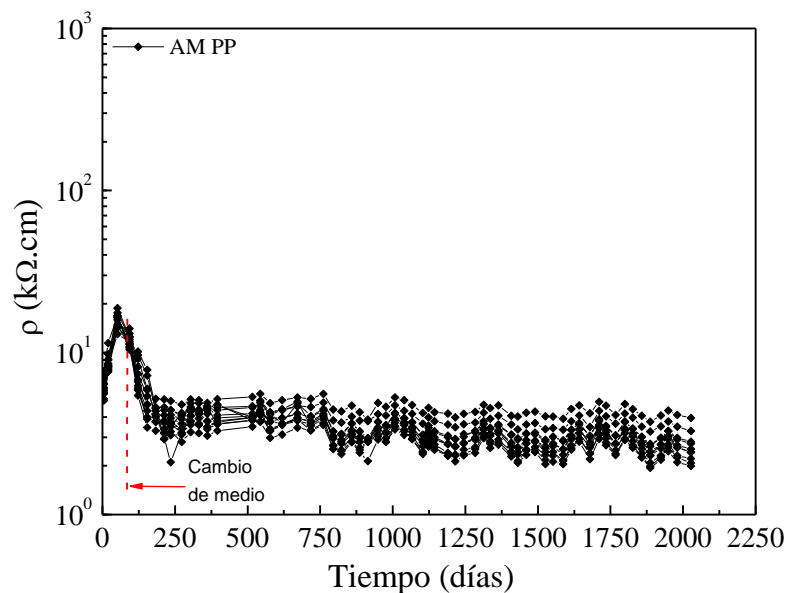
Particularmente, la barra PP2C (representada en violeta en las figuras 4.34 y 4.35) es la única que mantuvo valores de  $E_{corr}$  por encima de los  $-0,300 V_{ESC}$ ; mientras sus valores  $i_{corr}$  fueron pasivos. Finalmente, esta última mantuvo valores por debajo de  $-0,300 V_{ESC}$  durante los últimos 180 días, periodo en el cual tomó valores de  $i_{corr}$  en la zona incierta. Por otro lado, la PP2D presentó y mantuvo valores en la zona de riesgo alto mucho antes que el resto, a los 180 días aproximadamente. Consecuentemente esta última es la primera que se activa luego de los 850 días.

Por último se observa que mientras  $E_{corr}$  tomó valores por debajo de  $-0,300 V_{ESC}$ , dependiendo de la barra, tomaron valores de  $i_{corr}$  activos (i.e., PP1D), inciertos (i.e., PP2C) y pasivos (i.e., PP1A). Por ello, para las barra con la condición superficial PP inmersas en AM, una vez se registren valores de  $E_{corr}$  por debajo de  $-0,300 V_{ESC}$ , los valores de  $i_{corr}$  podrían ser activos, entre 0,2 y  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , sin embargo, menores valores de  $E_{corr}$  no implican mayores valores de  $i_{corr}$ .



**Figura 4.35.** Evolución temporal de  $E_{corr}$  para barras con la condición superficial pre-pasivada (PP), embebidas en probetas de mortero e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

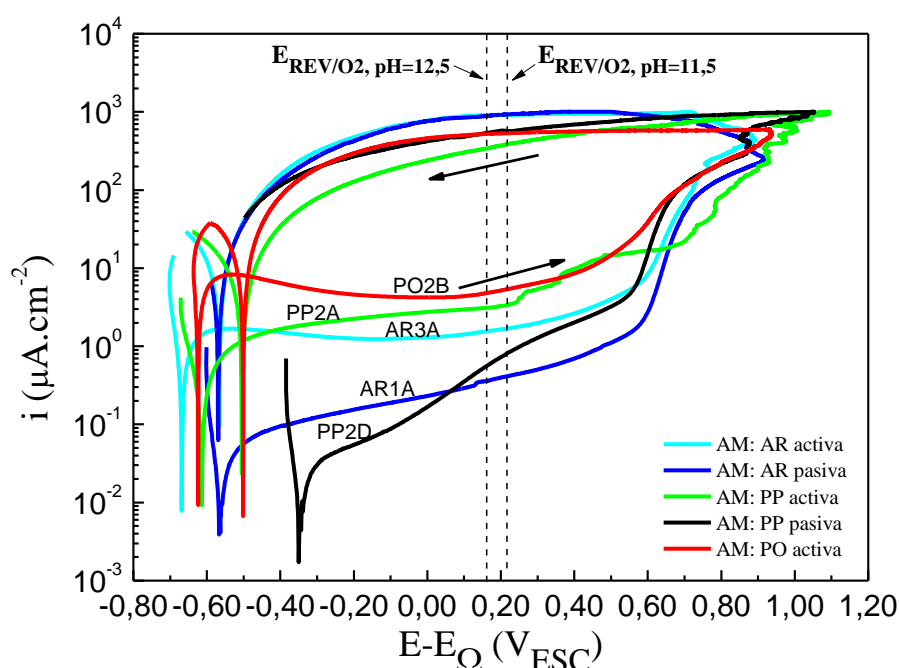
En la figura 4.36 se muestra comportamiento temporal de  $\rho$  del recubrimiento de las barras embebidas con la condición PP inmersas en AM. Se aprecia que sucedió lo mismo que con las probetas con la condición PO en el mismo medio corrosivo, esto es, el desarrollo de  $\rho$  fue similar al observado en las probetas con la condición HR en la misma inmersión (figura 4.12, sección 4.1.1.1).



**Figura 4.36.** Evolución temporal de  $\rho$  de probetas de mortero, con barras embebidas con la condición superficial pre-pasivada (PP) e inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso de solución (AM).

## 4.1.2 Curvas de polarización en probetas inmersas en solución de NaCl

En la figura 4.37 se comparan las curvas de polarización trazadas en probetas inmersas en AM, en las siguientes barras en estado activo ( $i_{corr} > 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y pasivo ( $i_{corr} < 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ): una barra AR en estado activo (AR3A), una barra en estado pasivo (AR1A), una barra PP en estado activo (PP2A); una barra PP en estado pasivo (PP2D) y una barra PO en estado activo (no hubo barras PO en estado pasivo). El potencial se expresa respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado ( $V_{ESC}$ ) y con corrección por caída óhmica. Todas fueron ensayadas al cabo de aproximadamente 2 años de monitoreo, a excepción de la barra con la condición PP activa, la que se ensayó al final del monitoreo (2027 días), luego de 20 meses de haberse mantenido activa.



**Figura 4.37.** Curvas de polarización de barras en probetas inmersas en solución de NaCl 3,5 % en peso (solución AM) con las siguientes condiciones superficiales y estados corrosivos: AR – activa (AR3A), AR – pasiva (AR1a), PP – activa (PP2A), PP – pasiva (PP2D), PO – activa (PO2B). Velocidad de barrido:  $s = 0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Potencial de inicio:  $E_{corr} - 0,100 \text{ V}$ ; Potencial máximo: cuando  $i = 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; Potencial final:  $E_{corr} - 0,100 \text{ V}$ . En abscisas se representa el potencial corregido por caída óhmica.

De manera general se aprecian cinco etapas en las curvas de polarización de todas las barras: (1) Corriente catódica hasta el potencial de corriente nula. (2) Corriente anódica con pendiente pronunciada, desde el potencial de corriente nula hasta, aproximadamente  $0,100 \text{ V}$  respecto de este. (3) Intervalo de aplanamiento de la curva, cuya longitud del intervalo de potenciales depende de la condición de cada barra. (4) Incremento de la corriente, con pendiente mayor a la etapa anterior, hasta alcanzar la corriente máxima (límite impuesto por el ensayo); aunque la pendiente varía durante esta etapa. (5) Barrido reverso, en la que existe una histéresis tal que el potencial de corriente nula se encuentra muy cercano al del barrido positivo.

## Resultados y Discusión

Respecto a la etapa (3): Las barras que se encontraban activas al momento de realizar el ensayo, presentaron un aplanamiento mayor. Entre estas, las barras con la condición AR y PO comenzaron esta etapa a partir de un máximo de corriente y la desarrollaron presentando una zona con intervalo de densidad de corriente más estrecho, en el que presentaron un mínimo. A su vez, en esta etapa los mayores valores de densidad de corriente los alcanzó la barra con la condición PO, sin superar los  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . También, existe un cruce entre las curvas de las barras activas con las condiciones AR y PP (AR3A y PP2A), así como también entre las análogas pasivas (AR1A y PP2D), de modo que, en ambos casos, la curva de PP es menor antes del cruce (superior luego). Otra observación es que los potenciales establecidos en la norma ASTM C 876-09 [72], de  $-0,200 V_{\text{ESC}}$ , para límite entre probabilidad de corrosión activa baja e intermedia, y de  $-0,350 V_{\text{ESC}}$ , para el límite entre intermedia y alta, se encuentran dentro de la etapa (3)

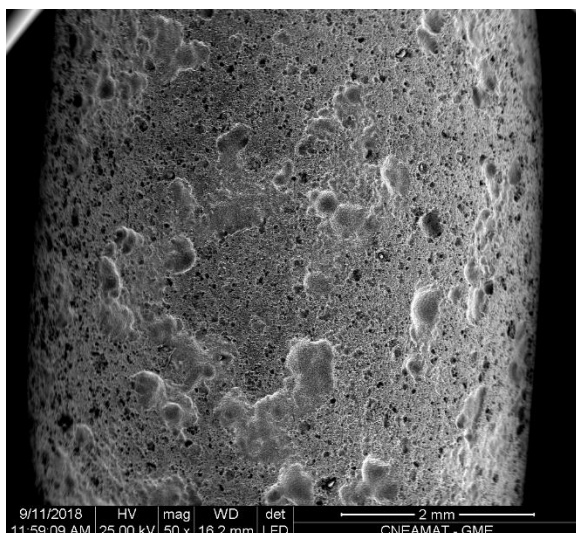
Respecto de la etapa (5): Durante el barrido reverso, se observa que en las barras que se encontraban activas el potencial de corriente nula es superior al del barrido positivo, mientras que para las que se encontraban pasivas es inferior.

Respecto a la etapa (4): Los potenciales a los que comienza esta etapa dependen de la barra ensayada. Se marcaron como referencia los potenciales reversibles de la reacción del oxígeno respecto del electrodo de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  (sat.), a la presión de  $\text{O}_2$  en el aire (0,21 atm), y a  $\text{pH} = 12,5$  y  $\text{pH} = 11,5$ , cuyos valores son de  $0,164 V_{\text{ESC}}$  y  $0,223 V_{\text{ESC}}$  respectivamente (línea punteada en figura 4.37). El potencial mencionado a  $\text{pH}=11,5$  se considera para representar un caso hipotético de lixiviado, en el que el potencial reversible del  $\text{O}_2$  incrementa. Respecto de los potenciales señalados, se observa todas las barras ensayadas comienzan esta etapa a potenciales mayores al reversible de la evolución de oxígeno a  $\text{pH} = 11,5$ .

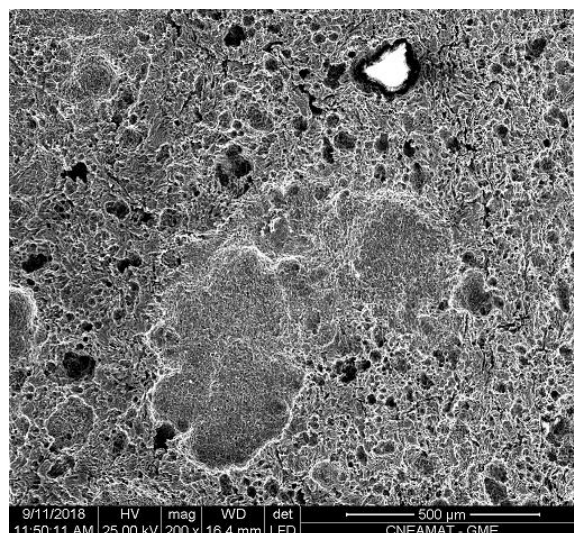
### 4.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Se han caracterizado por microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis dispersivo en energía (ADE) tres barras con la condición superficial pre-oxidada en tres historias diferentes, como se detalla a continuación.

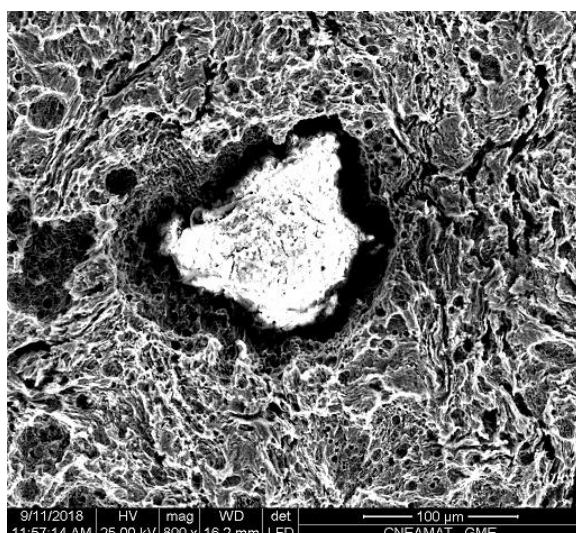
En la figura 4.38 se muestran en diferentes tamaños la superficie de la barra PO2B, a la que se le realizó la curva de polarización mostrada en la figura 4.37. Es decir, esta barra formó parte de una probeta inmersa en AM por dos años, luego se le realizó la curva de polarización, se removió de la probeta y se decapó. En la micrografía de la figura 4.38 (a), con la menor magnificación, pueden apreciarse picaduras tipo cráter dispersas por toda la superficie. En la figura 4.38 (b), pueden apreciarse dos picaduras que al crecer cohesionaron. En las tres micrografías pueden apreciarse, además, hoyuelos de tamaño menor a las picaduras dispersos en toda la superficie y dentro de algunos de estos se encuentran partículas de tamaño menor pero semejante. Particularmente en la (c), puede apreciarse una partícula, que es la misma que la de la (b), con mayor magnificación. En la figura 4.39 se muestran los resultados del análisis dispersivo en energía (ADE), en (a) sobre la partícula de 4.39 (c), y en (b) sobre una zona adyacente a la de (a) libre de partículas. Puede apreciarse la señal intensa correspondiente al hierro en ambas, pero sobre la partícula, también aparece un pico intenso correspondiente al oxígeno, lo que indica que podría tratarse de una partícula de óxido del pre-oxidado o productos de corrosión generados durante la inmersión en AM, la que no fue removida durante el decapado. También se ha realizado un ADE sobre el cráter (picadura), el que dio un resultado similar al de la figura 4.39 (a).



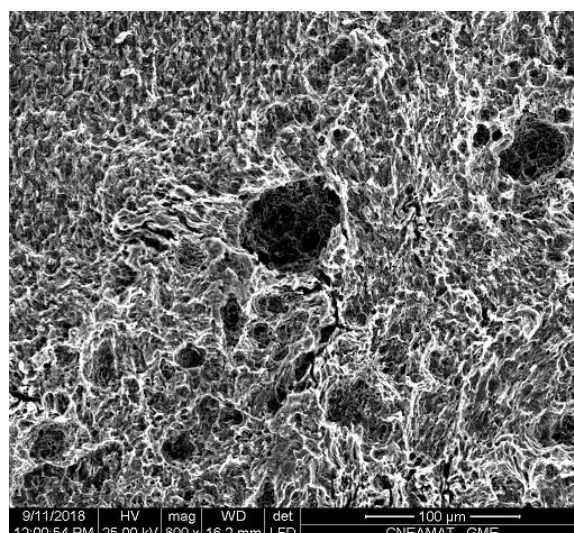
(a)



(b)

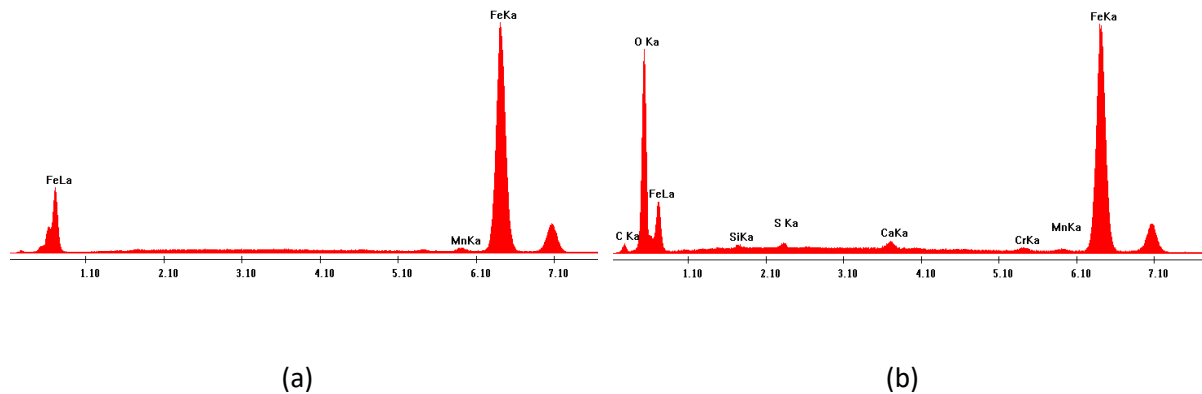


(c)



(d)

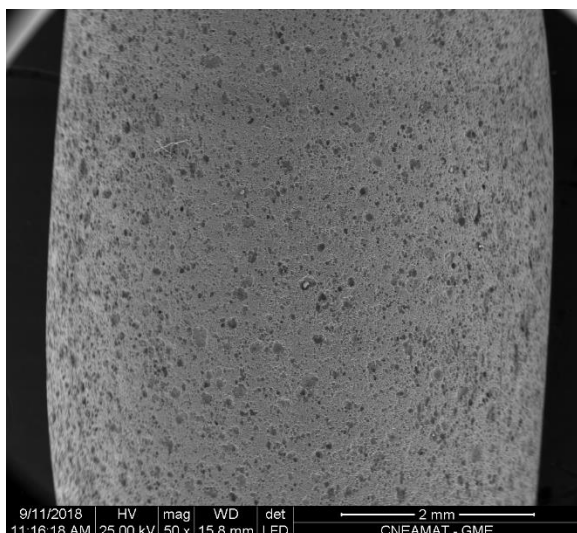
**Figura 4.38.** Imágenes de MEB en una barra pre-oxidada (PO2B), en una probeta inmersa en AM durante 2 años aproximadamente y polarizada para su trazado de curva presentada en la figura 4.37.



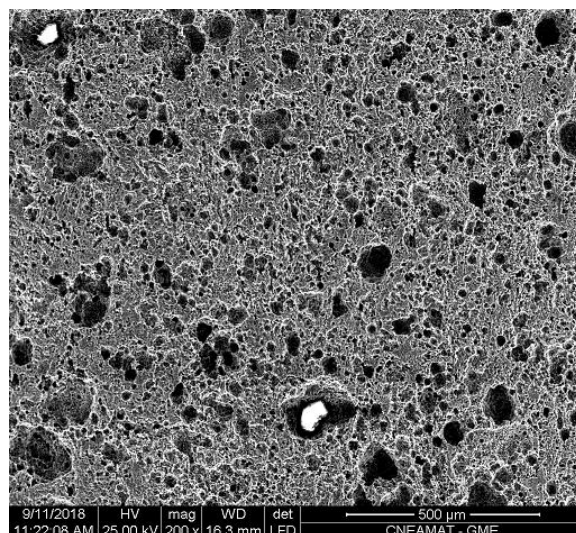
**Figura 4.39.** Análisis dispersivo en energía en dos zonas de la región mostrada en la figura 4.38. (a) Región fuera de la picadura y sin la presencia de la partícula. (b) Sobre la partícula.

En la figura 4.40 se muestran micrografías de una barra con la condición PO (PO2D) removida de una probeta inmersa en AM, al cabo de 2 años aproximadamente, y decapada; esta barra difiere con la anterior en que no le fue realizada una curva de polarización. Pude apreciarse que la superficie no presentó las picaduras que presentó aquella que fue polarizada (fig. 4.38), no obstante, presentó hoyuelos con la misma morfología y tamaño que los observados en esta. También se aprecian partículas en los hoyuelos, tal como se muestra en la figura 4.40 (b) y (c). En la figura 4.40 (d) se muestra el detalle de un hoyuelo.

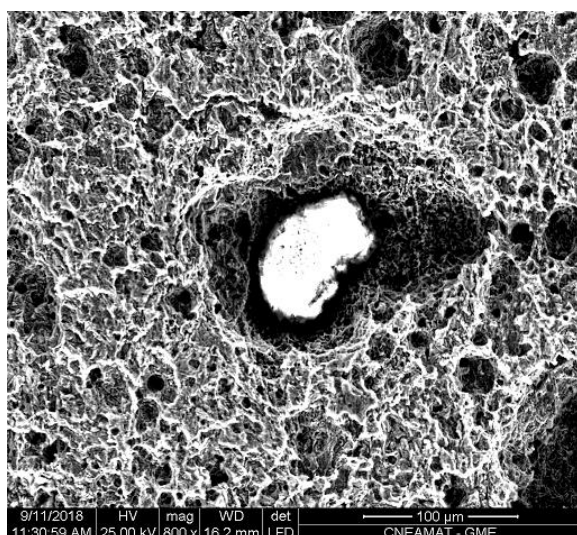
En la figura 4.41 se presentan los espectros del ADE correspondientes a dos regiones de la micrografía de la figura 4.40 (c). La figura 4.41 (a) se obtuvo sobre una región sin partícula y la (b) sobre la partícula. De igual manera que con la barra anterior (figura 4.39), en la región sin partícula se aprecia solo una señal intensa debido al hierro; cuando sobre la partícula hay señales altas características del hierro y del oxígeno. Por lo que se trata del mismo tipo de partículas que las observadas en la figura 4.38.



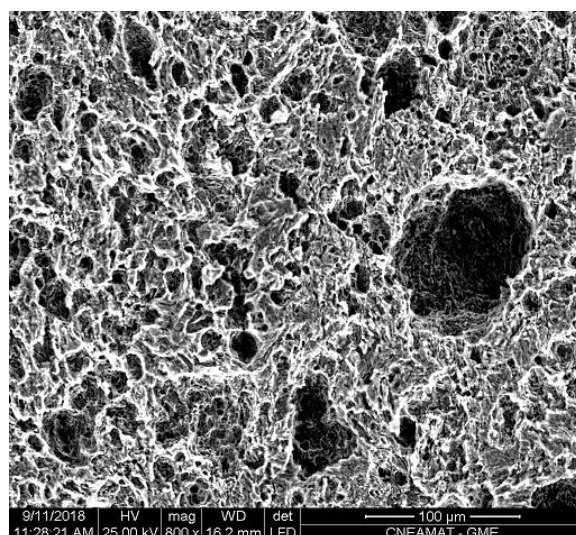
(a)



(b)

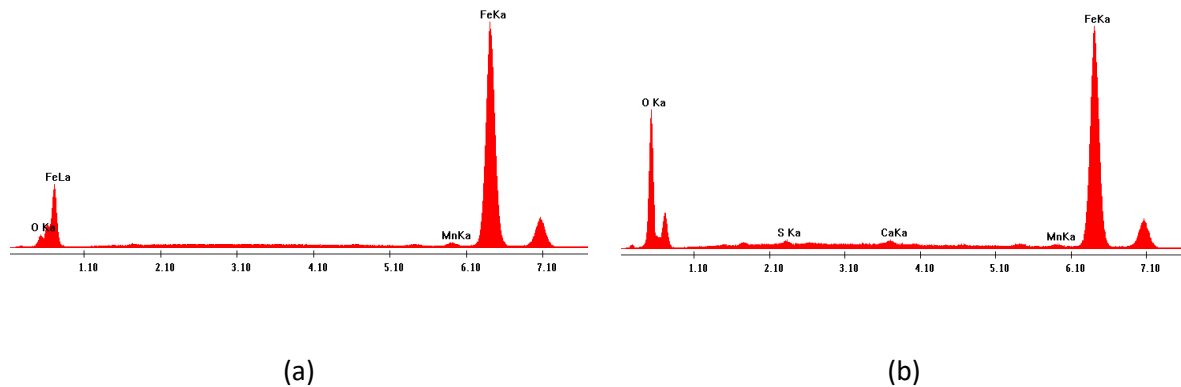


(c)



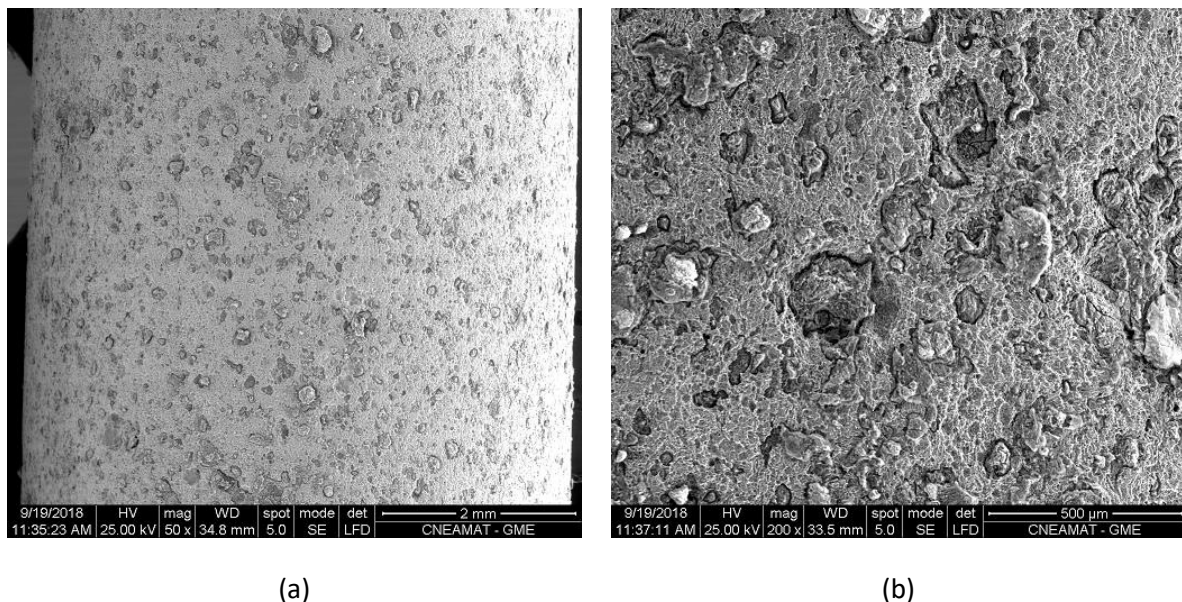
(d)

**Figura 4.40.** Imágenes de MEB en una barra pre-oxidada (PO2D), en una probeta inmersa en AM durante 2 años aproximadamente.



**Figura 4.41.** Análisis dispersivo en energía en dos zonas de la región mostrada en la figura 4.40. (a) región sin la presencia de la partícula. (b) Sobre la partícula.

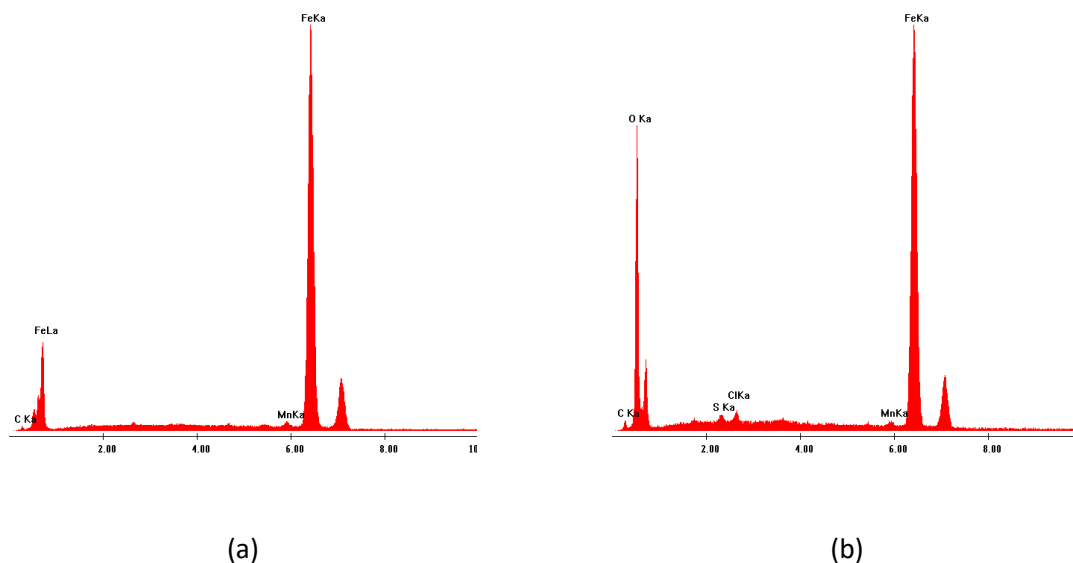
En la figura 4.42 se muestran las micrografías de MEB de una barra con la condición PO, tal como aquellas utilizadas para preparar las probetas, la que no fue embebida en el mortero y fue decapada para análisis. Se aprecia una superficie con muchas partículas que parecen incrustadas en el acero, de tamaños semejantes o levemente superiores a los hoyuelos de las barras removidas de las probetas. Por otra parte, se aprecian hoyuelos con partículas de menor tamaño en su interior, del mismo tamaño que los observados en las figuras 4.38 y 4.40 (de las barras con la condición PO corroídas por inmersión de sus probetas en AM).



**Figura 4.42.** Imágenes de MEB en una barra pre-oxidada (PO2B) durante 6 meses por exposición al medio ambiente exterior y luego decapada de manera incompleta.

En la figura 4.43 se muestran los espectros del ADE de dos regiones de la superficie de la micrografía de la figura 4.42 (b). La (a) fue tomada sobre una región libre de partículas y la (b) sobre una partícula.

Puede apreciarse que en la región libre de partículas se obtienen principalmente los picos del Fe, mientras que en la (b) se agrega el pico del oxígeno, con lo cual se confirma que se trata de una partícula de óxido formado intencionalmente por exposición al medio ambiente exterior.



**Figura 4.43.** Espectros de análisis dispersivo en energía tomados de dos regiones de la superficie de la micrografía de la figura 4.42 (b). (a) Región sin partícula. (b) Sobre una partícula.

### 4.1.3 Comparación entre condiciones superficiales en un mismo medio corrosivo

#### 4.1.3.1 Ambiente de laboratorio

En las figuras 4.44 (a) y (b) se comparan los desarrollos de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$ , respectivamente, para las tres condiciones superficiales (PO, AR, PP) expuestas en HR. En esta gráfica cada curva representa el promedio de las  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  medidos en todas las barras de una misma condición superficial.

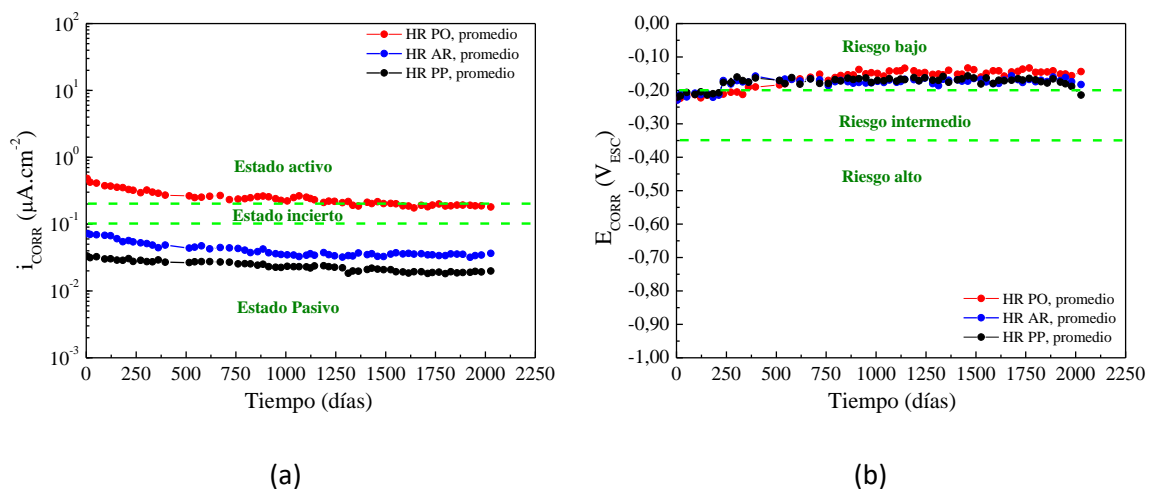
Según la figura 4.44 (a) puede apreciarse que la barras con la condición PO, habiendo tenido  $E_{corr}$  similares a los de AR, sus valores mayores a los  $-0,200 V_{ESC}$  no garantizan en absoluto la pasividad ( $i_{corr} < 0,1 \mu A \cdot cm^{-2}$ ). Incluso para tiempos largos ( $>1100$  días), las  $i_{corr}$  no se definen totalmente en el intervalo incierto. Este resultado muestra que el criterio de la norma ASTM C 876-09 [72] y el criterio de valoración de potenciales del acero en hormigón reportado en [106] no son aplicables a barras con una condición PO, así como es importante a la hora de la confección de una armadura.

Por otro lado, a diferencia de las barras PO, las barras con la condición PP y AR presentaron  $i_{corr}$  pasivas, con corrientes de casi un orden de magnitud inferior. La comparación de la PP con la AR muestra que con el pre-pasivado se disminuye aún más la  $i_{corr}$ , siendo la diferencia entre estas corrientes constante en el tiempo del ensayo. Sin embargo, en este medio corrosivo, en el que el material cementíceo se mantuvo íntegro (*i.e.*, sin fisuras) la mejora que se obtuvo no fue sustancial ya que se mantuvo en el mismo orden de magnitud y la diferencia fue solo de dos unidades. Queda por

## Resultados y Discusión

estudiar el efecto de la carbonatación en este tipo de probetas, dado que se desconoce a largo plazo cual sería el comportamiento de las barras pre-pasivadas.

Se destaca que la medición de la  $i_{corr}$  se realiza de manera no estacionaria, mediante la técnica de pulso galvanostático. Es decir, la  $R_t$  para calcular la  $i_{corr}$  mediante la relación Stern-Geary (1.69), sección 1.4.4, se obtiene por un cálculo directo y no mediante una extrapolación al estado estacionario de la curva  $E$  vs.  $t$  resultante del pulso. Como fue desarrollado en la sección 1.4.4.2, la  $i_{corr}$  real, para el acero en estado pasivo, es menor a la calculada de esta manera y la diferencia se incrementa cuando menor es  $i_{corr}$ , pues la  $R_t$  es mayor, lo que implica una constante de tiempo mayor y, en consecuencia, un estado estacionario a tiempos mayores. En las barras con la condición PO, aunque mayoritariamente sus  $i_{corr}$  se clasifiquen como activas, la medición resulta no estacionaria, pero con constantes de tiempo menores a las observadas en AR y PP.



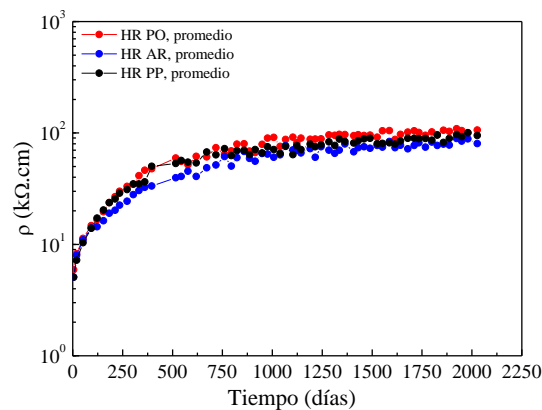
**Figura 4.44.** (a) Promedio del desarrollo temporal de  $i_{corr}$  por cada condición superficial en probetas expuestas al ambiente HR. (b) Igual que (a) pero con  $E_{corr}$ .

En la figura 4.45 se muestra, para probetas en HR, el promedio de la evolución temporal de la resistividad eléctrica del recubrimiento del mortero para barras con la misma condición superficial. La superposición de las curvas evidenció que la condición superficial y los productos de corrosión, sean o no pasivos, debido a la reacción con el líquido de poro del hormigón no fueron significativos como para haber tenido un aporte en la resistividad del recubrimiento. La tendencia creciente hacia un valor constante evidencia las reacciones de hidratación en la matriz cementícea, que consumen el agua libre, así como incrementan el contenido de sólido [6].

Los valores  $\rho$  fueron consistentes con los reportados por [101], en el que se han medido barras con la condición AR, embebidas en probetas de mortero de similar formulación que las del presente trabajo y expuestas en HR. Por otra parte, los valores de  $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y  $\rho$  son consistentes con los reportados por [128] en un hormigón con refuerzos pre-oxidados, con relación agua/cemento de 0,38, expuesto al medio ambiente exterior. En este trabajo también se observó que la  $i_{corr} < 1 \mu A \cdot cm^{-2}$  solo cuando la resistividad había superado los 100 k $\Omega$ , valores posibles de alcanzar por tratarse de una formulación de hormigón extremadamente compacta.

Según la literatura [93,95], aún con hormigones carbonatados, el riesgo de corrosión activa generalizada es bajo si  $\rho$  se encuentra comprendida entre 50-100 k $\Omega$ , siendo este el intervalo en el que se encontraron las  $\rho$  medidas (figura 4.45) a partir de los 750 días. Como se mencionó

anteriormente, en el presente trabajo no se ha realizado el test de la fenolftaleína para verificar la profundidad del perfil carbonatado en ninguna probeta en HR, pues se considera continuar el monitoreo por un periodo mayor, siendo este un ensayo destructivo. Sin embargo, si las probetas hubieran presentado carbonatación, las conclusiones de la literatura son válidas para las condiciones AR y PP, pero no aplican a la condición PO. De lo contrario, el pH alcalino ha de asegurar la pasividad con AR y PP, pero no lo hace con PO. Por lo tanto, hasta la duración del periodo de monitoreo, con la condición PO la resistividad eléctrica de ningún modo demostró controlar en la intensidad de corrosión, cuando lo haría con las AR y PP en caso de estar carbonatadas.



**Figura 4.45.** Desarrollo temporal de  $\rho$  de probetas de mortero expuestas en HR, promediado por condición superficial de las barras embebidas.

#### 4.1.3.2 Ambiente con humedad relativa del 98 %

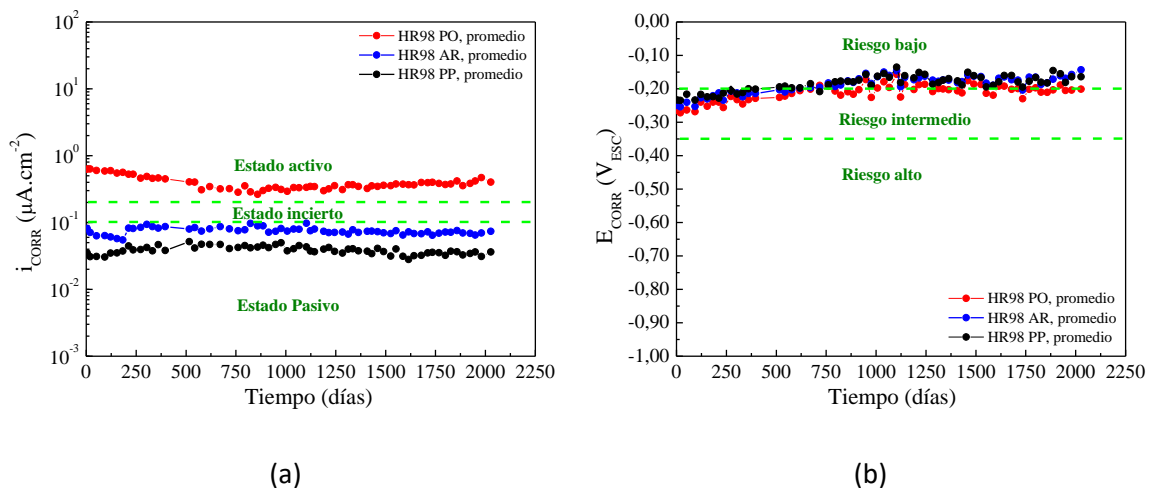
Las figuras 4.46 (a) y (b) muestra una comparación de los desarrollos de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$ , respectivamente, en las probetas en HR98 para las tres condiciones superficiales (PO, AR, PP). Cada curva representa el promedio de las  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  medidos en todas las barras de una misma condición superficial.

Al igual que los discutido respecto de las probetas con la condición PO en HR (fig. 4.44), sus valores de  $E_{corr}$  serían satisfactorios según el criterio de la norma ASTM C876-09 [72], pues se mantuvieron en la zona de bajo riesgo con un porcentaje menor de registros en la zona intermedia. Sin embargo, sus valores de  $i_{corr}$  resultaron activos en un 100% e incrementaron en 2 - 3 unidades (*i.e.* mismo orden de magnitud) respecto de la exposición en HR. Los resultados hallados alertan sobre la exposición de un hormigón con refuerzos pre-oxidados al medio ambiente exterior, ya que si los climas presentan humedades promedio altas, el desempeño del refuerzo empeoraría respecto a las ubicaciones con menor humedad relativa promedio, aun cuando en este último caso el desempeño no fue satisfactorio (fig. 4.44).

Respecto a las condiciones PP y AR, en ambas las  $i_{corr}$  se mantuvieron pasivas y se incrementaron, respecto de HR, en 2 - 3 unidades las PP y en 3 - 5 unidades las AR. Por lo que, hasta el periodo monitoreado, la condición PP demostró el mejor desempeño en un ambiente altamente húmedo.

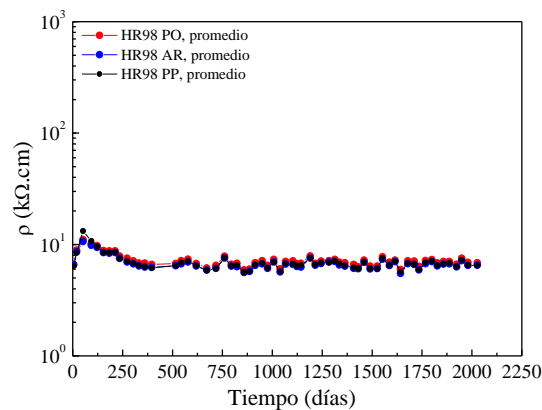
Respecto a la medición de  $i_{corr}$ , se destaca lo mismo que fue mencionado en la sección anterior. Las  $i_{corr}$  medidas en las barras PO son las más cercanas a las reales (si se alcanzara el estado estacionario), aumentando la diferencia en las AR más aún en las PP, esto es, en este orden las  $i_{corr}$  reales son una fracción menor de las medidas.

## Resultados y Discusión



**Figura 4.46.** (a) Promedio del desarrollo temporal de  $i_{corr}$  por cada condición superficial en probetas expuestas al ambiente HR98. (b) Igual que (a) pero con  $E_{corr}$ .

En la figura 4.47 se muestra el promedio de las resistividades por condición superficial en probetas expuestas al ambiente con 98% de humedad relativa (HR98), medidas en el recubrimiento de las barras. Al igual que en HR, los valores obtenidos son similares entre las diferentes condiciones superficiales. Por esto, la condición superficial y los productos de corrosión, sean o no pasivos, resultantes de la reacción con el líquido de poro del hormigón no fueron significativos como para haber tenido un aporte apreciable en la resistividad del recubrimiento. A su vez, los valores son similares a los reportados por [101] (similar formulación, mismo medio y condición AR).



**Figura 4.47.** Desarrollo temporal de  $\rho$  de las probetas de mortero expuestas en HR98 promediado por condición superficial de las barras embebidas.

Por otro lado, los valores en las probetas expuestas en HR98 fueron notablemente menores en relación al ambiente HR. El equilibrio que se establece entre matriz cementícea con el ambiente con 98 % de humedad relativa, lleva al poro a una saturación casi total. El efecto del incremento de la resistividad a causa de los procesos de hidratación, que incrementan el contenido de materia sólida y consumen agua, es superado por la saturación de líquido, por lo que no se aprecia un incremento sustancial una vez que las probetas se equilibran con la humedad de este medio. Además, la ausencia de lixiviado

garantiza que la concentración especies iónicas, encargadas del transporte eléctrico, por disolución a partir de la matriz, sea la máxima posible.

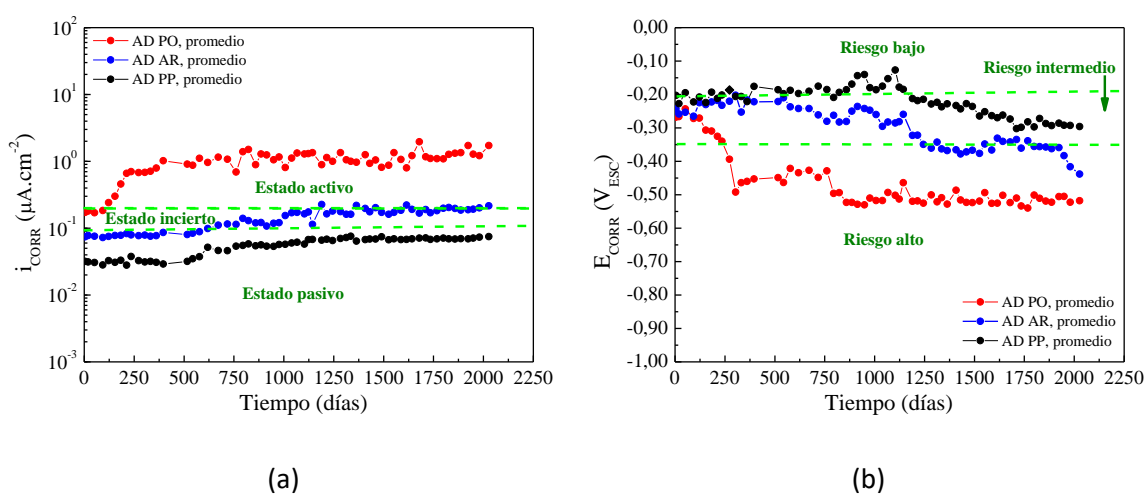
### 4.1.3.3 Inmersión en agua potable de red

Las figuras 4.48 (a) y (b) muestra una comparación de los desarrollos de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$ , respectivamente, en las probetas inmersas en AD para las tres condiciones superficiales (PO, AR, PP). Cada curva representa el promedio de las  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  de todas las barras con la misma condición superficial.

En la condición AR el promedio de  $i_{corr}$  no se definió en la zona activa, siendo que sus valores se mantuvieron mayoritariamente en la zona incierta y en torno al límite incierto/activo, criterio según [95]. Los valores promedio de  $E_{corr}$  en AR se mantuvieron mayoritariamente en la zona de riesgo intermedio, pero a partir de los 1250 días (aprox.), mayoritariamente en la zona de riesgo alto de corrosión activa, aunque sus valores de  $i_{corr}$  no hayan promediado en la zona activa.

Las barras con la condición PO mostraron valores de  $i_{corr}$  que oscilan alrededor del  $1 \mu A.cm^{-2}$ , es decir, fueron un orden de magnitud superior a los de AR; mientras que  $E_{corr}$  promedió valores menores a los  $-0,500 V_{ESC}$  a partir de los 750 días (zona de riesgo alto de corrosión activa).

Las barras con la condición PP mostraron un comportamiento pasivo, considerablemente mejor que el de AR, tomando valores menores que  $0,08 \mu A.cm^{-2}$ . Al mismo tiempo,  $E_{corr}$  promedio se mantuvo en la zona de riesgo bajo hasta aproximadamente los 1125 días, y a partir de allí se mantuvo en la zona de riesgo intermedio por encima de los  $-0,300 V_{ESC}$ .



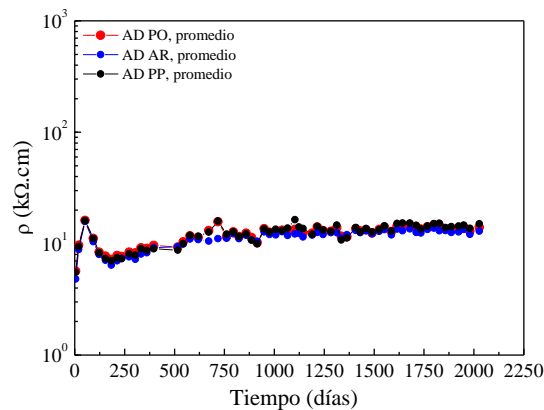
**Figura 4.48.** (a) Promedio del desarrollo temporal de  $i_{corr}$  por cada condición superficial en probetas inmersas en AD. (b) Igual que (a) pero con  $E_{corr}$ .

La figura 4.49 presenta el promedio de la resistividad eléctrica por condición superficial para las probetas inmersas en AD. Al igual que en los medios anteriormente discutidos, son prácticamente iguales los valores medido con las diferentes condiciones superficiales. El hecho de que al sumergir las probetas (parcialmente) disminuye  $\rho$  hasta valores similares al valor estacionario alcanzado en las probetas en HR98 es esperable dado que se produce la absorción capilar del agua hasta la saturación. Sin embargo, con el correr del tiempo, se incrementa levemente  $\rho$  hasta superar ligeramente los  $10 k\Omega.cm$ , lo cual puede deberse si se tiene en cuenta que puede haber un lixiviado, aunque no severo,

## Resultados y Discusión

que provoque una dilución leve de las especies iónicas de la matriz cementícea. A su vez, el agua de los recipientes de inmersión fue cambiada anualmente (5 veces en total) para poder lavar el recipiente, debido a la formación de hongos en las paredes internas de este. Por esto, se supone pudo haber cierto grado de lixiviado. Esto mismo puede explicar el incremento en la  $i_{corr}$ , ya que podría haber descendido el pH en la solución de poro del mortero. Dentro de un intervalo de pH en el que el acero se encuentre pasivo, menores valores de pH podrían ocasionar incrementos en la  $i_{corr}$  (aún en estado pasivo) como ocurrió con las barras con la condición PP. Es decir, podrían ser más rápidas las cinéticas de disolución, en la interfaz película pasiva/electrolito, y de formación, en la interfaz metal/película pasiva.

Cabe destacar que las probetas poseen una relación agua/cemento de 0,6, la cual es mayor a las empleadas en estructuras civiles, la que suele ser menor a 0,5, lo que implica una mayor porosidad de las probetas en relación a un hormigón de aplicación real. A esto debe agregarse que en las estructuras civiles, el espesor de recubrimiento es de 3 cm como mínimo, respecto a 1 cm en las probetas. Por esto, la extrapolación respecto del lixiviado, no debe ser realizada directamente a estructuras civiles parcialmente inmersas en agua (no marina), como por ejemplo una columna de un puente sobre un río.



**Figura 4.49.** Desarrollo temporal de  $\rho$  de probetas de mortero inmersas en AD, promediado por condición superficial de las barras embebidas.

Por otro lado, se le ha realizado el test de la fenolftaleína a una probeta con barras con la condición AR, pasados 30 días de la última medición. El objetivo de este ensayo fue saber, dentro de la hipótesis de que hubo lixiviado, si el pH es menor a 8,3 (viraje del indicador) a la profundidad de una de las barras que presentó mayor  $i_{corr}$  (AR2D). Se muestra en la figura 4.50 una foto de la probeta rota (por entallado, y golpe con cuña y martillo), y rociada con la solución de fenolftaleína. Puede observarse que, la fisura se propagó de modo tal que dejó al descubierto dos barras con una capa de material adherido, resultando de color intenso el color que toma la fenolftaleína, indicando que el pH > 8,3 en la matriz en general y, particularmente, en las cercanías de las barras.



**Figura 4.50.** Test de la fenoltaleína realizado sobre una probeta inmersa en AD, con barras con la condición AR.

#### 4.1.3.4 Inmersión en solución de NaCl

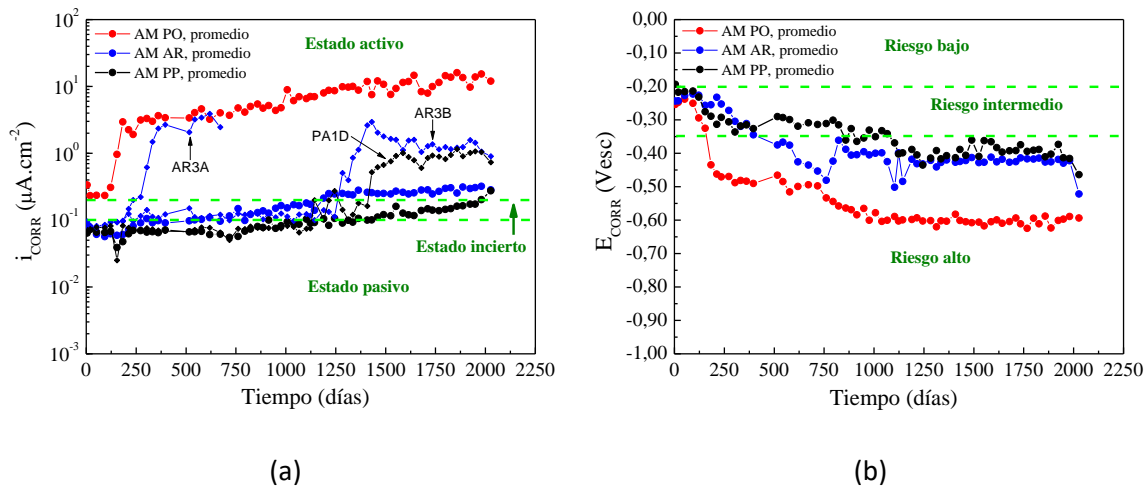
Las figuras 4.51 (a) y (b) se muestra una comparación de los desarrollos de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$ , respectivamente, en las probetas inmersas en AM para las tres condiciones superficiales (PO, AR, PP). Cada curva representa el promedio de las  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  de todas las barras con la misma condición superficial. En el gráfico de  $i_{corr}$  (fig. 4.51 (a)) no se incluyeron en el promedio las curvas de las barras con la condición AR (ver fig. 4.10) y PP (ver fig. 4.34) que se apartaron del resto al presentar valores un orden de magnitud superiores; estas se presentan independientemente en la misma figura (AR3A, AR3B y PP1D).

En promedio las barras con la condición AR pasaron el estado activo a los 1050 días y con valores inferiores a los  $0,4 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Al mismo tiempo las barras con la condición PO en promedio se activan de manera muy temprana, de modo que luego de 90 días de haber sido inmersas en AM, alcanzaron valores del orden de  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y evolucionaron de manera creciente hasta llegar al orden de los  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Al igual que en los otros medios corrosivos, el comportamiento de estas últimas las hacen no aptas para su uso en hormigones, siendo inaceptable en el medio marino. Los recaudos deben ser estrictos, de modo que la exposición al medio ambiente exterior de los refuerzos debe ser mínima, esto es, solamente el tiempo de confección de la armadura. Peor podría ser si se trata de ambientes marinos, donde los productos de corrosión generados por exposición al medio ambiente se formarían en periodos menores a los que se formarían en zonas no marinas, tal como los formados en el presente trabajo.

La condición superficial que presenta mejor comportamiento es la PP, ya que en promedio sus valores de  $i_{corr}$  ingresan a la zona activa en los últimos 60 días del monitoreo. Aun cuando una de sus barras tomó valores en un orden de magnitud superior al resto (i.e.  $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), lo hizo luego de un período mayor al transcurrido para las dos barras con la condición AR.

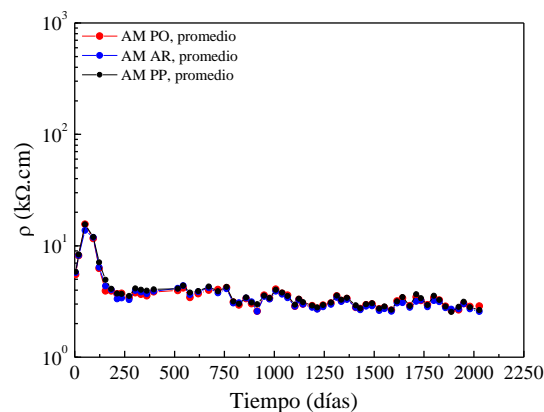
## Resultados y Discusión

Se destaca nuevamente que, los hormigones de usos civiles tienen una menor relación agua/cemento y presentan recubrimientos de 3 cm como mínimo, por lo que son más compactos y poseen mayor espesor de recubrimiento que las probetas del presente trabajo. Por lo que el tiempo de activación de los refuerzos de una estructura real, podría prolongarse respecto a los resultados presentados, a excepción de un recubrimiento defectuoso (por ejemplo, compactado deficiente).



**Figura 4.51.** (a) Promedio del desarrollo temporal de  $i_{corr}$  por cada condición superficial en probetas inmersas en AM. (b) Igual que (a) pero con  $E_{corr}$ .

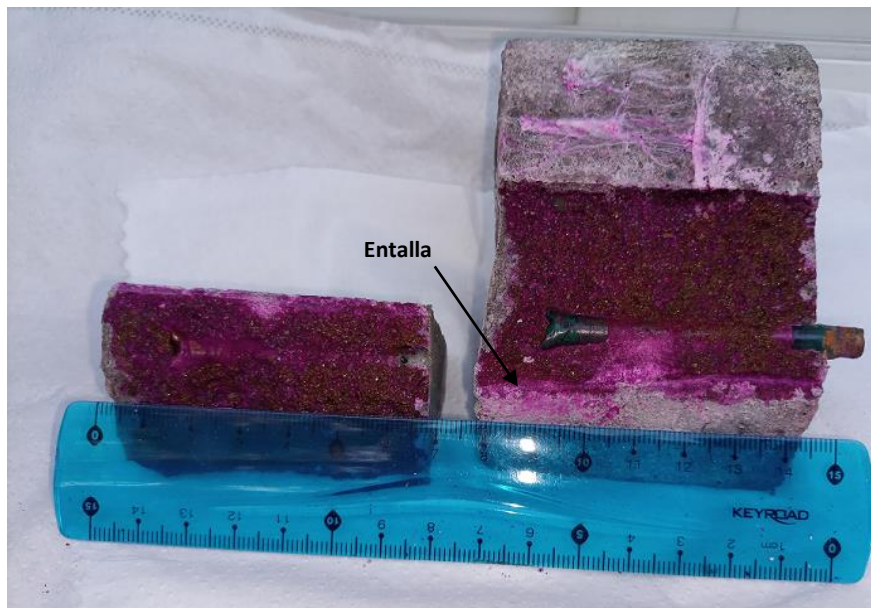
Las curvas de la resistividad eléctrica promediada por condición superficial para las probetas inmersas en AM se superponen, como se puede observar en la figura 4.52. La resistividad en este medio resultó ser la menor en relación a los otros. Se trata de un poro de matriz saturado con de agua con un alto contenido de NaCl disuelto. Esta solución presentó baja volatilidad y sin formación de microorganismos en las paredes del recipiente, por lo que la solución fue cambiada una sola vez. De esto, se estima una menor grado de lixiviado que en el caso de las inmersas en AD.



**Figura 4.52.** Desarrollo temporal de  $\rho$  de probetas de mortero inmersas en AM, promediado por condición superficial de las barras embebidas.

Con los mismos objetivos que los expuestos para la inmersión en AD, se realizó el test de la fenolftaleína de una probeta inmersa en AM, en la misma fecha que aquella en AD. El resultado

obtenido fue el mismo, como se muestra en la figura 4.53, y la discusión es la misma que la presentada para el medio AD.



**Figura 4.53.** Test de la fenolftaleína realizado sobre una probeta inmersa en AM, con barras con la condición AR.

#### 4.1.4 Consideraciones sobre comportamiento en solución de NaCl

Como se mencionó en la sección 4.1.2, todas las barras comienzan la etapa (4), en las curvas de polarización (figura 4.37), a potenciales mayores que el potencial reversible de la reacción del  $O_2$  a  $pH = 12,5$ , límite inferior del  $pH$  de la solución de poro de un hormigón sano, y también mayores al potencial reversibles correspondiente un  $pH$  de 11,5. Al mismo tiempo, se desconoce el  $pH$  en la interfaz acero/matriz-cementícea para cada barra ensayada, por lo que no se puede saber con precisión el valor del potencial reversible del  $O_2$ . Sin embargo, seguramente este potencial fue superado en cada caso conforme se incrementó la polarización, de modo que la evolución de  $O_2$  participa en la etapa (4). Surge el interrogante de la superposición con una corriente por ataque por picado o rendijas. Al respecto, puede observarse que en la etapa siguiente, la histéresis presentada es típica de la presencia de picado o rendijas [129].

El hecho de que hubo picado/rendijas durante el desarrollo del ensayo, presupone la existencia de una película pasiva, independientemente de si su capacidad protectora sea alta o no. Con esta consideración, puede entenderse a la etapa (3) como una en la que la tasa de incremento en la corriente disminuye debido al fenómeno de pasividad. En el caso de las barras activas, con las condiciones AR y PO el máximo de corriente entre las etapas (2) y (3) podría entenderse como un pico de actividad con lo que se asume que la etapa (2) es activa. Sin embargo, la caída después es suave y no presenta el salto discontinuo (por pequeño que pueda ser) típico del fenómeno. Debe considerarse que la interfaz acero/electrolito es heterogénea, más aún cuando existe una distribución de productos de corrosión (no pasivos), lo que asegura que la distribución de la caída de potencial acero/electrolito

## Resultados y Discusión

también lo sea. De modo que, la película pasiva difícilmente se forme al mismo potencial aplicado y al mismo tiempo en toda la superficie metálica. En ciertas zonas comienza partir de un potencial y otras requieren de uno superior. La barra activa con la condición PP no presentó máximo de corriente y su curva, en términos cualitativos, presentó una forma semejante a las de las barras que se encontraban pasivas, pero con corrientes mayores. Pudo suceder que se encontraba en proceso de despasivación y la polarización restituyó una película pasiva diferente de manera heterogénea, aunque conclusiones precisas requieren estudios que exceden los objetivos de este trabajo.

Respecto de las pasivas al momento del ensayo (AR1A y PP2D), la etapa (3) puede entenderse como la de corrientes de pasividad crecientes a medida que aumenta la polarización aplicada, por crecimiento de la capa pasiva con un barrido no estacionario.

Respecto a la comprensión del mecanismo de corrosión en presencia de cloruro, Broomfield [75] propone dos etapas para la formación y estabilización del picado [73,82,95,130]: (1) Una despasivación localizada provocada por directamente por el cloruro. (2) Una vez rota la película pasiva, se establece contacto directo del metal con el líquido de poro del hormigón conteniendo el cloruro disuelto y se establece el mecanismo de acidificación localizada, lo que constituye una zona anódica en la que se propaga la corrosión. De este modo pierde espesor el refuerzo y se generan productos de corrosión voluminosos, que a partir de una cantidad umbral generarán tensiones suficientes como para fisurar el hormigón.

Si bien la segunda etapa propuesta coincide con la teoría del picado ampliamente aceptada [129], la primera etapa no coincide con esta teoría. Según esta teoría, la película pasiva está constantemente rompiéndose por tensiones mecánicas de distinto origen (térmico y/o mecánico puro) y, en estos eventos de ruptura, al entrar en contacto con el electrolito el metal vuelve a repasivarse. Al tratarse de un metal hidrolizable una vez disuelto hidroliza dando como producto protones ( $H^+$ ). Si se encuentran presentes en el electrolito ciertos aniones provenientes de ácidos fuertes, dada una concentración de estos, existe un potencial umbral tal que si el potencial de corrosión del metal es igual o mayor a este, se podrá sostener el mecanismo de acidificación localizada. En otras palabras, el potencial de corrosión será tan alto como para que: la producción de protones sea capaz de compensar su migración y disolución en el electrolito, establecer un flujo suficiente de migración de los aniones (de ácido fuerte) hacia el interior de la picadura, se compensen las reacciones electroquímicas que consumen protones y se supere la caída óhmica por productos de corrosión. De este modo las cargas de los protones podrán ser amortiguadas por la migración del anión de ácido fuerte. Consecuentemente la tasa de producción de protones es suficiente para sostener una concentración de protones en el fondo de la picadura de modo que el pH sea considerablemente menos alcalino.

En resumen, de acuerdo a la teoría general del picado, la ruptura de la película pasiva es consecuencia de tensiones y no de la presencia de aniones de ácidos fuertes: los aniones de ácidos fuertes son los responsables de que una vez rota la película pasiva, no haya repasivación.

De acuerdo a las curvas de polarización de la figura 4.37, hay un potencial de picado mucho mayor a los potenciales de corrosión registrados en el refuerzo pasivo. En cuanto al electrolito (solución de poro en contacto con el metal), hay con alto contenido de cloruro, pues la solución de NaCl (3,5 %) ingresó a la matriz cementícea por absorción capilar. A su vez, la evolución de  $E_{corr}$  para todas las condiciones superficiales de las barras en las probetas inmersas en AM fue en disminución progresiva (hacia valores cada vez más negativos), alejándose aún más de los valores registrados a los que ocurre el picado. Esto último puede deberse al desarrollo de la corrosión hacia el estado activo generalizado.

Las micrografías MEB (figuras 4.38, 4.40 y 4.42) muestran que en una barra que se está corroyendo las picaduras aparecen en cloruros solo cuando es polarizada. Este tipo de picaduras son consistentes con las observadas por J. Torres [131] en barras polarizadas en probetas expuestas a cloruro, midiéndose potenciales de picado similares a los aquí registrados. Por consiguiente, los valores de  $E_{corr}$  no son suficientes para estabilizar una picadura una vez rota la película pasiva (por tensiones mecánicas).

Se propone tener en cuenta que en el proceso de corrosión del refuerzo de hormigón expuesto a un medio con cloruro se encuentran presentes los cuatro factores siguientes:

(1) La corrosión en estado pasivo ocurre por disolución de la película pasiva, en la interfaz película pasiva/electrolito, y la formación de la película pasiva a través de la producción de cationes de hierro en la interfaz metal/película pasiva (oxidación del metal). Esta constante disolución/formación no implica que en una zona pueda disolverse totalmente seguido de su restitución, sino que, sin desaparecer esta película en ninguna región, simultáneamente se da el pasaje de cationes del hierro de la película al electrolito (disolución) y, a partir del metal, la inyección de estos cationes a la película.

(2) Las heterogeneidades de la matriz cementícea son mucho mayores de lo que son en un medio homogéneo como lo es una solución acuosa. Lo que genera microceldas que consisten en regiones anódicas y catódicas espacialmente más diferenciadas.

(3) Los mecanismos de transporte, por migración y/o difusión, son mucho más lentos en una matriz cementícea respecto de una solución acuosa.

(4) Las zonas anódicas y catódicas están dentro de cavidades que actúan como rendijas. Estas se establecen debido a que existe una zona de transición refuerzo/matriz-cementícea que, si bien puede actuar como un canal de mayor transporte entre las zonas anódicas y catódicas respecto de la percolación establecida por la porosidad capilar, su compacidad no es uniforme. Dentro de esta zona puede haber regiones con mayor aglomeración de productos de hidratación de la pasta de cemento, las que definen dichas cavidades.

Teniendo en cuenta estos cuatro aspectos, en las regiones anódicas establecidas por la formación del microceldas bien definidas, la tasa de disolución/formación de la película pasiva es mayor. La disolución constante de la película pasiva produce cationes del hierro ( $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ) que pasan al electrolito, los que hidrolizan generando protones; mientras que en las zonas catódicas, se producen aniones de  $OH^-$ . Al estar presente el ion  $Cl^-$  por encima de una relación umbral  $Cl^-/OH^-$ , 0,6 según la literatura [75], el flujo establecido por la migración del  $Cl^-$  hacia la zona donde se generan protones será suficiente como para amortiguar el exceso de carga positiva del  $H^+$  y cationes del hierro. De esta manera se prescinde de la migración del  $OH^-$  desde las zonas catódicas, anulándose la reacción ácido-base del  $OH^-$  con el  $H^+$  (formación de  $H_2O$ ) y habrá un descenso de pH. Este descenso de pH es paulatino, pues la tasa de disolución de los cationes del Fe es lenta debido a que la corrosión ocurre en estado pasivo. Finalmente, luego de un tiempo (generalmente años), el descenso de pH es suficiente como para disolver la película pasiva en las zonas anódicas. A partir de este momento, en dichas zonas anódicas se establece la disolución directa del metal en el electrolito pues ya no hay corrosión en estado pasivo. Aun cuando todavía no se haya disuelto la película pasiva en las zonas anódicas, el descenso de pH puede propagarse paulatinamente a toda la rendija. No obstante, cuando se despasive, por más pequeña que sea esta región, al acelerarse el proceso de acidificación localizada se acelera extensión de la zona con menor de pH hasta ocupar toda la rendija sobre el refuerzo. Por otro lado, al despasivarse el refuerzo por regiones, se establecen macroceldas entre estas y las

## Resultados y Discusión

regiones aún pasivas (catódicas), las que intensifican la corrosión en las regiones activas y, por consiguiente, la propagación del descenso de pH hacia zonas adyacentes.

Lo aquí planteado es consistente con la observación experimental del descenso de  $E_{corr}$  del acero cuando el pH disminuye [132], también observado en probetas carbonatadas respecto de no carbonatadas con inmersión parcial en agua destilada [113]. Al mismo tiempo, es consistente con el hecho de que, por exposición a  $Cl^-$ , el tamaño de las regiones con productos de corrosión (voluminosos) no pasivos es del orden de los  $cm^2$  [75,133] (interpretados como zonas anódicas de las macroceldas), a diferencia del fenómeno de picado, en el que el área de cada picaduras es microscópica [129]. Por otro lado, según el diagrama de Pourbaix, cuando el pH es demasiado alcalino, mayor al pH típico del líquido de poro de un hormigón sano, también se estabilizan aniones ferratos, los que, a partir de un dado umbral de pH, pueden provocar la disolución de la película pasiva en las zona catódicas. Esta condición podría presentarse a partir de cierta etapa en las zonas catódicas, donde se genera oxidrilo, que deben compensar las reacciones de las zonas anódicas activas, y la alta tasa de disolución de Fe podría promover la precipitación de los óxidos voluminosos que también terminen fisurando al hormigón.

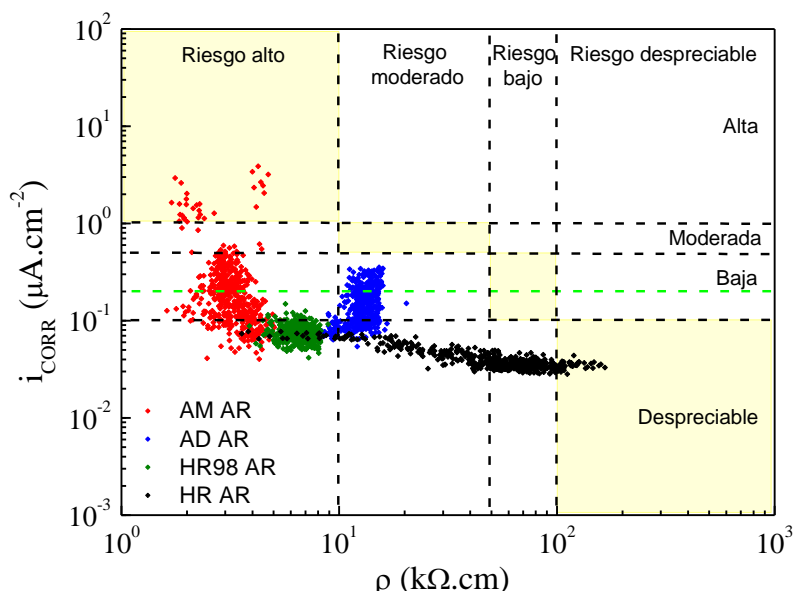
Las imágenes mostradas en la literatura de un acero de refuerzo corroído siempre exponen manchones de óxido en áreas del orden de los centímetros cuadrados. Por otro lado, se ha medido profundidad (no área) de picaduras de refuerzos de hormigón expuestos a cloruro mayores a 1 mm, aunque no se muestra las micrografías de estas [130]. Es preciso tener en cuenta que, cuando precipitan los óxidos no pasivos a partir de la corrosión del refuerzo, también pueden generarse cavidades micrométricas entre estas partículas y el metal, las que pueden incrementar el proceso de acidificación localizada. De modo que pueden existir ataques preferenciales en zonas micrométricas y que avanzan en profundidad hasta el orden de los 100  $\mu m$  o mayores, interpretados como picaduras cuando, de acuerdo a lo aquí planteado, ya no existe pasividad. Estos ataques continuamente se propagan por formación constante de productos de corrosión que generan cavidades, dejando un perfil de ataque con zonas que parecen picaduras con la profundidad mencionada. Es necesario complementar el análisis realizando mayores experiencias orientadas a la caracterización superficial de barras corroídas en medio con  $Cl^-$  a partir de micrografías. La literatura es escasa en cuanto al reporte de micrografías con distintos grados de decapado que permitan ver cómo se va revelando la superficie a medida que se remueven los óxidos voluminosos generados.

### 4.1.5 Relación entre la velocidad de corrosión y la resistividad eléctrica de matriz

Este apartado tiene como objetivo analizar en qué situaciones la resistividad eléctrica controla el proceso de corrosión y, a su vez, si puede establecerse alguna correlación este parámetro y la velocidad de corrosión. Se realizaron comparaciones entre  $i_{corr}$  y  $\rho$  por condición superficial en los diferentes medios corrosivos.

En los gráficos de las figuras 4.54, 4.55 y 4.56 se muestran las comparaciones entre  $i_{corr}$  y  $\rho$  las condiciones AR, PO y PP respectivamente en los diferentes medios corrosivos, excluyendo las primeras diez mediciones para eliminar la primera etapa antes del pasaje de HR a los otros medios y la transición de  $i_{corr}$  por saturación de líquido de poro de la matriz cementícea. Se incluyen las líneas divisorias

verticales de intervalos de valores de  $\rho$  y horizontales de intervalos de  $i_{corr}$ . A cada intervalo de  $\rho$ , entre líneas verticales, se asocian niveles de riesgo desde el punto de vista del tiempo de vida en servicio y estos predecirían intervalos posibles, entre líneas horizontales, donde se encuentra  $i_{corr}$  [95] (ver Tabla 1.6, sección 1.5.4.3 ). Se han coloreado en amarillo las regiones definidas por la correspondencia entre los mencionados intervalos de  $\rho$  e  $i_{corr}$  [95]. Conjuntamente, se han indicado con una línea verde la división entre valores de  $i_{corr}$  mayores y menores  $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo los mayores a este valor considerados activos según [95].



**Figura 4.54.** Comparación entre  $i_{corr}$  y  $\rho$  en barras con la condición superficial AR embebidas en probetas de mortero, expuestas a los cuatro medios corrosivos (HR, HR98, AD y AM). Las líneas punteadas horizontales y verticales definen intervalos de riesgo en relación al tiempo de vida en servicio para  $i_{corr}$  y  $\rho$  respectivamente, según [95]. Las regiones coloreadas corresponden a la intersección entre los intervalos mencionados, según las cuales, de acuerdo al intervalo de pertenencia de  $\rho$ , se predeciría en el intervalo donde se encuentra  $i_{corr}$ .

Puede observarse que, para la condición AR, prácticamente no hubo correspondencia entre los valores de  $\rho$  e  $i_{corr}$  de acuerdo a los intervalos establecidos por la literatura, siendo que las valores de  $i_{corr}$  se encontraron por debajo de las regiones mencionadas (fig. 4.54). Por otro lado, para  $\rho > 20 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  (en HR) se registraron los menores valores de  $i_{corr}$ , por lo que en este caso la resistividad eléctrica de la matriz podría plantearse como el paso controlante del proceso de corrosión. Conjuntamente, solo cuando  $\rho > 100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  las  $i_{corr}$  medidas pertenecen al intervalo predicho por la literatura.

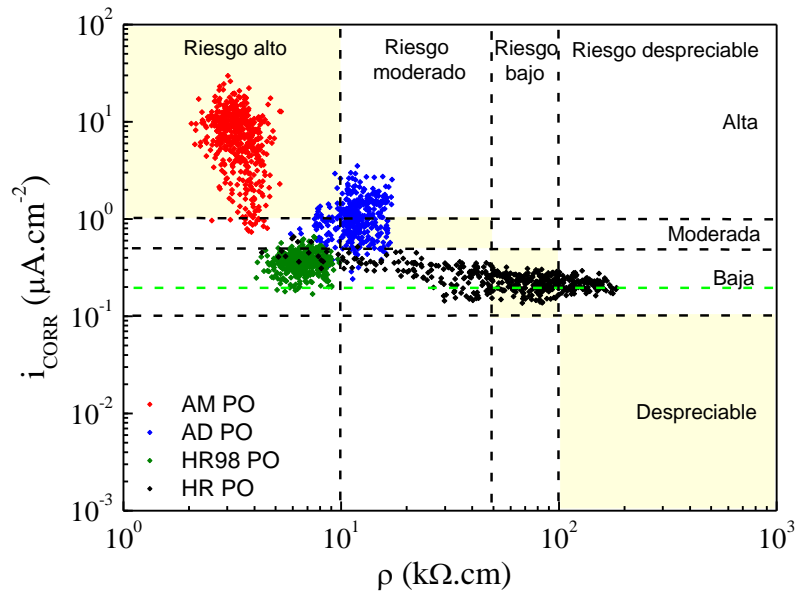
En cuanto a una posible correlación entre  $i_{corr}$  y  $\rho$  no se ha encontrado ninguna. Tampoco es posible establecer una correlación solo cuando se toman en cuenta los valores activos, i.e.  $i_{corr} > 0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  según [95].

La condición PO muestra una coincidencia mucho mayor con la literatura, presentando la mayor discrepancia en HR98. Para el intervalo de valores mayores de la resistividad eléctrica ( $\rho > 100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ ), la  $i_{corr}$  es mayor a los valores del intervalo predicho por la literatura. Al igual que con la condición AR, los menores valores de  $i_{corr}$  se miden en HR cuando la resistividad es mayor, con lo cual, por más que

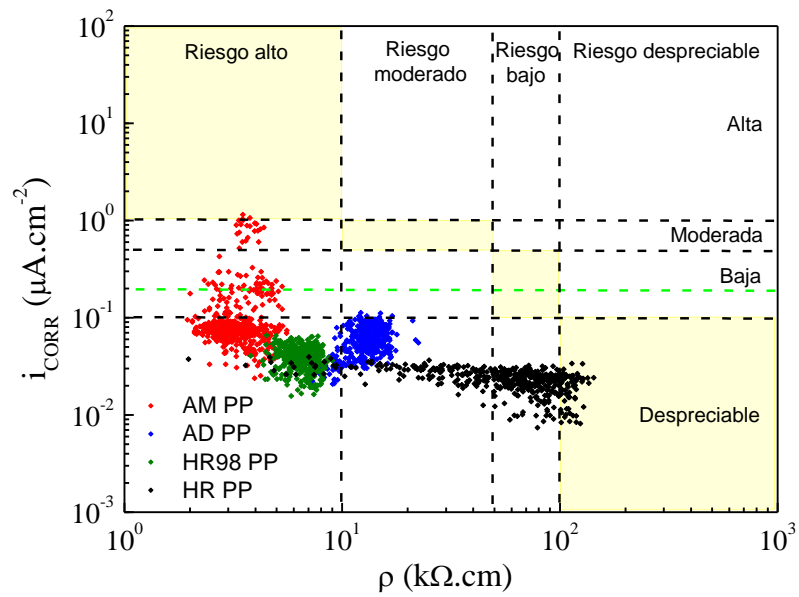
## Resultados y Discusión

sus valores no sean pasivos puede ser la resistividad el factor controlante del proceso corrosivo. Tampoco es posible establecer correlaciones entre  $i_{corr}$  y  $\rho$ , tal como sucedió con la condición AR.

En las barras con la condición PP los valores los valores de  $\rho$  se corresponden con valores aún menores de  $i_{corr}$  que los medidos en la condición AR. De este modo, la discrepancia observada con la condición PP respecto a la literatura es mayor que con la condición AR, al ser menores los valores de  $i_{corr}$ . El resto de los aspectos discutidos para la condición AR se repiten para la condición PP.



**Figura 4.55.** Comparación entre  $i_{corr}$  y  $\rho$  en barras con la condición superficial PO embebidas en probetas de mortero, expuestas a los cuatro medios corrosivos (HR, HR98, AD y AM). Las líneas punteadas horizontales y verticales definen intervalos de riesgo en relación al tiempo de vida en servicio para  $i_{corr}$  y  $\rho$  respectivamente, según [95]. Las regiones coloreadas corresponden a la intersección entre los intervalos mencionados, según las cuales, de acuerdo al intervalo de pertenencia de  $\rho$ , se predeciría en el intervalo donde se encuentra  $i_{corr}$ .



**Figura 4.56.** Comparación entre  $i_{corr}$  y  $\rho$  en barras con la condición superficial PP embebidas en probetas de mortero, expuestas a los cuatro medios corrosivos (HR, HR98, AD y AM). Las líneas punteadas horizontales y verticales definen intervalos de riesgo en relación al tiempo de vida en servicio para  $i_{corr}$  y  $\rho$  respectivamente, según [95]. Las regiones coloreadas corresponden a la intersección entre los intervalos mencionados, según las cuales, de acuerdo al intervalo de pertenencia de  $\rho$ , se predeciría en el intervalo donde se encuentra  $i_{corr}$ .

## 4.2 Determinación de la velocidad de corrosión pasiva

En esta parte del trabajo se analizaron diferentes técnicas de medición de la velocidad de corrosión pasiva, estas son: extrapolación de la recta de Tafel catódica, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y ajuste a curvas de polarización cíclica catódica (PCC) con diferentes velocidades de barrido.

La técnica de medición ampliamente empleada es la de pulso galvanostático, tanto en trabajos de laboratorio, en probetas de mortero y de hormigón, como en estructuras en servicio. La medición precisa de  $i_{corr}$  mediante esta técnica requiere alcanzar un potencial estacionario durante la aplicación del pulso de corriente constante, lo que se consigue luego de varias horas si se trata de un refuerzo pasivo. Dicha duración hace impracticable la aplicación de esta técnica si se implementa de modo de alcanzar un potencial estacionario en cada medición. Al mismo tiempo, aun aplicando corrientes muy bajas, en el límite instrumental, las polarizaciones alcanzadas hasta llegar al estado estacionario serían muy altas lo que invalida la aplicación de la ecuación de Stern-Geary, ya que es aplicable para bajas polarizaciones (i.e., rango lineal). Se suma este problema el riesgo de generar modificaciones irreversibles en la película pasiva si las polarizaciones son demasiado altas, lo que haría que la técnica deje de ser no-destructiva. La aplicación de un pulso galvanostático hasta alcanzar polarizaciones no mayores a 30 mV, lleva a medir una resistencia de transferencia de carga aparente que es inferior a la real, y por esta razón la  $i_{corr}$  calculada a partir de esta resulta mayor a la real.

Se presentan los resultados de mediciones realizados a las barras F1a y F2a, en las probetas de mortero mostradas en la sección 3.2 (figura 3.15), donde se desarrollaron los modelos empleados. Las mediciones se realizaron a los 38 y 572 días de fabricadas las probetas, incluidos los 28 días de curado. Cabe destacar que ambas edades son indicativas del momento a partir del cual se realizaron las mediciones de las curvas asociadas a las diferentes técnicas, siendo que el periodo en realizarlas en fue de aproximadamente un mes para cada edad.

### 4.2.1 Extrapolación de la recta de Tafel catódica

En la figura 4.57 se muestran los resultados de las pruebas de extrapolación de la pendiente de Tafel catódica en F1a a los 38 días (a) y 572 días (b), a partir de los ensayos de polarización cíclica catódica (PCC) con velocidad de barrido  $s = 0,005 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La figura 4.58 muestra un experimento similar, pero con velocidad de barrido  $s = 0,002 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F1a a los 38 días. Para F2a, las figuras 4.59 y 4.60 son análogas a la 4.57 y 4.58 respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan las tablas 4.1 y 4.2 para la probeta F1a y F2a respectivamente. En todos los casos, el potencial representado en ordenadas como  $E_{\text{faradaico}}$ , representa la caída de potencial metal/electrolito respecto del potencial de corrosión, el que fue definido como  $V_F$  en la sección 3.2.3. Este potencial surge de restar al potencial total (el aplicado instrumentalmente) el potencial de corrosión y la caída óhmica (medida previamente mediante EIE). A dicho potencial ( $E_{\text{faradaico}}$ ), se lo ha denominado de tal manera pues, según el criterio

e hipótesis desarrolladas (sección 3.2.3), es análogo al potencial faradaico de un metal en corrosión activa.

Por otro lado, la recta de Tafel se calculó como el promedio de los valores de la corriente de ida y vuelta (para el mismo potencial faradaico), en un intervalo tal que su comportamiento se mantuviera lineal. Este intervalo, en general, se ubicó por debajo de los  $-0,150$  V (valores absolutos superiores).

A los 38 días estas mediciones se realizaron y revelaron un comportamiento Tafel catódico casi ideal, en ausencia de polarización por difusión. Al mismo tiempo, hubo muy poca histéresis como consecuencia de la velocidad de barrido muy lenta con  $s = 0,002$  mVs<sup>-1</sup>. La misma probeta medida a los 572 días a  $s = 0,005$  mVs<sup>-1</sup> (figura 4.57 (b)) posee una histéresis mayor respecto a la medición realizada a los 38 días (figura 4.57 (a)).

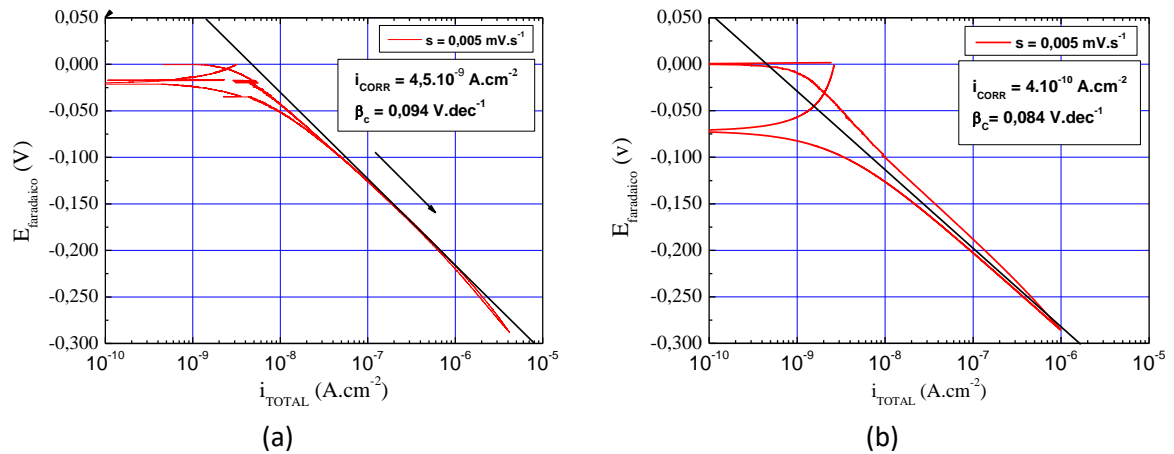
Las  $i_{corr}$  medidas por esta técnica son muy bajas a la edad de 38 días, y con ambas velocidades de barrido resultaron ser similares, i.e., de  $4,5 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  cuando  $s = 0,005$  y  $5 \cdot 10^{-3}$   $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  cuando  $s = 0,002$  mV.s<sup>-1</sup> (ver figura 4.57 (a) y 4.58). Por otro lado, con esta técnica se determinó  $i_{corr}$  a la edad de 572 días y  $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup>, resultando de  $4 \cdot 10^{-4}$   $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  (figura 4.57 (b)), es decir, disminuyó en un orden de magnitud. Al igual que se mencionó en la sección anterior, estas velocidades equivalen a velocidades de avance de la corrosión menores que el valor límite de  $0,1$   $\mu\text{m} \cdot \text{año}^{-1}$  aceptado para aplicación en repositorios de RRNB. Más aún, cuando la edad es de 572 días la velocidad de avance de la corrosión menor a  $0,01$   $\mu\text{m} \cdot \text{año}^{-1}$ , un orden de magnitud menor al límite mencionado.

Los resultados obtenidos con la probeta F2a son similares a los de F1a respecto a la edad de 38 días, comparando ambas velocidades de barrido, y, también en cuanto a la comparación realizada entre ambas edades a la velocidad de barrido de  $s = 0,005$  mVs<sup>-1</sup> (ver figuras 4.59 y 4.60). Cuantitativamente las  $i_{corr}$  medidas en F2a son del mismo orden de magnitud y levemente inferiores que las de F1a (ambas edades y velocidades de barrido).

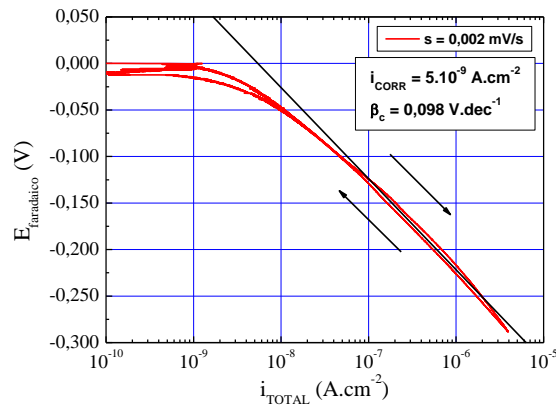
El valor de  $\beta_c$  medido para la barra F1a a los 38 días y  $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup> fue de  $0,094$  V.dec<sup>-1</sup>, mientras que a cuando  $s = 0,002$  mV.s<sup>-1</sup> el valor es levemente superior, i.e.  $0,098$  V.dec<sup>-1</sup> (figura 4.57 (a) y 4.58), valores que coinciden con los medidos por [36]. A los 572 días  $\beta_c$  disminuyó a  $0,084$  mV.dec<sup>-1</sup> medida con  $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup> (figura 4.57 (b)). La barra F2a presenta un comportamiento análogo, a los 38 días los valores de  $\beta_c$  medidos con  $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup> y  $s = 0,002$  mV.s<sup>-1</sup> son de alrededor de  $0,090$  mV.dec<sup>-1</sup>, mientras que a los 572 días y  $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup>, disminuyó a  $0,083$  mV.dec<sup>-1</sup>. En todos los casos, los valores de  $\beta_c$  obtenidos son menores a los  $0,120$  V.dec<sup>-1</sup> estimados en la literatura [134]; y se hará mención a esto en la siguiente sección.

Se remarca, la velocidad de barrido muy lenta utilizada aquí requiere tiempos de ensayo de 3,5 días, lo que crea el mismo problema de practicidad en cuanto a la aplicación de este método en estructuras civiles.

## Resultados y Discusión



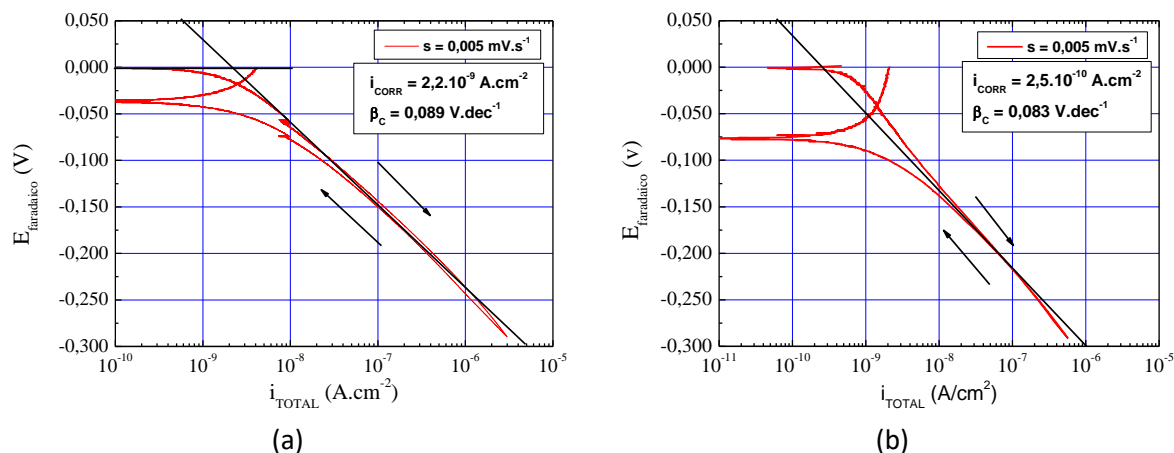
**Figura 4.57.** Extrapolación de la recta de Tafel catódica de la barra F1a, con velocidad de barrido  $s = 0,005 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (a) Edad de 38 días. (b) Edad de 572 días.



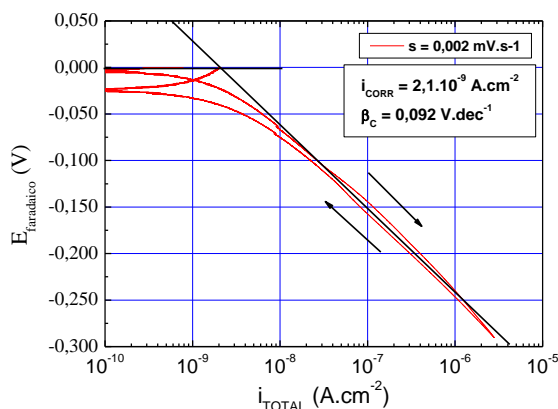
**Figura 4.58.** Extrapolación de la recta de Tafel catódica de la barra F1a, edad de 38 días, con velocidad de barrido  $s = 0,002 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Tabla 4.1.** Parámetros medidos por extrapolación de la recta de Tafel catódica en barra F1a.

Edad [día]	$S$ [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$\beta_c$ [ $\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$ ]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
38	0,005	0,094	$4,5 \cdot 10^{-3}$
	0,002	0,098	$5,0 \cdot 10^{-3}$
572	0,005	0,084	$4,0 \cdot 10^{-4}$



**Figura 4.59.** Extrapolación de la recta de Tafel catódica de la barra F2a, con velocidad de barrido  $s = 0,005 \text{ mV.s}^{-1}$ . (a) Edad de 38 días. (b) Edad de 572 días.



**Figura 4.60.** Extrapolación de la recta de Tafel catódica de la barra F2a, edad de 38 días, con velocidad de barrido  $s = 0,002 \text{ mV.s}^{-1}$ .

**Tabla 4.2.** Parámetros medidos por extrapolación de la recta de Tafel catódica en barra F2a.

Edad [día]	$s \text{ [mV.s}^{-1}\text{]}$	$\beta_c \text{ [V.dec}^{-1}\text{]}$	$i_{corr} \text{ [}\mu\text{A.cm}^{-2}\text{]}$
38	0,005	0,089	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	0,002	0,092	$2,1 \cdot 10^{-3}$
572	0,005	0,083	$2,5 \cdot 10^{-4}$

## 4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La figura 4.61 muestra los resultados de EIE, como diagramas de Nyquist, para F1a y F2a los 38 días y 542 días de preparadas. La adquisición de datos fue de tres puntos por década y hasta una frecuencia de 0,1 MHz, y tomó un tiempo total de medición de más de 24 horas, sin embargo, esta frecuencia se

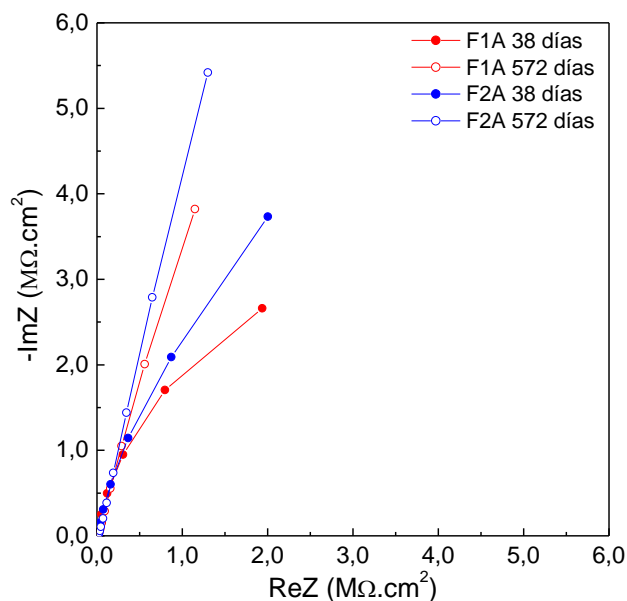
## Resultados y Discusión

encuentra muy por debajo de la del máximo del diagrama de Nyquist. Una medición hasta una frecuencia aún menor, como por ejemplo de 0,01 mHz, llevaría cerca de siete días de duración. Si bien una medición de tal característica no excede las limitaciones del instrumento, no se llegaría siquiera al máximo, es excesivamente larga y agregando tan solo tres puntos más al diagrama, lo que lo vuelve poco práctico. A pesar de esta limitación, este ensayo se puede considerar representativo como para ser comparable a otras técnicas, como se discutirá más adelante.

Como puede verse, para cada probeta hubo una variabilidad considerable entre lo registrado a las dos edades. En ambas barras la parte imaginaria de la impedancia se incrementa cuando la edad es mayor.

El análisis cuantitativo del espectro mostró que el comportamiento puede modelarse con el circuito equivalente de Randles, que se muestra en la figura 3.20 (a) (sección 3.2.3), correspondiente a una resistencia de electrolito  $R_e$  y la combinación en paralelo de una resistencia de transferencia de carga  $R_t$  (asociada con la componente Faradaica  $I_F$ ) con un elemento de fase constante CPE con los parámetros  $Y_0$  y  $\alpha$  (asociado con la parte no faradaica  $I_{NF}$ ), tal como se plantea en la literatura para el acero pasivo en hormigón o mortero [117,135]. Este modelo emplea una aproximación de primer orden (linealización) de la ecuación de Butler-Volmer, válida para pequeñas polarizaciones, como es el caso de la técnica de EIE. La  $R_t$  está relacionada con la velocidad de corrosión pasiva a través de la ecuación de Stern Geary ( $i_{corr} = B/R_t$ , sección 1.4.4). La constante  $B$  de esta ecuación depende de las pendientes de Tafel catódica y anódica ( $B = (1/2,3)\beta_a\beta_c/(\beta_a + \beta_c)$ , sección 1.4.4). Dada la condición pasiva del acero resulta ser  $\beta_a$  órdenes de magnitud mayor a  $\beta_c$ , por lo tanto  $B = \beta_c/2,3$ . Si se toma  $\beta_c$ , como es habitual, del orden de 0,120 V.dec<sup>-1</sup>, entonces  $B \sim 0,052$  V, que es el valor adoptado a menudo en el caso del acero pasivo [99,134]. A partir de este valor de  $B$  se calculó la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$ . Al mismo tiempo, se calculó  $B$  a partir de los valores de  $\beta_c$  medidos por extrapolación de la recta de Tafel catódica (ver sección anterior) con  $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup>. Con estos valores y la  $R_t$  medida también se calculó una densidad de corriente de corrosión, denominada  $i_{corr}^*$ , la cual resultó menor, dado que los valores de  $\beta_c$  medidos fueron menores que el de la literatura.

Los valores de  $i_{corr}$  y los parámetros de ajuste a los espectros de EIE, i.e.,  $R_e$ ,  $R_t$ ,  $Y_0$  y  $\alpha$ , se resumen en las tablas 4.3 y 4.4 para F1a y F2a respectivamente. En estas tablas se incluye, además, los valores de la velocidad de corrosión denominada como  $i_{corr}^*$ , la que se calcula tomando  $B$  a partir de  $\beta_c$  medido mediante extrapolación de la recta de Tafel catódica en la sección anterior ( $s = 0,005$  mV.s<sup>-1</sup>).



**Figura 4.61.** Espectros de impedancia para frecuencias en el rango de 1 kHz-0,1 mHz (tres puntos por década) en barras F1a y F2a a 38 y 572 días.

**Tabla 4.3.** Parámetros electroquímicos de la barra F1a calculados por EIE. La  $i_{corr}$  se calcula tomando  $B = 0,052 \text{ V}$ ,  $\beta_c = 0,120 \text{ V.dec}^{-1}$ , mientras la  $i_{corr}^*$  se calcula tomando  $B$  a partir de  $\beta_c$  medido mediante extrapolación de la recta de Tafel catódica ( $s = 0,005 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

Edad [día]	$R_e$ [kΩ.cm <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$Y_0$ [F.s <sup>α-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ]	$R_t$ [MΩ.cm <sup>2</sup> ]	$i_{corr}$ [μA.cm <sup>-2</sup> ]	$i_{corr}^*$ [μA.cm <sup>-2</sup> ]
38	2,8	0,89	$1,9 \cdot 10^{-4}$	6,8	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$
572	14,8	0,86	$1,4 \cdot 10^{-4}$	71,2	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$

**Tabla 4.4.** Parámetros electroquímicos de la barra F2a calculados por EIE. La  $i_{corr}$  se calcula tomando  $B = 0,052 \text{ V}$ ,  $\beta_c = 0,120 \text{ V.dec}^{-1}$ , mientras la  $i_{corr}^*$  se calcula tomando  $B$  a partir de  $\beta_c$  medido mediante extrapolación de la recta de Tafel catódica ( $s = 0,005 \text{ mV.s}^{-1}$ ).

Edad [día]	$R_e$ [kΩ.cm <sup>2</sup> ]	$\alpha$	$Y_0$ [F.s <sup>α-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ]	$R_t$ [MΩ.cm <sup>2</sup> ]	$i_{corr}$ [μA.cm <sup>-2</sup> ]	$i_{corr}^*$ [μA.cm <sup>-2</sup> ]
38	3,3	0,87	$1,30 \cdot 10^{-4}$	13,5	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
572	20,4	0,86	$1,1 \cdot 10^{-4}$	285,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

Los valores de  $i_{corr}$  obtenidos a la edad de 38 días son muy pequeños y del mismo orden que los informados al evaluar el acero pasivo por esta técnica (EIE) por otros autores [117], aunque en ese trabajo se empleó acero galvanizado. A partir de los valores de  $i_{corr}$  se calculan velocidades de corrosión menores a  $0,1 \mu\text{m.año}^{-1}$ . Si se tratara de un refuerzo de hormigón, estos valores de  $i_{corr}$  se ajustan al comportamiento requerido para un repositorio de RRNB [35]. A su vez, los resultados muestran que la densidad de corriente de corrosión a la edad de 572 días disminuyó en un orden de magnitud, resultado más favorable si fuera un refuerzo de hormigón para la mencionada aplicación. Esto último se condice con los resultados por extrapolación de la recta de Tafel (tablas 4.1 y 4.2)

## Resultados y Discusión

Los valores descriptos se reflejan en que los diagramas de Nyquist a la edad de 572 días integran un arco de semicírculo de radio mayor que los medidos a los 38 días, de acuerdo al modelo de Randles. Estos semicírculos son tan grandes que los respectivos arcos medidos experimentalmente se asemejan a rectas en el rango de frecuencias de 100 Hz - 0,1 mHz.

En la rama no faradaica, los parámetros asociados con el CPE no variaron significativamente. Los valores de  $\alpha$  indican una desviación modesta del comportamiento capacitivo ideal, consistente con una superficie de acero lisa sin óxidos superficiales del proceso de fabricación (condición as-received), y comparables a los valores informados bajo condiciones similares [136].

### 4.2.3 Ajuste con modelo

El enfoque aquí descrito implica un análisis en el dominio del tiempo a partir de mediciones de polarización cíclica catódica (PCC) a diferentes velocidades de barrido. Cuando las velocidades de barrido son más rápidas que las empleadas para la técnica de extrapolación de la recta de Tafel catódica, i.e., 0,005 y 0,002  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , el barrido se aleja de la condición estacionaria y es esperable que la contribución no-faradaica de la corriente sea mayor.

El modelo considera un circuito de Randles donde en la rama faradaica la relación entre el potencial y la corriente está dada por la ecuación de Butler-Volmer. Debido a las altas polarizaciones ( $-300$  mV respecto a  $E_{\text{corr}}$ ), no es válida la aproximación de primer orden con una relación de tipo óhmica con resistencia  $R_t$ . En la literatura [135], la rama no faradaica se considera constituida por un CPE, ya que para el caso de polarizaciones de pequeña amplitud siempre vale la aproximación lineal (i.e. experimentos de EIE y de resistencia de polarización lineal). Las polarizaciones aplicadas aquí exceden el límite de aproximación lineal, sin embargo se considera que esta rama está constituida por un CPE, independientemente del valor de la polarización.

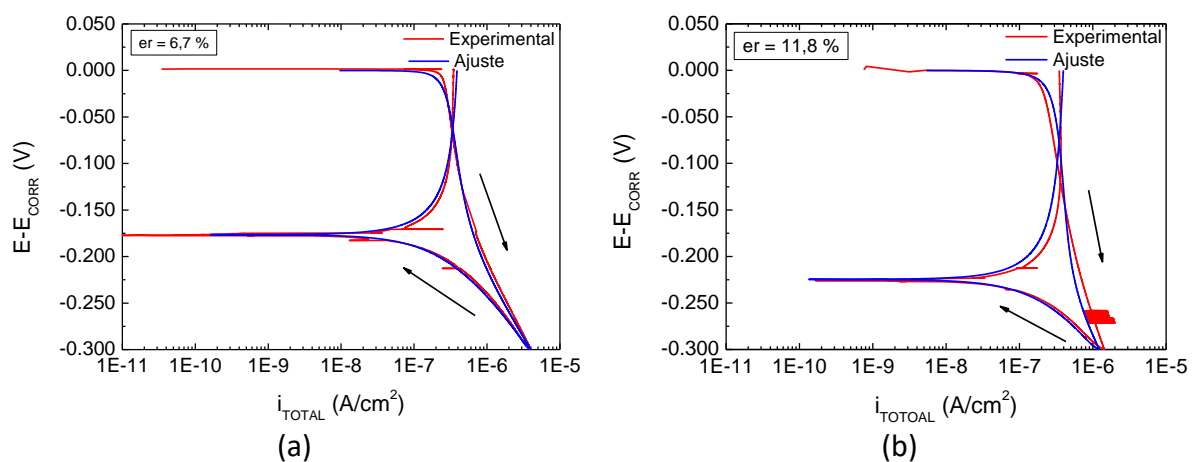
Se empleó el método numérico iterativo de diferencias finitas desarrollado en el Apéndice C (sección 6.3), calculándose el potencial  $V_F$ , análogo al potencial faradaico, y las densidades de corriente faradaica  $I_F$  (función de  $V_F$ ) y no-faradaica  $I_{NF}(V_F)$ . Estas variables son resultantes de la aplicación de un potencial total triangular discretizado, de acuerdo a la técnica de PCC empleada, a una determinada velocidad de barrido. En cada iteración estas variables se calcularon en instantes de tiempos discretos  $t_i$ , equiespaciados en  $\Delta t$ . A partir de estas densidades de corriente, se evaluó la densidad de corriente total ( $i_T = i_F + i_{NF}$ ). En cada iteración primero se calculó el valor de  $\Delta V_F$  en el instante  $t_i$  y a partir de este se calcula  $V_F$  (igual al potencial no faradaico) en el instante  $t_i + \Delta t$  (i.e.,  $V_F(t_i + \Delta t) = V_F(t_i) + \Delta V_F(t_i)$ ). La  $i_F$  del instante  $t_i$  se evaluó mediante la ecuación de Butler-Volmer, mientras que la  $i_{NF}$  se evaluó a partir de la función característica del CPE y su convolución numérica con  $V_F$  (Apéndice C, sección 6.3) ambas al potencial  $V_F(t_i)$ .

Se comparó la salida de la simulación con la correspondiente curva de PCC experimental y se calculó la desviación general como una suma de las desviaciones cuadradas relativas al valor experimental promediadas por el número total de puntos experimentales. Luego, los parámetros de entrada se ajustaron iterativamente para minimizar esta suma. El resultado fue el conjunto de parámetros de ajuste óptimos  $i_{\text{corr}}$ ,  $\beta_c$ ,  $\beta_a$ ,  $Y_0$  y  $\alpha$  y  $R_e$ .

En las figuras 4.62 a 4.66 se muestran, para la barra F1a, las curvas experimentales de PCC junto con los ajustes óptimos del modelo, a las diferentes velocidades de barrido y ambas edades de la probeta. Análogamente, en las figuras 4.67 a 4.71 se muestran las curvas experimentales para F2a junto con los ajustes óptimos (ambas edades). Los parámetros ajustados se muestran en las tablas 4.5 y 4.6 para F1a, y en las tablas 4.7 y 4.8 para F2a. En estas tablas no se incluye la resistencia del electrolito, pues se realizó el ajuste correctamente con la resistencia medida por EIE, presentada en las tablas 4.3 y 4.4 para las barras F1a y F2a respectivamente.

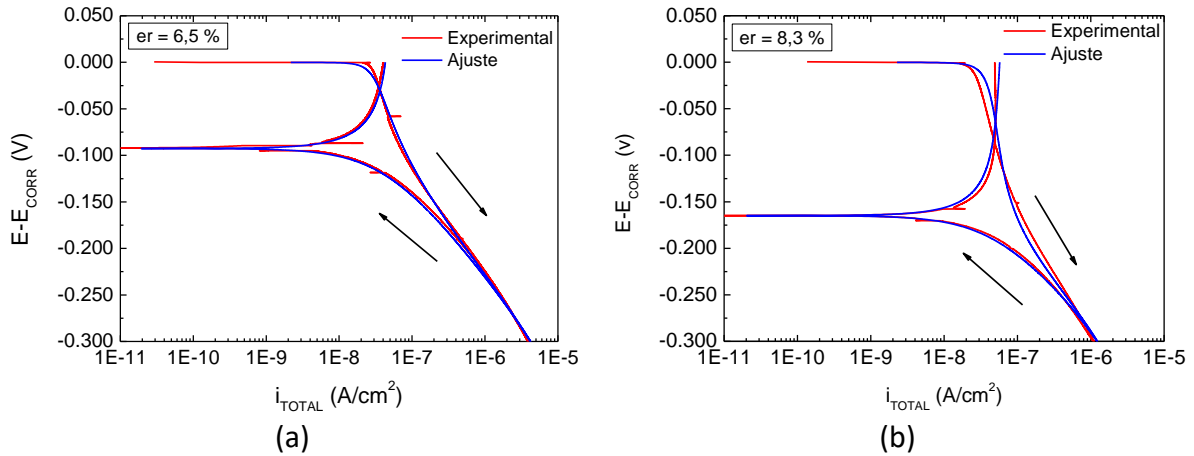
Los ajustes demostraron concordancia entre las curvas experimentales y el modelo. Este hecho es relevante ya que avala las suposiciones que se hicieron en el modelo, prediciendo dentro del error experimental los mismos parámetros para las diferentes velocidades de barrido.

En particular, el CPE es un elemento LTI (Apéndice B, sección 6.2.4) que representa el comportamiento de la doble capa cuando se aplican polarizaciones pequeñas, como es el caso de la técnica de EIE. Los resultados obtenidos demuestran que con polarizaciones mayores, el comportamiento de la separación de cargas en la doble capa sigue siendo el de un CPE, permaneciendo además sus parámetros  $Y_0$  y  $\alpha$  inalterables. De acuerdo a la teoría de los procesos irreversibles [137], diferentes procesos fisicoquímicos traen aparejados procesos de relajación internos. Estos pueden involucrar reacciones químicas, procesos inducidos por campos eléctricos (i.e., movimientos de cargas, rotación de dipolos eléctricos) o también estar relacionados con una infinidad continua de parámetros internos que son independientes de la amplitud de la señal externa. Este concepto aplicado a la doble capa implica que los fenómenos de relajación internos son los mismos independientemente de la amplitud de la polarización aplicada y son los responsables de que la doble capa se comporte como un condensador no ideal. Esta es otra concepción respecto al comportamiento no ideal de la doble capa propuesto en la literatura, que propone que se debe a un efecto ocasionado por la rugosidad superficial [138].

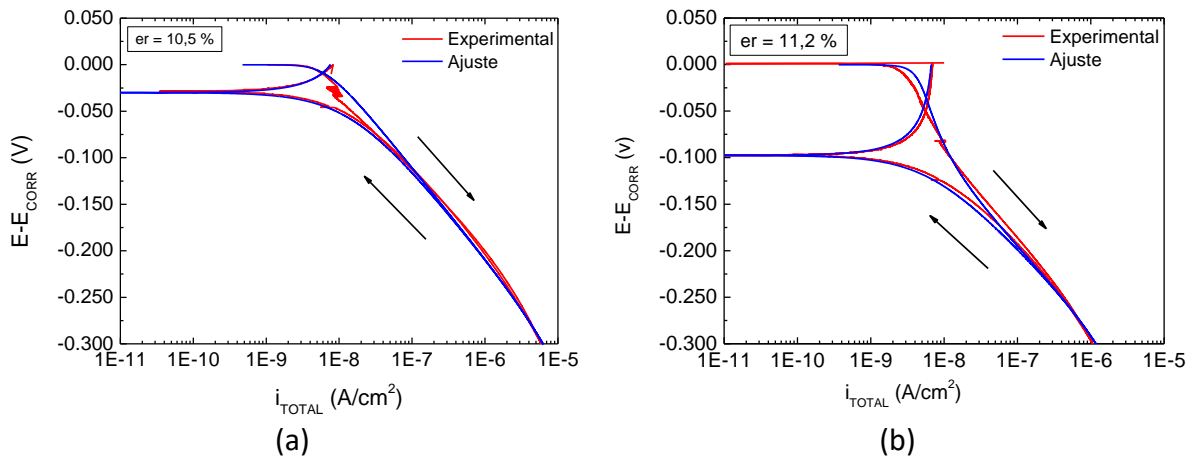


**Figura 4.62.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F1a. (a) 38 días. (b) 572 días.

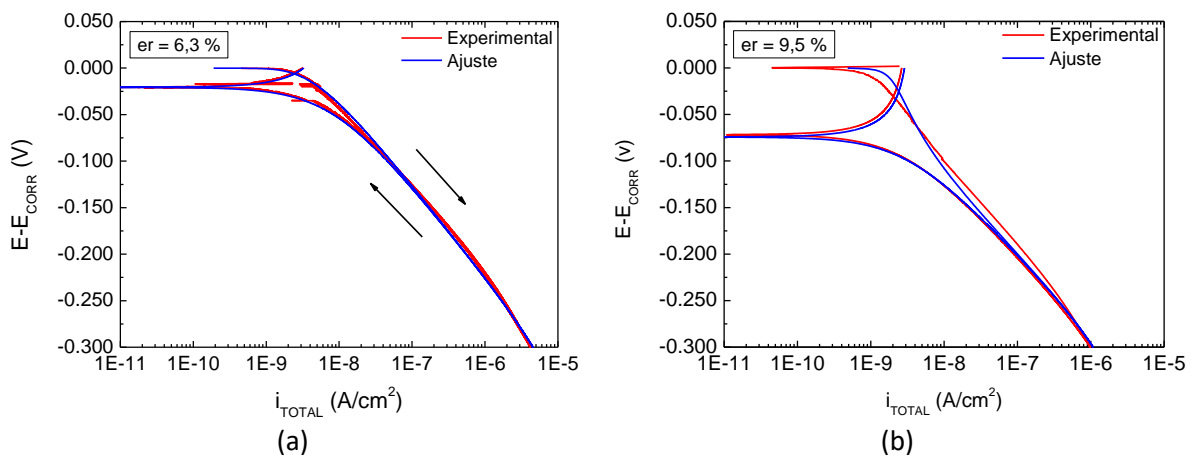
## Resultados y Discusión



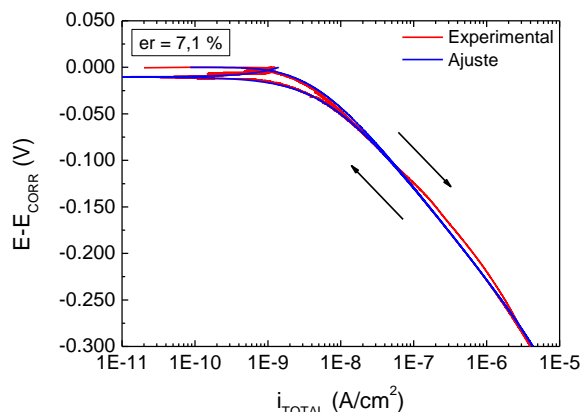
**Figura 4.63.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F1a. (a) 38 días. (b) 572 días.



**Figura 4.64.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F1a. (a) 38 días. (b) 572 días.



**Figura 4.65.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 0,005 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F1a. (a) 38 días. (b) 572 días.



**Figura 4.66.** Ajuste del modelo a la curva experimental de polarización cíclica catódica con  $s = 0,002 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F1a, a los 38 días.

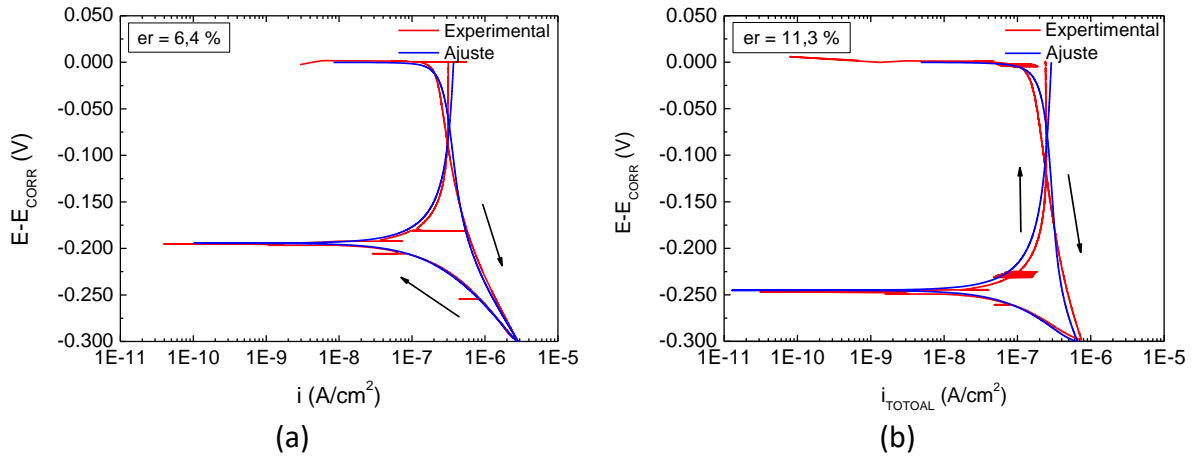
**Tabla 4.5.** Parámetros ajustados a las curvas de PCC mediante modelo, a diferentes velocidades de barrido, para la barra F1a a los 38 días de edad.

$s \text{ [mV}\cdot\text{s}^{-1}]$	$E_{corr} \text{ [V}_{MOM}]$	$\alpha$	$Y_0 \text{ [F}\cdot\text{s}^{\alpha-1}\cdot\text{cm}^{-2}]$	$\beta_a \text{ [V}\cdot\text{dec}^{-1}]$	$\beta_c \text{ [V}\cdot\text{dec}^{-1}]$	$i_{corr} \text{ [}\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}]$
1	-0,110	0,82	$1,8\cdot 10^{-4}$	10	0,099	$4,3\cdot 10^{-3}$
0,1	-0,111	0,84	$1,6\cdot 10^{-4}$	10	0,098	$4,8\cdot 10^{-3}$
0,01	-0,103	0,86	$1,4\cdot 10^{-4}$	10	0,096	$7,0\cdot 10^{-3}$
0,005	-0,108	0,84	$1,5\cdot 10^{-4}$	10	0,097	$5,0\cdot 10^{-3}$
0,002	-0,111	0,84	$1,4\cdot 10^{-4}$	10	0,098	$5,0\cdot 10^{-3}$

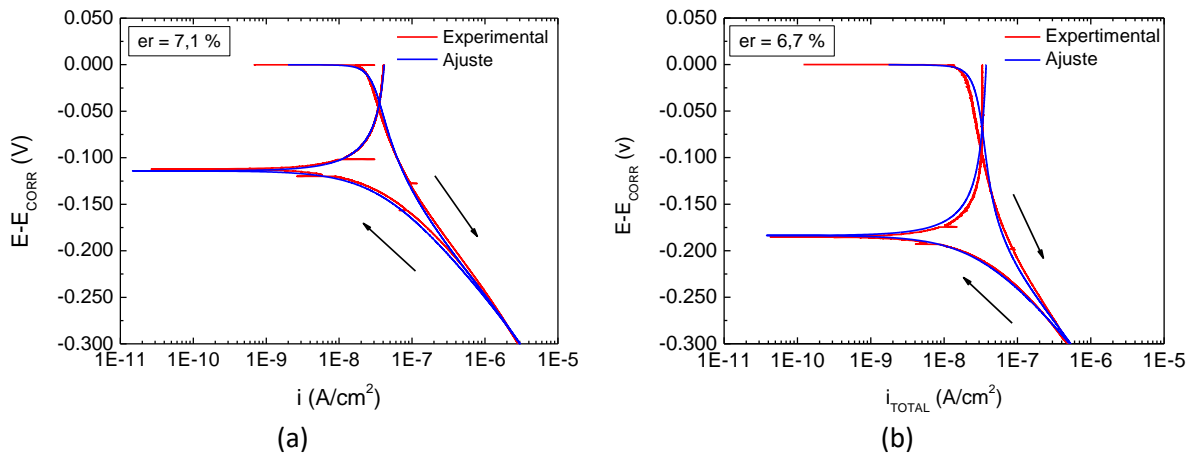
**Tabla 4.6.** Parámetros ajustados a las curvas de PCC mediante modelo, a diferentes velocidades de barrido, para la barra F1a y a los 572 días de edad.

$s \text{ [mV}\cdot\text{s}^{-1}]$	$E_{corr} \text{ [V}_{MOM}]$	$\alpha$	$Y_0 \text{ [F}\cdot\text{s}^{\alpha-1}\cdot\text{cm}^{-2}]$	$\beta_a \text{ [V}\cdot\text{dec}^{-1}]$	$\beta_c \text{ [V}\cdot\text{dec}^{-1}]$	$i_{corr} \text{ [}\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}]$
1	-0,101	0,82	$1,8\cdot 10^{-4}$	10	0,082	$3,4\cdot 10^{-4}$
0,1	-0,101	0,81	$1,6\cdot 10^{-4}$	10	0,079	$3,3\cdot 10^{-4}$
0,01	-0,107	0,83	$1,5\cdot 10^{-4}$	10	0,081	$3,8\cdot 10^{-4}$
0,005	-0,106	0,83	$1,5\cdot 10^{-4}$	10	0,081	$3,5\cdot 10^{-4}$

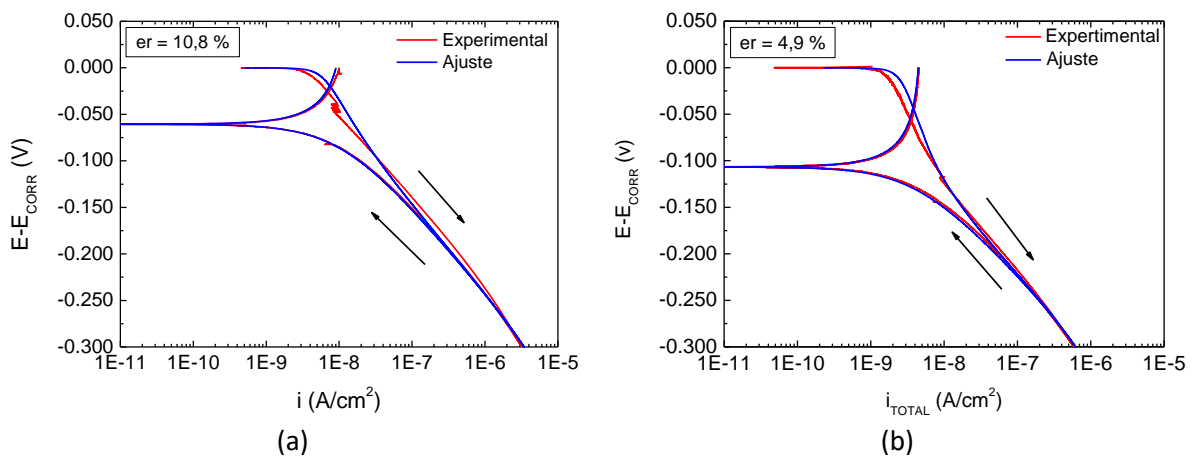
## Resultados y Discusión



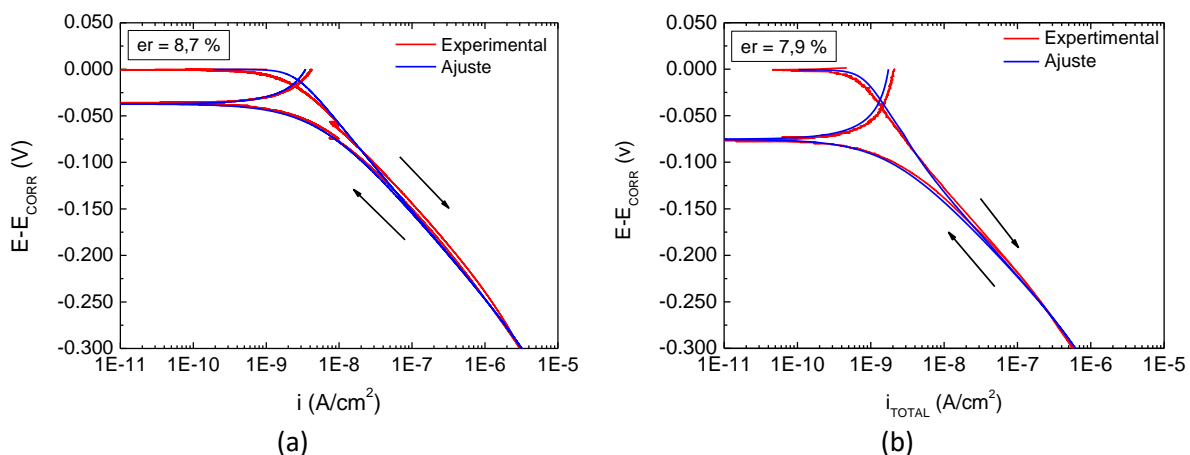
**Figura 4.67.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F2a. (a) 38 días. (b) 572 días.



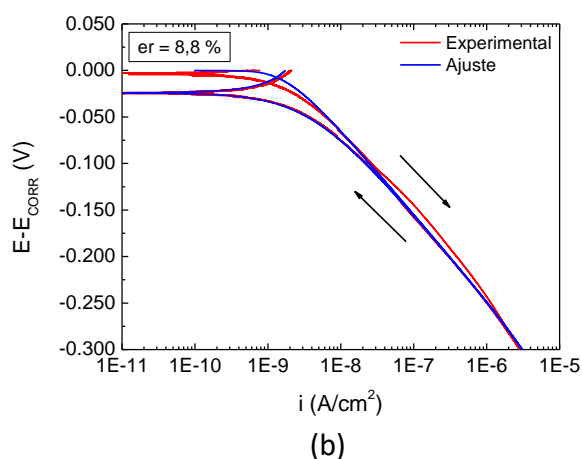
**Figura 4.68.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F2a. (a) 38 días. (b) 572 días.



**Figura 4.69.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con  $s = 0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F2a. (a) 38 días. (b) 572 días.



**Figura 4.70.** Ajuste del modelo a las curvas experimentales de polarización cíclica catódica con barrido  $s = 0,005 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F2a. (a) 38 días. (b) 572 días.



**Figura 4.71.** Ajuste del modelo a la curva experimental de polarización cíclica catódica con  $s = 0,002 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  para F2a, a los 38 días.

**Tabla 4.7.** Parámetros ajustados a las curvas de PCC mediante modelo, a diferentes velocidades de barrido, para la barra F2a y a los 38 días de edad.

$s \text{ [mV}\cdot\text{s}^{-1}]$	$E_{corr} \text{ [V}_{MOM}]$	$\alpha$	$Y_0 \text{ [F}\cdot\text{s}^{\alpha-1}\cdot\text{cm}^{-2}]$	$\beta_a \text{ [V}\cdot\text{dec}^{-1}]$	$\beta_c \text{ [V}\cdot\text{dec}^{-1}]$	$i_{corr} \text{ [}\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}]$
1	-0,133	0,81	$1,6\cdot 10^{-4}$	10	0,092	$1,7\cdot 10^{-3}$
0,1	-0,136	0,83	$1,4\cdot 10^{-4}$	10	0,092	$2,1\cdot 10^{-3}$
0,01	-0,125	0,84	$1,3\cdot 10^{-4}$	10	0,091	$2,3\cdot 10^{-3}$
0,005	-0,127	0,83	$1,4\cdot 10^{-4}$	10	0,091	$2,1\cdot 10^{-3}$
0,002	-0,134	0,83	$1,5\cdot 10^{-4}$	10	0,091	$2,1\cdot 10^{-3}$

**Tabla 4.8.** Parámetros ajustados a las curvas de PCC mediante modelo, a diferentes velocidades de barrido, para la barra F2a y a los 572 días de edad.

$s$ [ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$E_{corr}$ [ $\text{V}_{\text{MOM}}$ ]	$\alpha$	$Y_0$ [ $\text{F}\cdot\text{s}^{\alpha-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]	$\beta_a$ [ $\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$ ]	$\beta_c$ [ $\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$ ]	$i_{corr}$ [ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
1	-0,103	0,82	$1,4\cdot 10^{-4}$	10	0,085	$1,5\cdot 10^{-4}$
0,1	-0,107	0,83	$1,3\cdot 10^{-4}$	10	0,083	$1,6\cdot 10^{-4}$
0,01	-0,125	0,85	$1,3\cdot 10^{-4}$	10	0,082	$1,9\cdot 10^{-4}$
0,005	-0,127	0,85	$1,2\cdot 10^{-4}$	10	0,083	$2,0\cdot 10^{-4}$

Los valores de  $E_{corr}$  registrados previamente a cada ensayo de PCC siempre mostraron un comportamiento estable, sus valores se muestran en las tablas 4.5 y 4.6 para la barra F1a, y las tablas 4.7 y 4.8 para la barra F2a. Al final de cada ensayo de PCC cada probeta se dejó reposar entre uno y cinco días hasta realizar la siguiente medición de modo que se estabilice  $E_{corr}$ , si bien al cabo de 24 horas se estabilizaba en un valor cercano al anterior al ensayo. A la edad de 572 días, se puede ver que hubo una variación de alrededor de 20 mV entre las mediciones a velocidades de barrido de 1 y 0,1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  respecto de las realizadas a 0,01 y 0,005  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Sin embargo, a pesar de esta, no se introdujeron cambios significativos en los parámetros ajustados, a excepción de una variación máxima de un 25% en  $i_{corr}$ .

## 4.2.4 Comparación entre técnicas

De acuerdo a los resultados por los tres métodos, en ambas edades los valores de  $i_{corr}$  son tan bajos que la demanda de oxígeno en la superficie es mínima si se la compara con la medida cuando el control es por difusión para este tipo de sistemas, la que está por encima de tres órdenes de magnitud (i.e.,  $> 1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) [99,101,139]. Esta observación se condice con la hipótesis establecida de control por transferencia de carga.

Por otro lado, los resultados mostraron que los valores de  $i_{corr}$  extrapolados por Tafel, son algo menores pero aún del mismo orden de los obtenidos de EIE. Si la comparación se realiza con los valores de la densidad de corriente de corrosión medidos por EIE y usando los valores de  $\beta_c$  medidos por extrapolación de la recta de Tafel catódica, los valores entre estas técnicas se aproximan mejor.

La técnica de extrapolación de Tafel y los ajustes a las curvas de PCC mostraron resultados similares en  $i_{corr}$  y  $\beta_c$  consistentes, lo que se verificó para ambas barras y edades de las probetas.

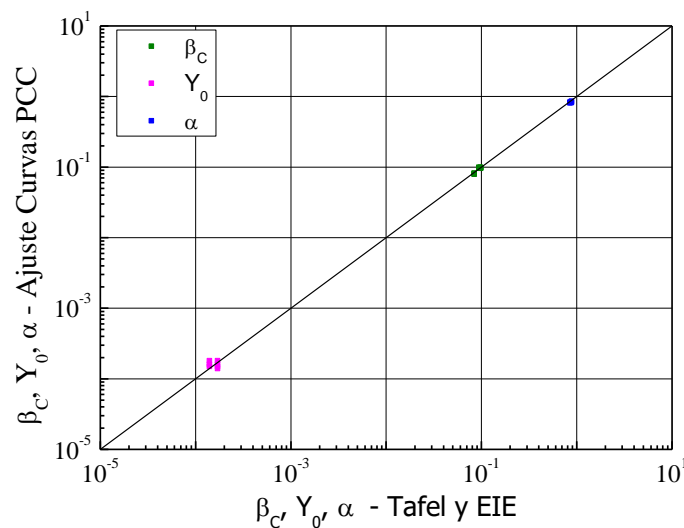
La técnica de EIE y los ajustes a las curvas de PCC mostraron consistencia en cuanto a los parámetros  $Y_0$  y  $\alpha$ . La comparación entre los valores de  $i_{corr}$  calculados por EIE y los calculados por ajuste a las curvas de PCC es la misma que la realizada entre EIE y extrapolación de Tafel, pues los valores de  $i_{corr}$  y  $\beta_c$  calculados por ajuste a las curvas de PCC y extrapolados por Tafel coinciden.

En las figuras 4.72 y 4.73, se comparan los parámetros  $\beta_c$ ,  $Y_0$  y  $\alpha$  calculados mediante ajuste del modelo de las curvas de PCC (en ordenadas) con los calculados mediante extrapolación de la recta de Tafel y EIE (en abscisas), para F1a y F2a respectivamente. Cada gráfico incluye los parámetros calculados en

ambas edades de la probeta correspondiente. Puede observarse, que la recta  $y = x$  ajusta bien los datos experimentales por lo que se evidencia gráficamente el buen acuerdo entre las técnicas. Estos resultados le dan un marco de validez al método propuesto consistente en el ajuste de las curvas de PCC.

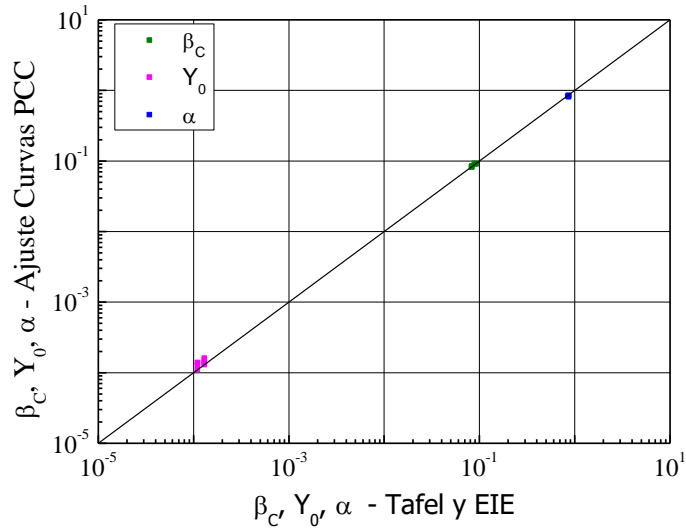
En la figura 4.74 se representa los resultados de  $i_{corr}$ , obtenidos mediante ajuste a las curvas de PCC (con las diferentes velocidades de barrido) vs. las medidas por extrapolación de la recta de Tafel y EIE, para la barra F1a a los 38 días (a) y a los 572 días (b). En esta figura, la línea llena corresponde a la recta  $y = x$ , mientras que las líneas discontinuas indican las rectas  $y = 2.x$  e  $y = 0,5.x$ . Puede observarse que la mayoría de los resultados cayeron dentro del rango de las dos últimas rectas, que está en el orden de la incertidumbre típica que prevalece en las evaluaciones de la velocidad de corrosión electroquímica del acero en el hormigón [95]. La figura 4.75 muestra lo mismo que la 4.74, pero para F2a, en la que se pueden hacer las mismas observaciones que para F1a.

Finalmente se comparan entre los ajustes del modelo a las curvas experimentales de PCC a las diferentes velocidades de barrido, a partir de los parámetros óptimos presentados en las tablas 4.5 a 4.8. Respecto a los parámetros  $Y_0$ ,  $\alpha$  y  $\beta_c$ , para cada barra a una misma edad, los valores de un mismo parámetro a las diferentes velocidades de barrido tienen diferencias relativas que son, en general, menores al 20 %. Para  $i_{corr}$ , las diferencias relativas fueron, en general, menores al 35 %, incerteza menor típica del 50% para la medición de este parámetro. Esta comparación demuestra que tanto el modelo como sus los parámetros son independientes de la velocidad de barrido.

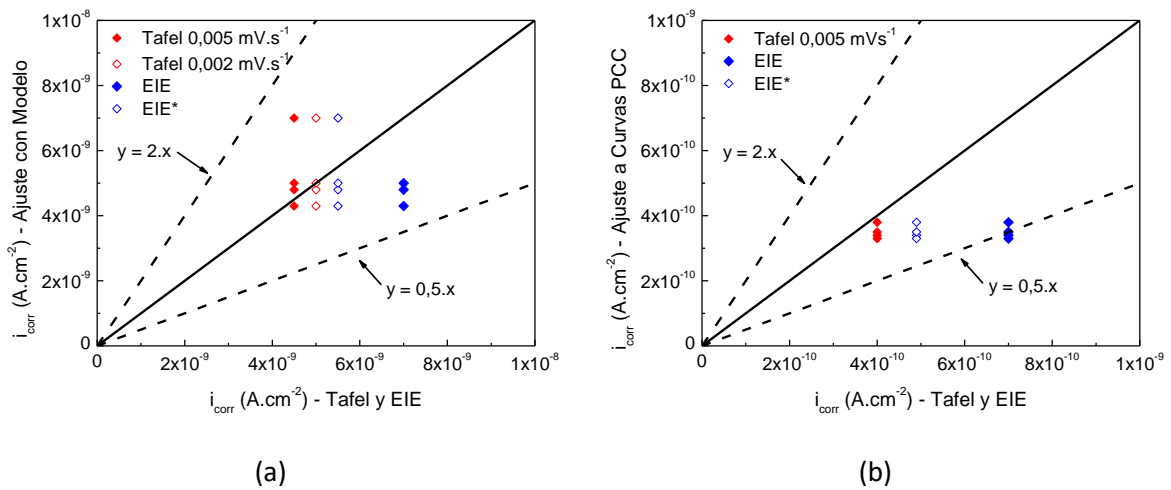


**Figura 4.72.** Barra F1a. Comparación entre los parámetros  $\beta_c$ ,  $Y_0$  y  $\alpha$ , a los 38 días y a los 572 días. En ordenadas, los obtenidos por ajuste del modelo a las curvas PCC; y en abscisas, los obtenidos por extrapolación de la recta de Tafel ( $\beta_c$ ) catódica y EIE ( $Y_0$  y  $\alpha$ ).

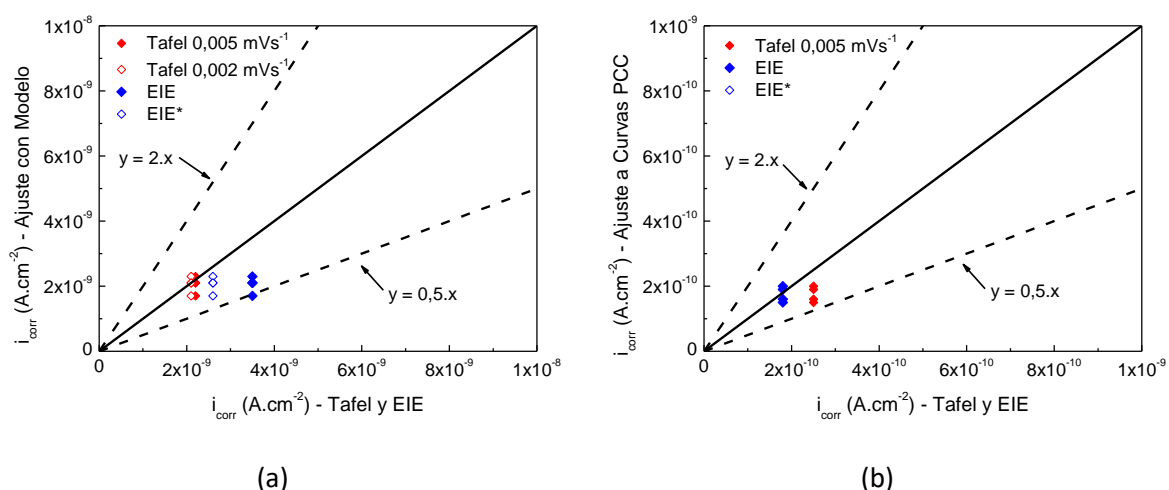
Resultados y Discusión



**Figura 4.73.** Barra F2a. Comparación entre los parámetros  $\beta_c$ ,  $Y_0$  y  $\alpha$ , a los 38 días y a los 572 días. En ordenadas, los obtenidos por ajuste del modelo a las curvas PCC; y en abscisas, los obtenidos por extrapolación de la recta de Tafel ( $\beta_c$ ) catódica y EIE ( $Y_0$  y  $\alpha$ ).



**Figura 4.74.** Comparación entre las  $i_{corr}$  obtenidos por ajuste del modelo a las curvas PCC vs. los obtenidos por extrapolación de la recta de Tafel catódica y EIE, para la barra F1a. (a) A los 38 días. (b) A los 572 días.



**Figura 4.75.** Comparación entre las  $i_{corr}$  obtenidos por ajuste del modelo a las curvas PCC vs. los obtenidos por extrapolación de la recta de Tafel catódica y EIE, para la barra F2a. (a) A los 38 días. (b) A los 572 días.

La técnica de EIE proporciona datos del sistema acero/matriz-cementícea en el dominio de las frecuencias en un amplio espectro, pero las polarizaciones aplicadas son bajas, lo que no prueba la hipótesis de invariancia en el tiempo a polarizaciones mayores. Los barridos lentos de PCC ponen a prueba la invariancia del sistema a polarizaciones mayores. Sin embargo, la variación temporal de las propiedades intrínsecas podría volverse importante a velocidades de barrido altas, si existen efectos capacitivos o inductivos con sus propias constantes de tiempo debido a procesos de relajación interna. Por esta razón, la concordancia entre los ajustes del modelo a las curvas experimentales de PCC con barridos lentos y los resultados obtenidos a partir de EIE y extrapolación de la recta de Tafel catódica no es suficiente para dar un marco de validez a la primera técnica empleada con barridos rápidos. Se requiere además que haya concordancia entre los ajustes del modelo a las curvas de PCC a las diferentes velocidades de barrido, lo que fue demostrado que se verifica. Se destaca que, la confirmación de la independancia con la velocidad de barrido del valor de los parámetros calculados por ajuste del modelo a las curvas experimentales de PCC, no es entendida como una comparación de una técnica consigo misma, lo que sería redundante.

Finalmente, se distingue que se obtuvieron valores de  $i_{corr}$  similares independientemente de las técnicas aplicadas, pero los tiempos involucrados con cada técnica son totalmente diferentes. De hecho, el modelo permite emplear velocidades de barrido altas, lo que implica menores tiempos de ensayo. En la tabla 4.9 se muestran los tiempos de duración de ensayo mediante las diferentes técnicas, incluyendo solo el de la velocidad más rápida respecto del ajuste del modelo a las curvas de PCC. Puede observarse que la técnica de PCC con  $s = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ , con el posterior ajuste del modelo, tiene una duración de 10 minutos para obtener un resultado similar al de las técnicas de EIE y extrapolación de la recta de Tafel cuyas duraciones son mayores a las 24 horas (un día). Esta ventaja tiene una consecuencia práctica importante, pues la técnica de PCC con barrido rápido y ajuste del modelo permitiría medir valores de velocidad de corrosión muy bajos en tiempos razonables, lo que la hace aplicable al monitoreo de estructuras en servicio. En efecto, se ha implementado esta técnica en barras refuerzos comerciales, embebidas en probetas de hormigón expuestas al medioambiente exterior, lo que simula una medición de una estructura en servicio. Los resultados se presentarán en la siguiente

## Resultados y Discusión

sección, junto a una comparación con la técnica de pulso galvanostático empleada a través de diferentes métodos de monitoreo.

**Tabla 4.9.** Comparación entre tiempos de duración de diferentes técnica electroquímicas para medir  $i_{corr}$ .

Técnica	Tiempo de ensayo
PCC, $s = 0,005 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , Tafel	33 horas
PCC, $s = 0,002 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , Tafel	83 horas
EIE, freq. $10^4 - 10^{-4} \text{ Hz}$	25 horas
PCC, $s = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , con ajuste del modelo	10 minutos

## 4.3 Mediciones en campo. Formulaciones candidatas para repositorios de RRNB

En la presente sección se estudió el comportamiento a la corrosión de refuerzos en formulaciones de hormigón candidatas a emplearse en la construcción de un repositorio de residuos radioactivos de nivel bajo (RRNB). Se presentan los resultados del monitoreo durante aproximadamente 10 años, por medio de: (a) sensores de corrosión embebidos, (b) midiendo directamente sobre refuerzos reales mediante el instrumento comercial Gecor 6 y (c) mediante electrodos embebidos.

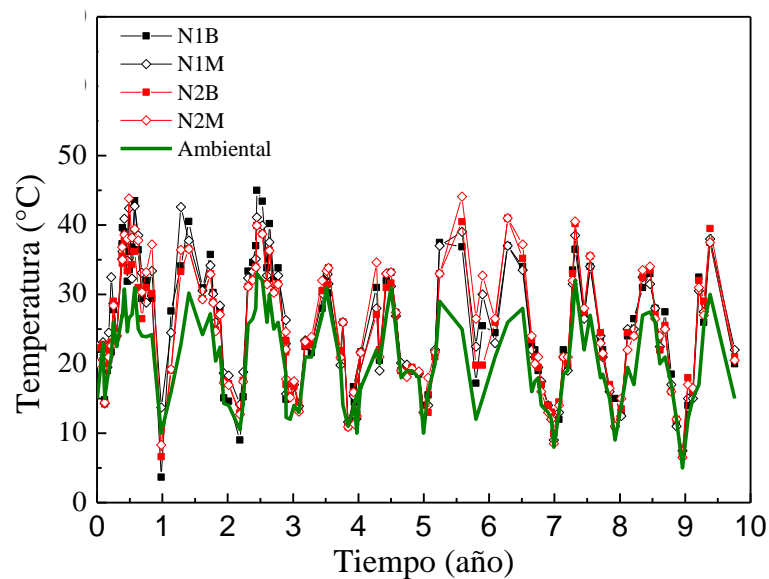
### 4.3.1 Sensores de corrosión

En la presente sección se presentan los resultados del monitoreo por medio de sensores embebidos. Los parámetros monitoreados fueron: la temperatura interna de las probetas; la resistividad eléctrica ( $\rho$ ); la disponibilidad de oxígeno ( $F_{O_2}$ ), medida como la corriente límite de difusión de oxígeno; la velocidad de corrosión ( $v$ ), expresada como velocidad de penetración (o reducción del radio del refuerzo) y el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).

#### 4.3.1.1 Probetas con cemento pórtland normal

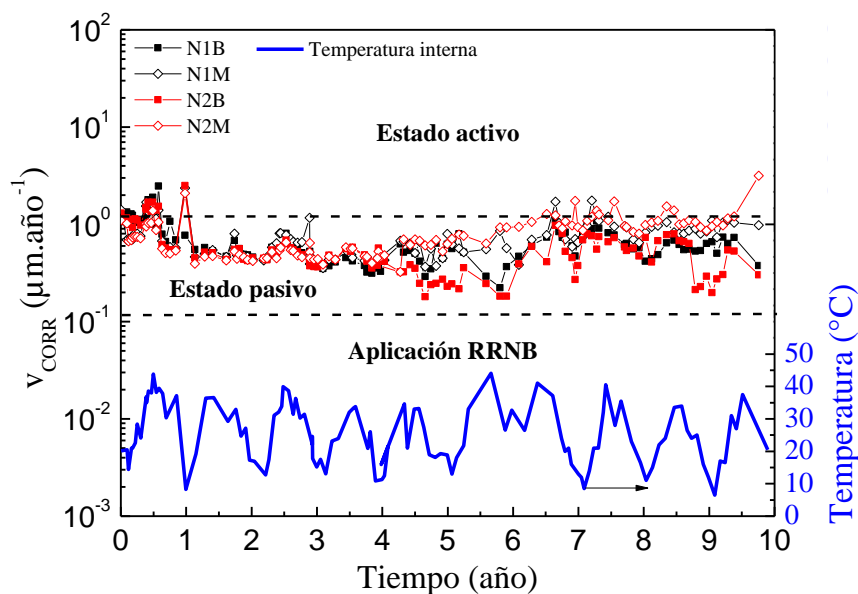
La figura 4.76 muestra los valores de temperatura medidos en las probetas CPN1 y CPN2, las que se presentan junto con la temperatura ambiente registrada en cada fecha y banda horaria de medición. Se puede observar que, en general, la temperatura sigue las oscilaciones que presenta la temperatura ambiente, siendo mayores los valores en la estación de verano y menores en la de invierno, consistentemente con lo reportado en trabajos con hormigones expuestos al medio ambiente instrumentados con sensores embebidos [7,10]. Al mismo tiempo, la temperatura en el interior del material es mayor que en el exterior, registrándose las mayores diferencias de 15,5°C. Las mayores diferencias de temperatura se registraron en días soleados debido a que el material expuesto a la radiación solar acumula energía térmica, elevando su temperatura con respecto a la temperatura del aire, a diferencia de los días nublados cuando las temperaturas del material y del ambiente son similares.

No se aprecian diferencias en los ciclos térmicos entre ambas probetas, las que están dispuestas de manera perpendicular entre sí.



**Figura 4.76.** Evolución de la temperatura interna, monitoreada mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland normal, incluyendo la temperatura ambiente.

En las figuras 4.77 es posible analizar la velocidad de corrosión ( $v_{corr}$ ) en CPN1 y CPN2, en unidades de  $[\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}]$ , y su comparación con la temperatura interior, tomada como el promedio de la temperatura medida por ambos sensores de la probetas CPN1, ya que las temperaturas son similares a los de la probeta CPN2. Las mediciones se realizaron mediante la técnica de pulso galvanostático aplicado durante 60 segundos, con corrientes tales que se alcancen polarizaciones menores a los 0,030 V (sección 3.3.7). Se incluye en estos gráficos dos líneas horizontales punteadas, una de ellas corresponde al valor de  $1,16 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ , que es el umbral correspondiente a una  $i_{corr} = 0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , valor que define el límite entre valores pasivos ( $< 0,1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) y transición a valores activos, según Andrade et. al. [95]; y la otra línea indica el valor umbral, dentro del intervalo de pasividad, por debajo del cual un hormigón armado es apto para su aplicación en repositorios de residuos radioactivos de nivel bajo (RRNB), garantizando una durabilidad mayor a los 300 años desde el punto de vista de la corrosión del refuerzo [104].



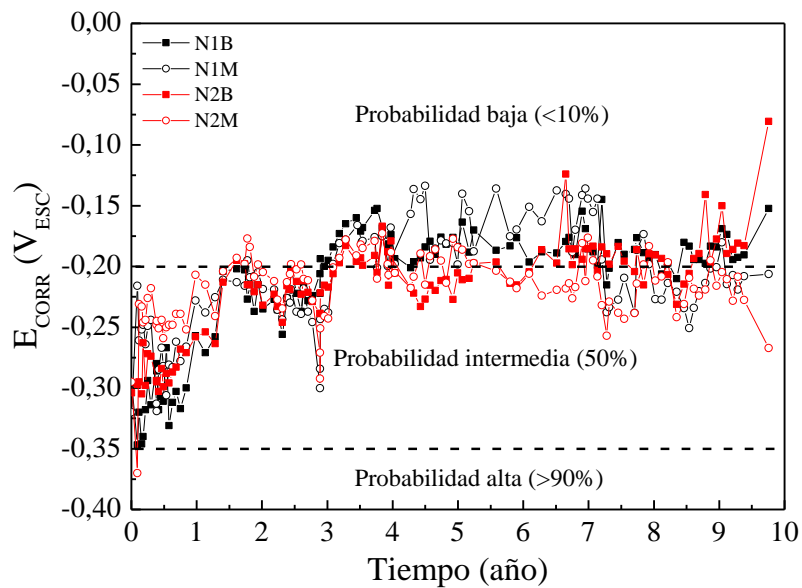
**Figura 4.77.** Evolución de la velocidad de corrosión conjuntamente con la temperatura interna, monitoreadas mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland normal.

En ambas probetas se puede apreciar el impacto de la temperatura en la velocidad de corrosión, de manera que, a mayor temperatura, mayor velocidad de corrosión consistentemente con lo observado por [7,10], destacando que esta observación es de carácter general ya que existe dispersión y no pueden correlacionarse estos parámetros de manera precisa. En los primeros 500 días, en ambas probetas, se midieron velocidades de corrosión ligeramente superiores al umbral y luego de este periodo decrecieron. Para los sensores sujetos a las mallas (ambas probetas), entre 1 y 4 años la evolución observada fue favorable, de manera los valores de  $v_{corr}$  se mantuvieron por debajo de ese límite y con tendencia a la baja. A partir de los cuatro años se observan que sus valores se incrementaron levemente hasta los 6,5 años, manteniéndose siempre por debajo del valor umbral mencionado. Desde los 6,5 años en adelante, sus valores oscilaron (según la temperatura) y se mantuvieron generalmente en valores pasivos y con baja frecuencia se registraron valores levemente superiores al umbral. A su vez, para los sensores sujetos a las barras (ambas probetas), entre 1 y 6 años la evolución observada fue decreciente y sus valores se mantuvieron por debajo del umbral y similares a los registrados por los sensores sujetos a las mallas. A partir de allí,  $v_{corr}$  se incrementó levemente hasta los 6,5 años, manteniéndose siempre en valores pasivos e inferiores a los registrados en los sensores sujetos a las mallas. A partir de los 6,5 años sus valores se mantuvieron oscilando (influenciado por la temperatura) en el intervalo pasivo e inferiores a los registrados por los sensores sujetos a las mallas.

La evolución del potencial de corrosión  $E_{corr}$  se puede observar en las figuras 4.78 para las probetas CPN1 y CPN2, expresada en unidades de voltios respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado ( $V_{ESC}$ ). Al principio, se distingue que los valores pertenecen al rango de probabilidad de corrosión intermedia (50 %), según la norma ASTM 876-09 [72], y ascienden hacia el de probabilidad de corrosión baja (< 10 %) hasta los 3,5 años aproximadamente, cuando se registraron en ambas probetas valores en esta última zona. A partir de allí, sus valores oscilan alrededor del valor límite (probabilidad intermedia/baja) de  $-0,200 V_{ESC}$ , de diferente manera según cada sensor. Mediante el sensor N1B se registran, generalmente, valores por encima de los  $-0,200 V_{ESC}$ ; mientras que mediante el N1M se registran valores mayores a los  $-0,200 V_{ESC}$  hasta aproximadamente los 7 años, cuando descienden y

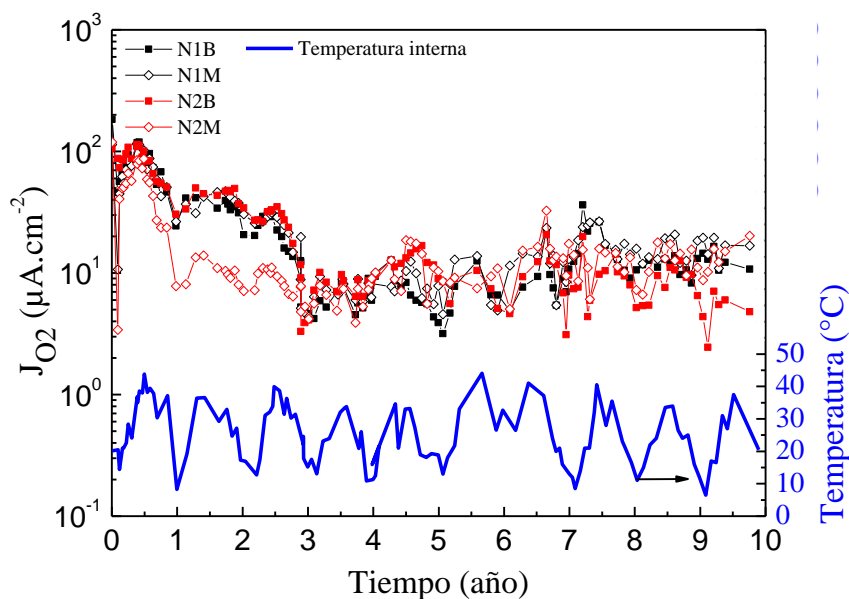
## Resultados y Discusión

se mantienen, en general, levemente por debajo de este valor. Mediante el sensor N2B se registran valores que oscilan en torno a los  $-0,200 V_{ESC}$ ; mientras que mediante el N2M se registran generalmente valores entre  $-0,250$  y  $-0,200 V_{ESC}$ .



**Figura 4.78.** Evolución del potencial de corrosión, monitoreado mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland normal. Los valores se expresan respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado ( $V_{ESC}$ ).

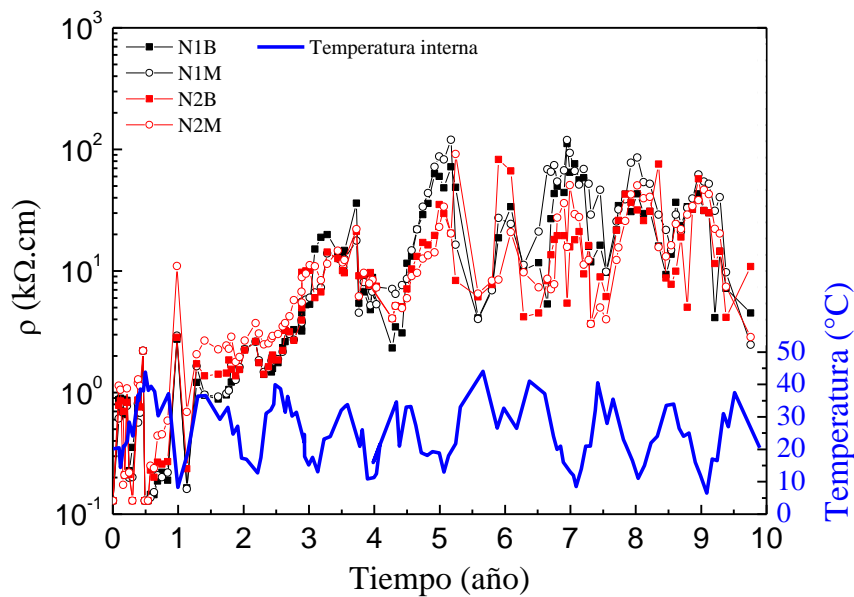
En la figura 4.79 se representa la evolución temporal de la disponibilidad de oxígeno junto con la temperatura interna para las probetas CPN1 y CPN2, expresada en  $\mu A \cdot cm^{-2}$ . Se puede observar que el flujo de oxígeno tuvo un comportamiento similar a la velocidad de corrosión en relación con la temperatura, siendo mayor cuanto mayor es la temperatura. Alrededor de los 500 días se alcanzó un valor máximo de  $100 \mu A \cdot cm^{-2}$  para ambos tipos de hormigón.



**Figura 4.79.** Evolución de la disponibilidad de oxígeno conjuntamente con la temperatura interna, monitoreadas mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland normal.

Cabe mencionar que el oxígeno es el principal agente oxidante del refuerzo en contacto con el líquido de poro alcalino del hormigón; por lo tanto, el hecho de que la temperatura aumente la disponibilidad de oxígeno también puede tener influencia en el comportamiento observado de  $v_{corr}$ . Para ambas probetas los valores decrecen progresivamente hasta los 3 años, y a partir de allí oscilan (según la temperatura) en alrededor de los  $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , tomando valores mínimos cercanos a los  $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; estos valores son consistentes a los reportados por [7,10].

En el gráfico de la figura 4.80 corresponde al monitoreo de la resistividad eléctrica ( $\rho$ ) para las probetas CPN1 y CPN2, expresada en  $[\text{k}\Omega\cdot\text{cm}]$ , la que se traza conjuntamente la temperatura interna. En ambas probetas el parámetro aumenta con la evolución del tiempo, comportamiento asociado a los procesos de hidratación de la pasta de cemento, los que producen mayor contenido de material sólido a expensas del consumo y reducción del contenido de agua libre en el poro. También, se observa que la temperatura tiene un impacto inverso en la  $\rho$  tal como ocurre en [7,10]. A partir de los 5 años, los valores medidos alcanzaron máximos de  $100 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  y mínimos por debajo de  $10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$  y se corresponden con los reportados por [7,10] en cuanto al orden de magnitud, sin embargo, tienen mayor amplitud tal que los máximos superan a los reportados en la literatura y los mínimos son inferiores.

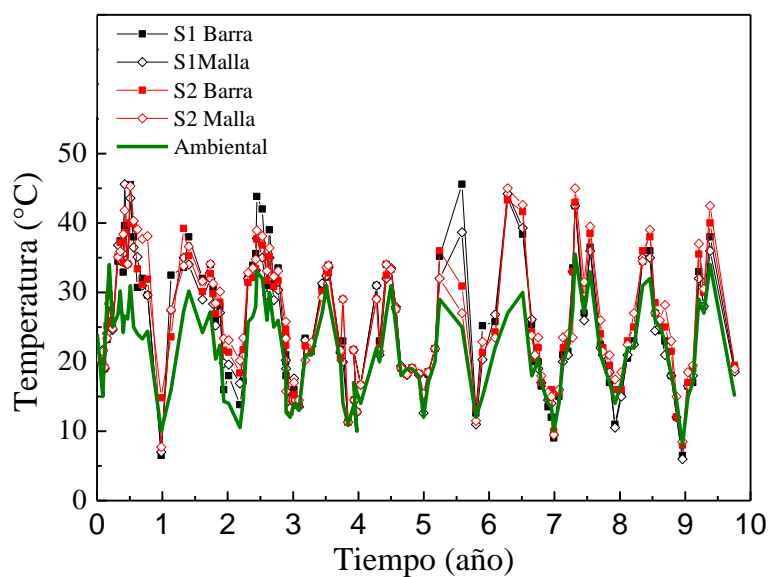


**Figura 4.80.** Evolución de la resistividad eléctrica conjuntamente con la temperatura interna, monitoreadas mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland normal.

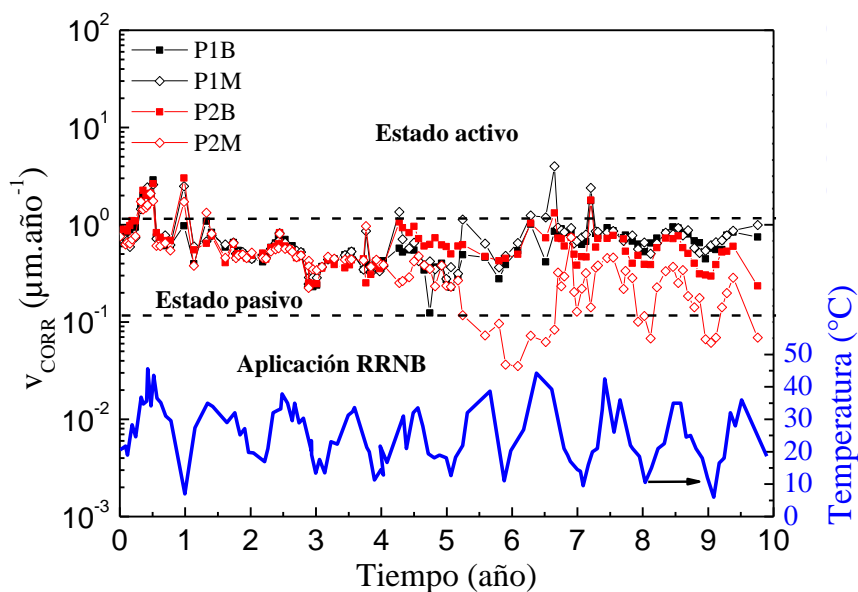
#### 4.3.1.2 Probetas con cemento pórtland puzolánico

La figura 4.81 muestra los valores de temperatura medidos para los prototipos de CPP1 y CPP2, junto con la temperatura ambiente tomada en la misma fecha y banda horaria de medición. Se aprecia el mismo comportamiento que el desarrollado para las probetas con cemento pórtland normal, siendo la mayor diferencia entre las temperaturas interiores respecto a la ambiental de 20 °C.

En la figura 4.82 es posible analizar la  $v_{corr}$  de las probetas CPP1 y CPP2 y su comparación con la temperatura al interior, tomada como el promedio de la temperatura medida por ambos sensores en cada una. Puede verse que  $v_{corr}$  es similar a lo registrado en las probetas CPN1 y CPN2, presentando dos diferencias. La primera es que los valores registrados con los sensores sujetos a las mallas (P1M y P2M) son, en general, similares a los registrados mediante los sensores sujetos a las barras (P1B y P2B) y estos últimos similares a los registrados en CPN1 y CPN2 (i.e. pasivos,  $v_{corr} < 1,16 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ). La segunda es que, a partir de aproximadamente 5 años los valores registrados por el sensor P2M se desarrollaron por debajo del resto, de modo que cuando las temperaturas fueron inferiores sus valores son inferiores al valor umbral de  $0,116 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ , condición requerida para su aplicación en repositorios de residuos radiactivos de nivel bajo.



**Figura 4.81.** Evolución de la temperatura interna, monitoreada mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland puzolánico, incluyendo la temperatura ambiente.

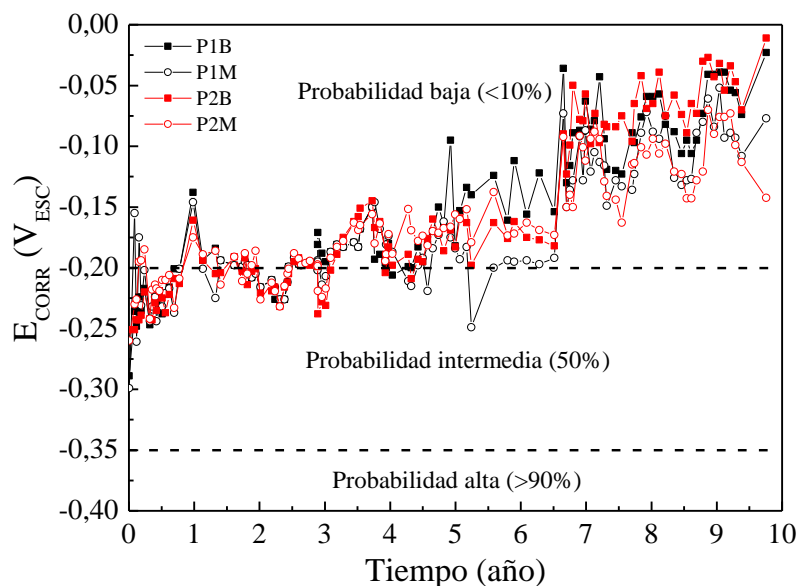


**Figura 4.82.** Evolución de la velocidad de corrosión conjuntamente con la temperatura interna, monitoreadas mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland puzolánico.

El desarrollo del potencial de corrosión registrado mediante los sensores de corrosión en las probetas CPP1 y CPP2 se presenta en la figura 4.83. Se aprecia que en todos los sensores se desarrolla de manera creciente con ciertas oscilaciones no periódicas. De este modo, a partir de los 3 años sus valores se

## Resultados y Discusión

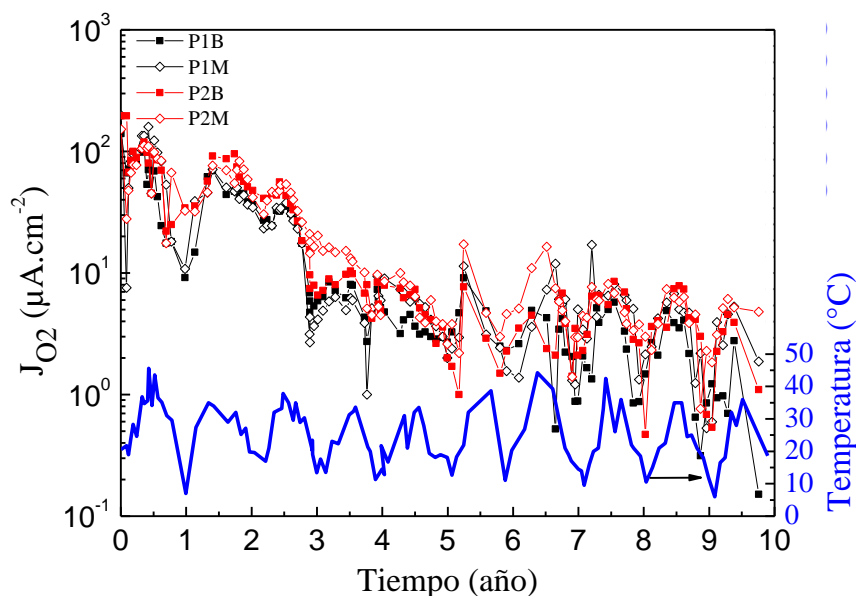
encontraban generalmente en la zona de probabilidad baja y en los últimos dos años se entre los  $-0,150$  y  $-0,025 V_{ESC}$ .



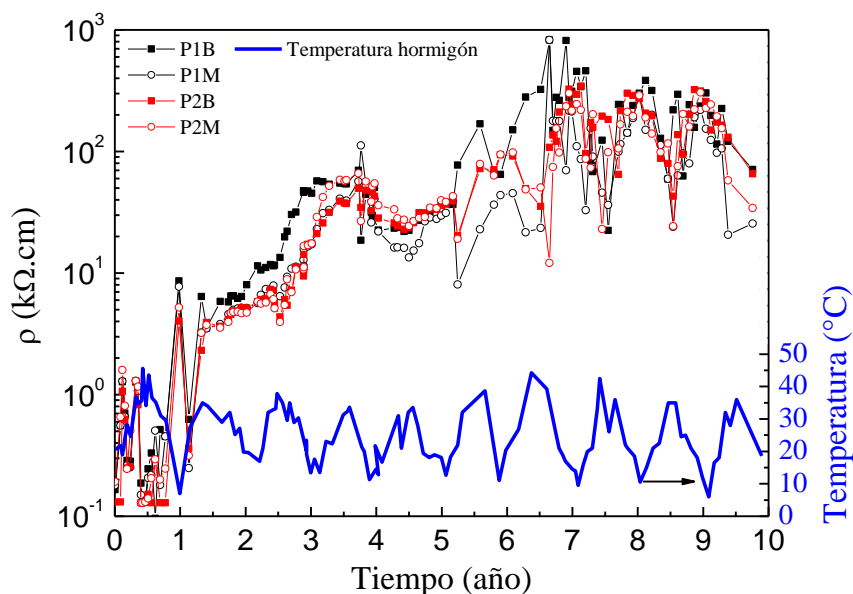
**Figura 4.83.** Evolución del potencial de corrosión, monitoreado mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland puzolánico. Los valores se expresan respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado ( $V_{ESC}$ ).

En la figura 4.84 se muestra el desarrollo de  $F_{O_2}$  registrado mediante los sensores en las probetas CPP1 y CPP2. Se observa un comportamiento general decreciente y que la temperatura tuvo un impacto directo, de modo que a mayor temperatura mayor  $F_{O_2}$ , similarmente a lo observado para las probetas CPN1 y CPN2. De esta manera, en los últimos 3 años los valores se encontraron por debajo de  $10 \mu A \cdot cm^{-2}$  y, cuando las temperaturas fueron mínimas, por debajo de  $1 \mu A \cdot cm^{-2}$ . Comparativamente, en los últimos 7 años la disponibilidad del  $O_2$  resultó menor para las probetas con CPP respecto a CPN, pues su evolución decreciente fue más marcada.

En la figura 4.85 se muestra el desarrollo de  $\rho$  registrada mediante los sensores en las probetas CPP1 y CPP2, presentándose de manera conjunta la temperatura interna. El comportamiento fue similar al de las probetas CPN1 y CPN2, contemplando también el impacto inverso de la temperatura. Sin embargo, los valores alcanzados son superiores a los registrados con cemento pórtland normal, siendo que en los últimos 3 años  $\rho$  osciló en torno a los  $100 k\Omega \cdot cm$ , alcanzando valores máximos cercanos a los  $1000 k\Omega \cdot cm$  y mínimos de  $20 k\Omega \cdot cm$ . Por esta razón, la amplitud de oscilación de  $\rho$  registrada con los sensores fue mayor a las probetas con cemento pórtland normal y, en ambos casos, mayor a las observadas en [7,10].



**Figura 4.84.** Evolución de la disponibilidad de oxígeno conjuntamente con la temperatura interna, monitoreadas mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland puzolánico. Parámetro expresado como flujo de oxígeno ( $F_{O_2}$ ), mediante la densidad de corriente límite de difusión del  $O_2$  en solución de poro del hormigón.



**Figura 4.85.** Evolución de la resistividad eléctrica conjuntamente con la temperatura interna, monitoreadas mediante sensores de corrosión embebidos en probetas con cemento pórtland puzolánico.

### 4.3.1.3 Consideraciones sobre la velocidad de corrosión

Al respecto de los valores obtenidos de  $v_{corr}$  es preciso tener en cuenta la técnica de medición. Se ha empleado la técnica de pulso galvanostático aplicado durante 60 segundos, periodo menor al

## Resultados y Discusión

necesario para alcanzar el estado estacionario respecto a la polarización producida. Y a partir de la curva obtenida ( $E$  vs.  $t$ ), se calculó una resistencia de transferencia de carga aparente, pues se realizó a través del cálculo directo tomando el potencial final a los 60 s y restando a este la caída óhmica. De esta manera no se emplea una técnica de manera estacionaria, condición necesaria para obtener la resistencia de transferencia de carga real, que será mayor a la aparente. Por lo que se obtiene una resistencia de transferencia de carga aparente, menor a la real, lo que lleva a un cálculo de una velocidad de corrosión mayor a la real mediante la ecuación de Stern-Geary (1.69).

En relación a la aplicación de las formulaciones de hormigón del presente trabajo en RRNB, y, de acuerdo a lo planteado, los valores de  $v_{corr}$  son mayores a los reales, por lo que estos últimos deben ser más cercanos al valor umbral de  $1 \mu\text{m.año}^{-1}$  requerido. No se han realizado los ajustes con el modelo de Randles y su respuesta a un pulso galvanostático de modo de estimar con mejor precisión la  $v_{corr}$  real, como una extrapolación de la curva de  $E(t)$  al estado estacionario. Al respecto, en la sección 4.3.3, se presentará una comparación de  $v_{corr}$  calculada por ajuste de un modelo de Randles simple junto con la obtenida mediante el cálculo directo para las barras refuerzo embebidas.

### 4.3.1.4 Consideraciones sobre la resistividad eléctrica

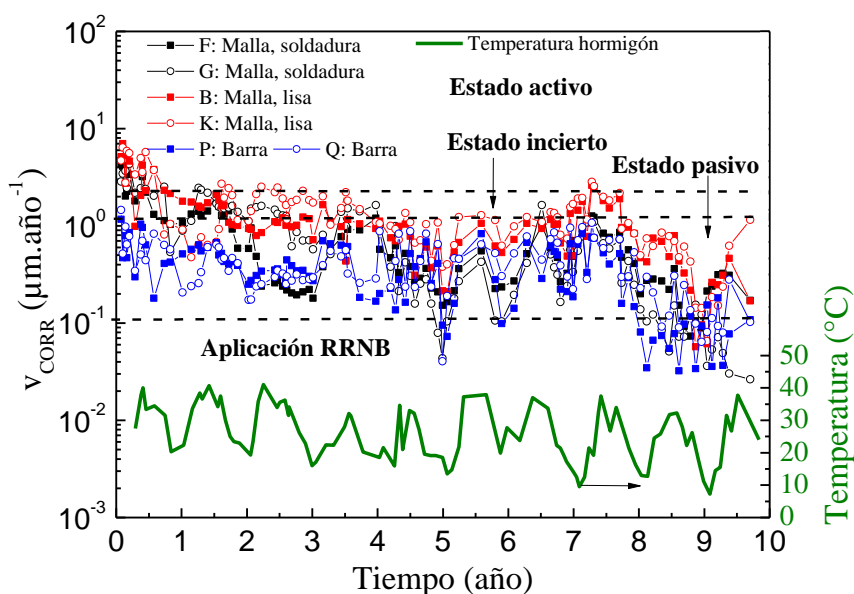
Es difícil establecer la diferencia entre el contenido de líquido y sales en el mortero del sensor respecto a la matriz compacta de la probeta dada su formulación. Respecto al sensor, se parte de un mortero muy poroso (i.e. relación agua/cemento = 0,6), fabricado con el mismo cemento que las probetas y agua (sin arena). Dada su gran porosidad, este absorbe pasta de cemento en estado fresco, una vez colado el hormigón. Sin embargo, es posible que absorba mayormente líquido manteniéndose remanente una diferencia notable en la porosidad entre la pasta de cemento hidratada del sensor respecto a la de la probeta. Luego del curado, el intercambio de solución de poro entre ambas matrices, por evaporación/condensación, absorción capilar y convección tiende a concentrar mayor líquido y sales en la matriz del sensor. Al elevarse la temperatura, la disminución del contenido de agua por evaporación en el poro capilar encuentra dificultad al estar encerrado por la matriz compacta de la probeta. La probeta, en cambio puede evacuar lo necesario hacia el aire. De esta manera, es posible que la  $\rho$  medida mediante el sensor sea más sensible al elevarse la temperatura. Por otro lado, en la literatura en la que se ha usado un sensor como el de este trabajo [7], la amplitud de variación de  $\rho$  es menor, lo que pone de manifiesto una posible falta de uniformidad en la matriz de los sensores de este trabajo.

## 4.3.2 Instrumento comercial

En esta sección se presentan los resultados del monitoreo de refuerzos reales en las dos probetas con cemento pórtland normal y las dos con cemento pórtland puzolánico. Las mediciones fueron realizadas mediante el instrumento comercial denominado Gecor 6, el cual emplea electrodo de referencia, contraelectrodos y electrodo de guarda superficiales. Los parámetros medidos fueron: velocidad de corrosión del refuerzo ( $v_{corr}$ ) expresado como velocidad de penetración (reducción de radio), potencial de corrosión del refuerzo ( $E_{corr}$ ) y resistividad eléctrica del espesor de recubrimiento de cada refuerzo sobre la misma superficie de medición.

### 4.3.2.1 Probetas con cemento pórtland normal

La figura 4.86 muestra la evolución de  $v_{corr}$  junto con la temperatura interna promedio monitoreada con los sensores, expresada en [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ], en la probeta CPN1. Se observa que, al igual que los resultados mediante los sensores embebidos, la temperatura tiene un impacto directo en la velocidad de corrosión, aunque con cierta dispersión.



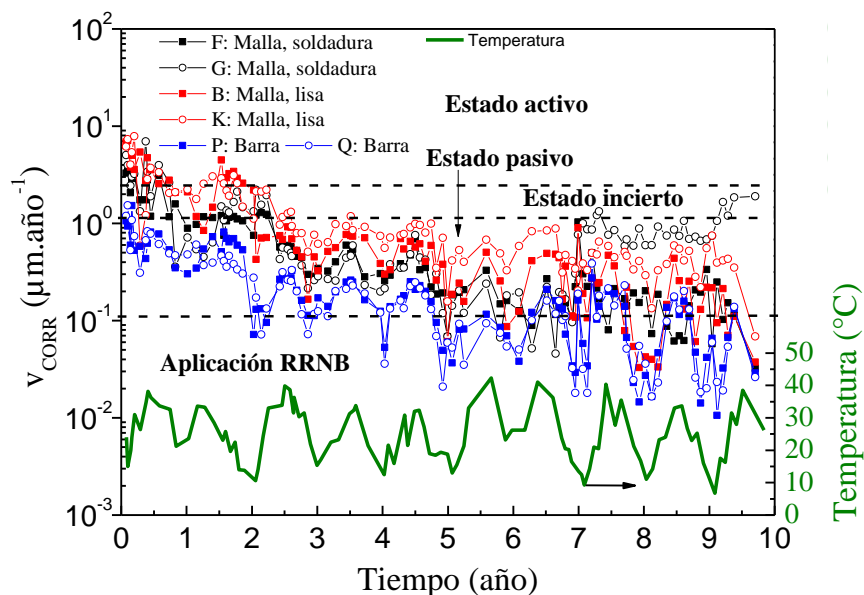
**Figura 4.86.** Evolución de la velocidad de corrosión de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPN1, monitoreadas mediante el instrumento comercial Gecor 6. Se presenta conjuntamente la temperatura interna de la probeta monitoreada mediante los sensores.

Por otro lado, para las seis zonas monitoreadas la velocidad de corrosión tuvo una tendencia general decreciente. Para las barras, los valores fueron siempre pasivos y cercanos al umbral pasivo/incierto, y en los dos últimos años descendieron de modo de registrarse mayormente por debajo del umbral requerido para la aplicación en repositorios de RRNB. Simultáneamente, los valores en las cuatro zonas de las mallas comenzaron activos, según [95], siendo que a partir de los 4 años sus valores en general resultaron pasivos y próximos a los registrados en las barras. En los últimos 2 años se registraron valores por debajo del umbral para la aplicación en repositorios de RRNB, en menor cantidad de mediciones que en las barras y cuando las temperaturas fueron mínimas.

## Resultados y Discusión

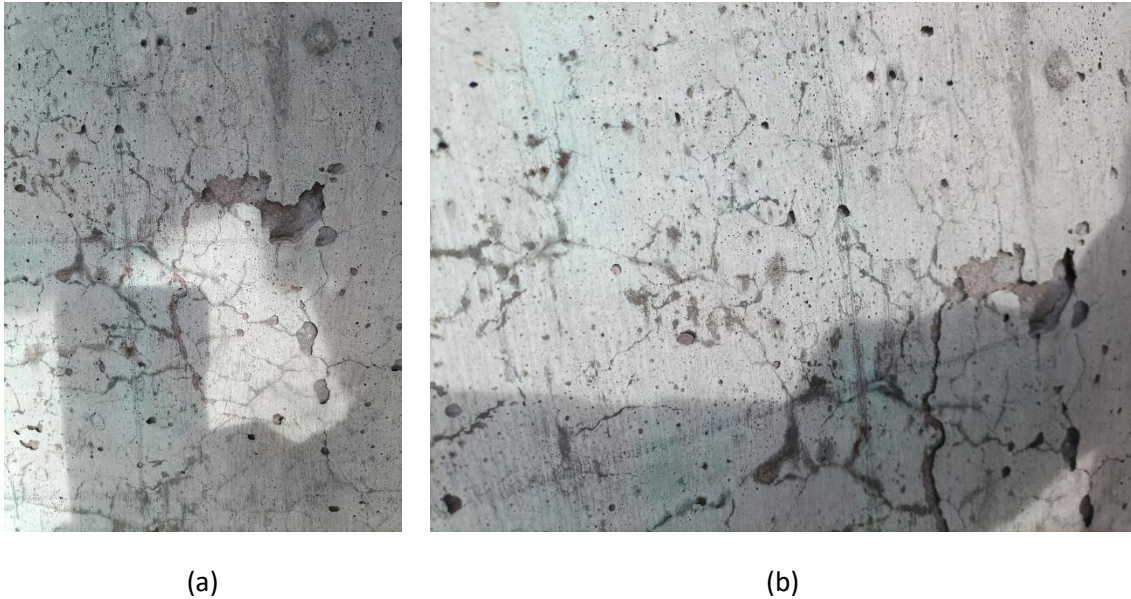
No hubo diferencias significativas en cuanto a zonas con y sin soldadura de la malla electrosoldada, en general, en las zonas lisas  $v_{corr}$  resultó levemente superior. Al mismo tiempo, las barras resultaron ser las de menor  $v_{corr}$ , aunque a partir de los 4 años las diferencias fueron menores.

En la figura 4.87 se presenta el monitoreo de  $v_{corr}$  para la probeta CPN2. Se observa un comportamiento similar a la probeta CPN1, apreciándose las siguientes diferencias: la tasa media de disminución de  $v_{corr}$  fue mayor para las seis zonas medidas. De esta manera, para las barras, a partir de los 2 años se registraron valores menores al umbral para la aplicación en repositorios de RRNB, cuando las temperaturas tomaban valores mínimos (estación de invierno). Luego de 5 años sus valores generalmente tomaban valores por debajo del umbral mencionado y se registraron valores mayores a este solo cuando las temperaturas eran máximas. Se destaca que durante los últimos 3 años los valores mínimos estuvieron entre  $0,01-0,03 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ . Las cuatro zonas medidas de la malla electrosoldada se ubicaron en la zona pasiva a partir de los 2,5 años. Luego de los 5 años, se registran valores por debajo del umbral para repositorios de RRNB cuando las temperaturas fueron mínimas. A excepción del resto, la zona G (en la malla y centrada en una soldadura) presentó un ascenso en  $v_{corr}$ , a partir de los 7 años, hasta encontrarse en valores cercanos al límite pasivo/incierto [95], ligeramente por encima en el último.



**Figura 4.87.** Evolución de la velocidad de corrosión de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPN2, monitoreadas mediante el instrumento comercial Gecor 6. Se presenta conjuntamente la temperatura interna de la probeta monitoreada mediante los sensores.

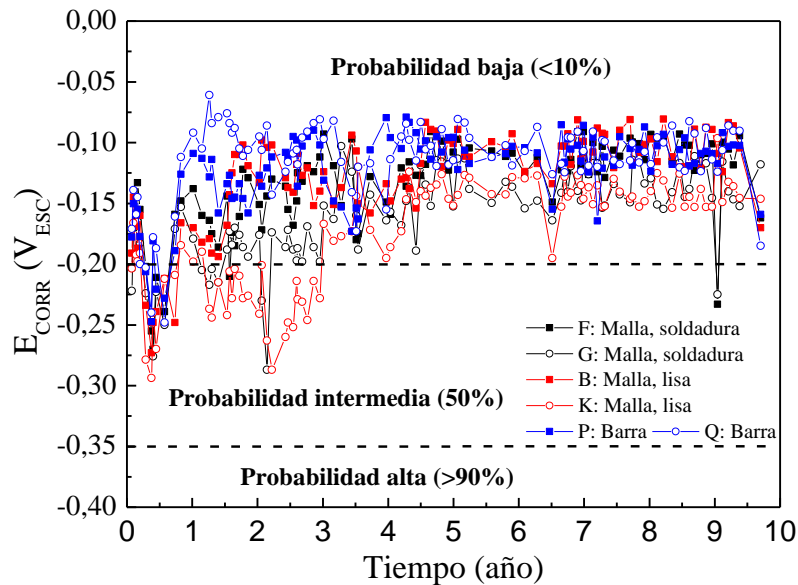
El comportamiento de la zona G de la malla de la probeta CPN2 se condice con la aparición de fisuras en la cara del recubrimiento de la malla, siendo de mayor tamaño las que se encuentran a la altura de esta zona. Estas fisuras se observaron a partir de los 6 años y se expandieron y marcaron por su profundidad hacia el final del monitoreo. La figura 4.88 muestra una foto de las fisuras al cabo de 9,5 años. Estas fisuras también se observaron en la probeta CPN1, en la que aún no llegan a tener el tamaño de las presentes en la CPN2 y no se ha evidenciado un incremento en  $v_{corr}$  al presente. En ambas probetas, estas fisuras se encuentran en cantidad muy baja en la cara del recubrimiento de las barras, esto es, la cara opuesta a la de las mallas; mientras que no se apreciaron en las probetas de cemento pórtland puzolánico.



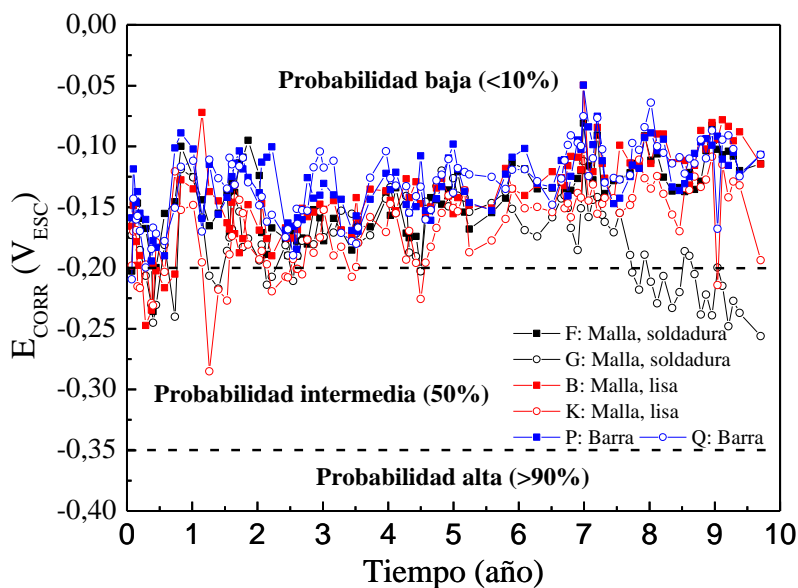
**Figura 4.88.** Fotografías de la probeta CPN2, mostrando las fisuras presentes a partir de los 7 años del monitoreo, las que se muestran mayor profundidad en la zona G de medición, en la cara del recubrimiento de la malla electrosoldada.

La evolución temporal de  $E_{corr}$  para la probeta CPN1 se presenta en la figura 4.89. Sus valores comenzaron en el intervalo de probabilidad intermedia de corrosión activa, y ascienden de modo tal de encontrarse en el intervalo de probabilidad baja al cabo de 3 años. En otras palabras  $E_{corr}$  evolucionó hacia valores de mayor pasividad, lo cual es consistente con la evolución decreciente de  $v_{corr}$ . En general, a partir de los 5 años, los valores se encontraron entre  $-0,150$  y  $-0,075 V_{ESC}$ . No se aprecian diferencias entre las diferentes zonas de la malla electrosoldada ni entre estas y las barras.

La figura 4.90 muestra la evolución temporal de  $E_{corr}$  para la probeta CPN2. Los resultados fueron similares a expresados para la probeta CPN1, con la diferencia que el crecimiento de este parámetro fue paulatino, hasta alcanzar valores similares. Su evolución hacia valores más pasivos también se condice con el desarrollo de su  $v_{corr}$ . Se evidencia en la zona G, a partir de los 6 años comenzaron a registrarse valores ligeramente menores y a partir de los 7 años se aprecia un claro descenso en los valores de  $E_{corr}$ , lo que es coincidente con el comportamiento de  $v_{corr}$  ascendente (a partir de los 7 años) descrito más arriba. Al respecto, debe considerarse que las fisuras que se desarrollaron en esta zona pueden permitir el descenso del pH por la carbonatación entorno al refuerzo, sumado al efecto del ingreso del agua de lluvia.



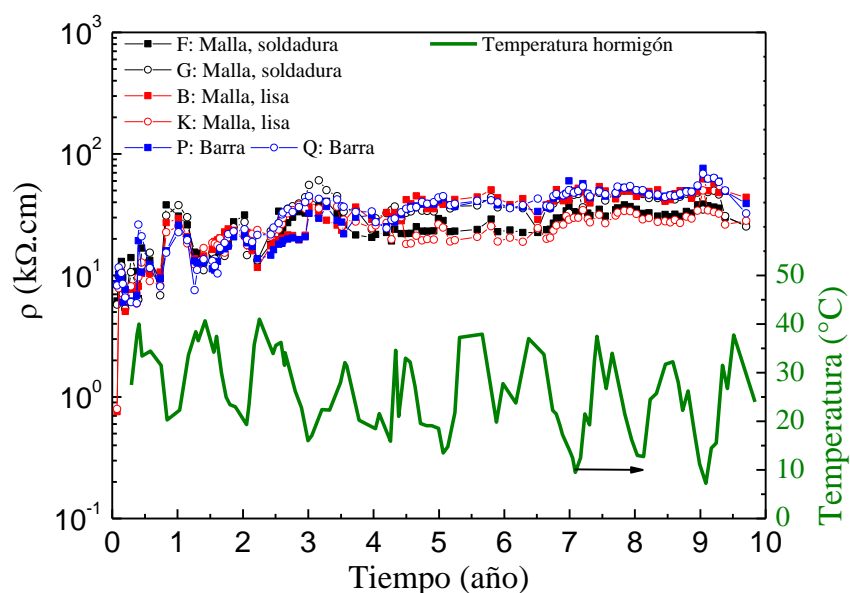
**Figura 4.89.** Evoluci3n del potencial de corrosi3n de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento p3rtland normal CPN1, monitoreadas mediante instrumento comercial Gecor 6.



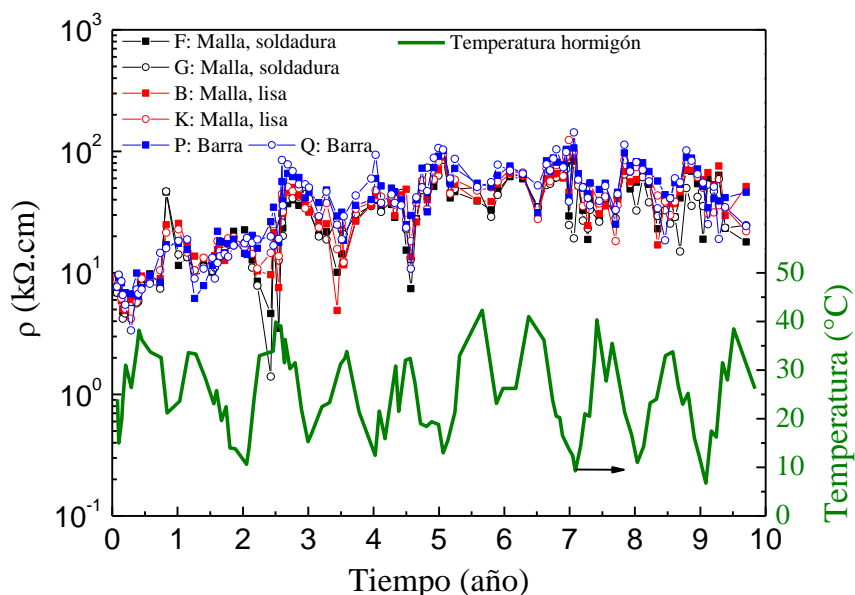
**Figura 4.90.** Evoluci3n del potencial de corrosi3n de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento p3rtland normal CPN2, monitoreadas mediante instrumento comercial Gecor 6.

En la figura 4.91 se muestra expone el desarrollo de la resistividad el3ctrica para la probeta CPN1. Al igual a lo registrado mediante los sensores, se aprecia un impacto inverso en la temperatura, menor que con los sensores. La evoluci3n temporal fue de tendencia creciente, la justificaci3n es an3loga a la expresada para lo registrado con los sensores (ver secci3n 4.3.1). Sus valores comenzaron entre 5 y 10 k $\Omega$ .cm y en los 3ltimos tres años se ubicaron entre 60 y 70 k $\Omega$ .cm, dependiendo de la zona medida. El orden de magnitud alcanzado se encontr3 comprendido dentro del intervalo registrados para los sensores, habiendo sido siendo su amplitud de variaci3n notablemente menor.

En la figura 4.92 se muestra el desarrollo de la resistividad eléctrica para la probeta CPN2. El comportamiento fue similar al de la CPN1, con la diferencia de que tuvo mayor amplitud de variación en función de los ciclos de temperatura, sin superar las variaciones observadas mediante los sensores.



**Figura 4.91.** Evolución de la resistividad eléctrica del hormigón de la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPN1, medida en el espesor de recubrimiento mediante el instrumento comercial Gecor 6.

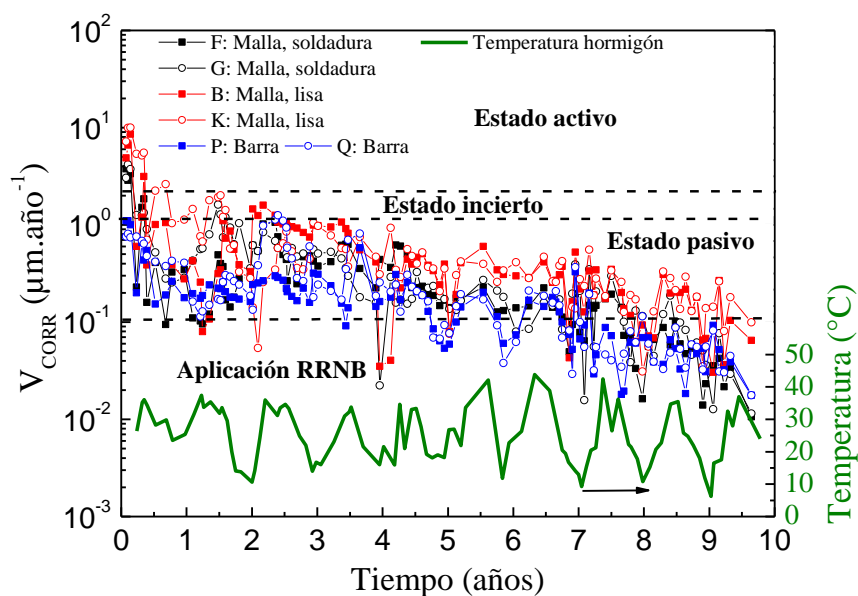


**Figura 4.92.** Evolución de la resistividad eléctrica del hormigón de la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPN2, medida en el espesor de recubrimiento mediante el instrumento comercial Gecor 6.

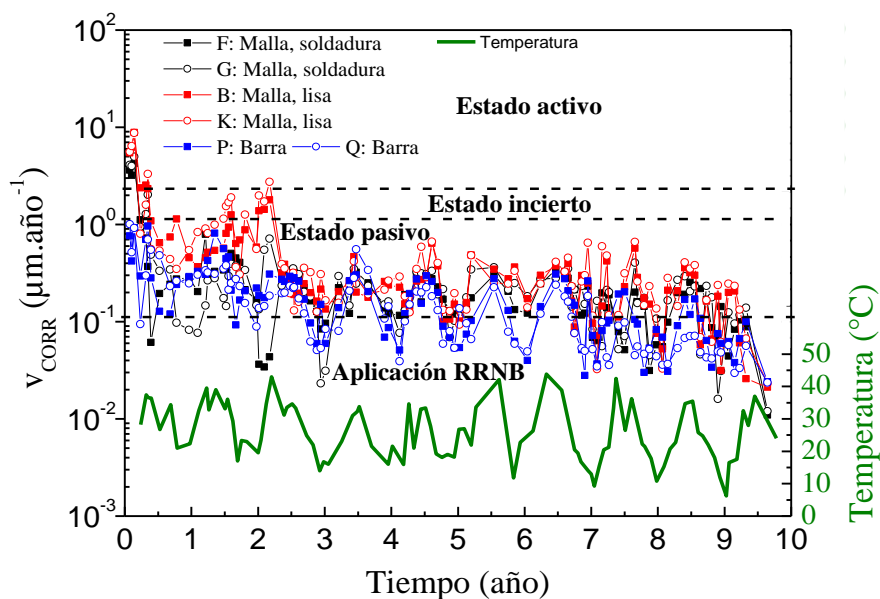
### 4.3.2.2 Probetas con cemento pórtland puzolánico

El desarrollo de  $v_{corr}$  en las probetas fabricadas con cemento pórtland puzolánico CPP1 y CPP2 se presenta en las figuras 4.93 y 4.94 respectivamente. Este parámetro tuvo un comportamiento similar entre ambas probetas, como también lo fue respecto a las probetas con cemento pórtland normal, más precisamente con la probeta CPN2, a excepción la zona G de esta última. Se remarca que para la probeta CPP1, en los últimos 3 años, los valores registrados se encontraron totalmente por debajo del límite requerido para ser aplicados en repositorios de RRNB. El resto de las observaciones son las mismas que las expuestas para las probetas con cemento pórtland normal.

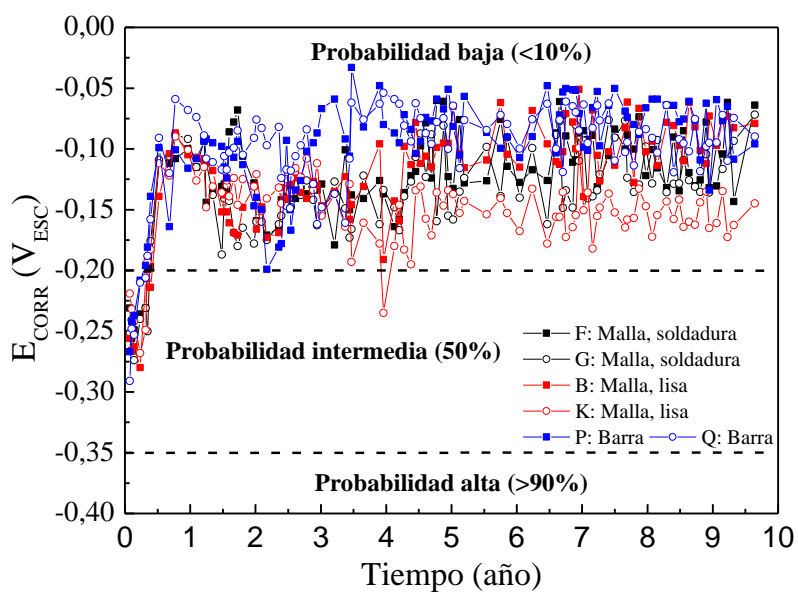
En la figura 4.95 y 4.96 se presenta la evolución de  $E_{corr}$  para las probetas CPP1 y CPP2 respectivamente. Al igual que ocurrió con  $v_{corr}$ , se obtuvieron comportamientos y valores similares entre CPP1 y CPP2, y, a su vez, entre estas y las probetas con cemento pórtland normal, a excepción la zona G de la probeta CPN2. Por lo que vales las mismas observaciones realizadas para las probetas CPN1 y CPN2.



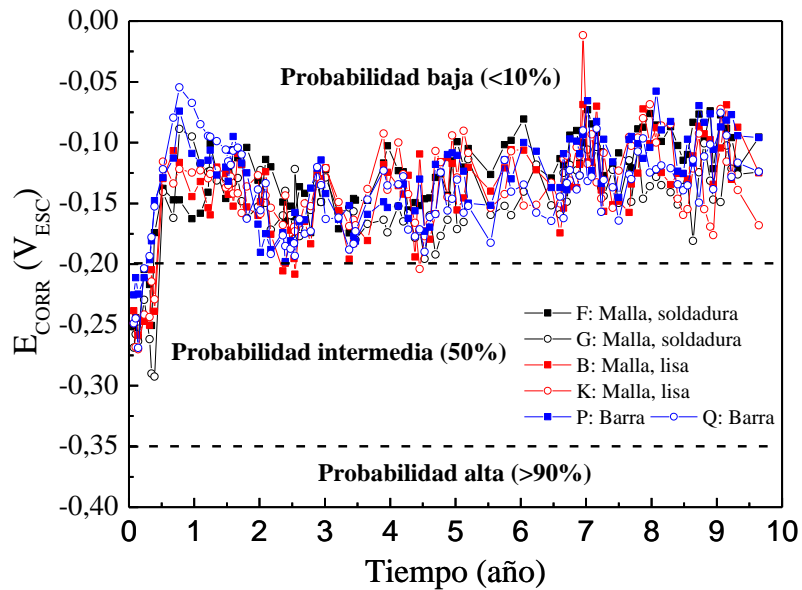
**Figura 4.93.** Evolución de la velocidad de corrosión de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPP1, monitoreadas mediante el instrumento comercial Gecor 6. Se presenta conjuntamente la temperatura interna de la probeta monitoreada mediante los sensores.



**Figura 4.94.** Evolución de la velocidad de corrosión de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPP1, monitoreadas mediante el instrumento comercial Gecor 6. Se presenta conjuntamente la temperatura interna de la probeta monitoreada mediante los sensores.

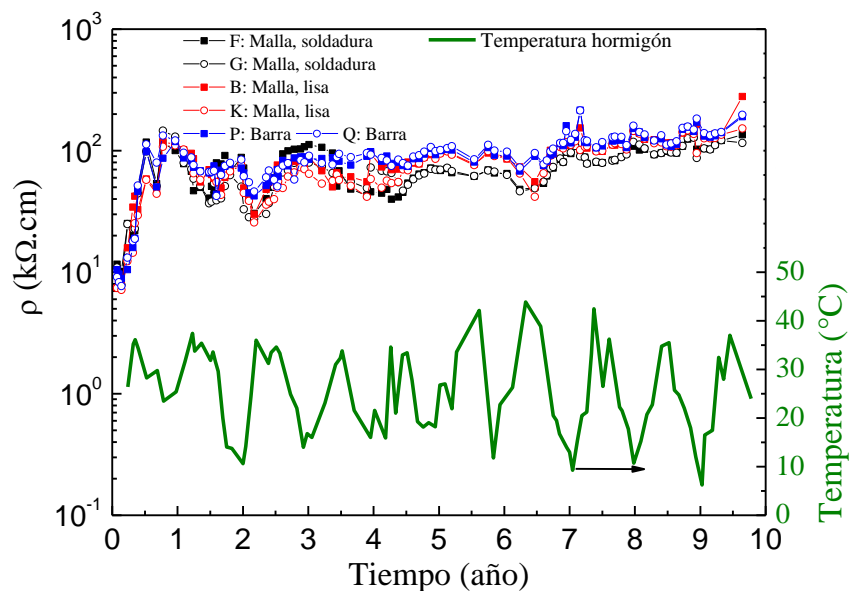


**Figura 4.95.** Evolución del potencial de corrosión de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPP1, monitoreadas mediante instrumento comercial Gecor 6.

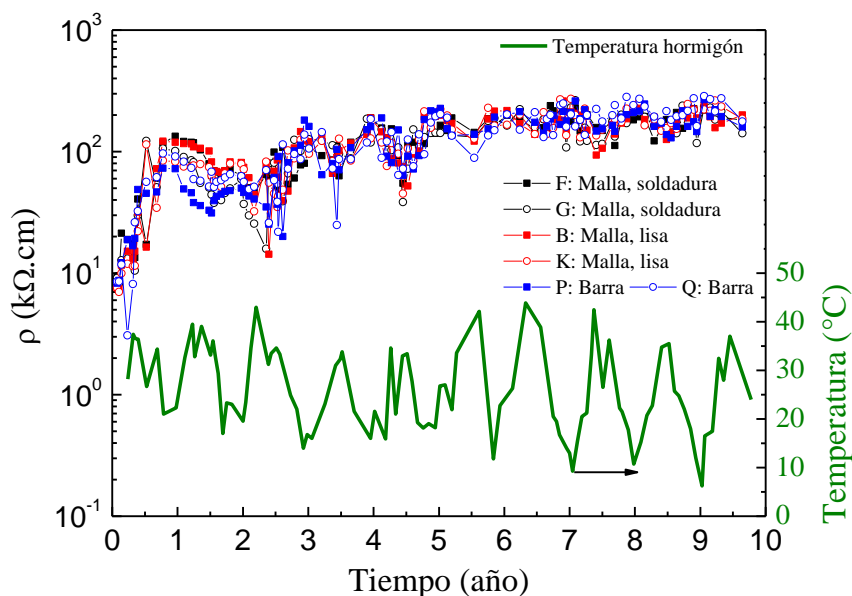


**Figura 4.96.** Evolución del potencial de corrosión de los refuerzos en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPP1, monitoreadas mediante instrumento comercial Gecor 6.

Las figuras 4.97 y 4.98 presentan la evolución de  $\rho$  para las probetas CPP1 y CPP2 respectivamente. El comportamiento fue similar al de las probetas con cemento pórtland normal. A diferencia de estas últimas, se alcanzaron valores mayores, de modo que en los últimos tres años fueron de entre 70 y 300 k $\Omega$ .cm para la probeta CPP1 y entre 100 y 300 k $\Omega$ .cm para CPP2. El resto de las observaciones son las misma que las expresadas para las probetas con cemento pórtland normal.



**Figura 4.97.** Evolución de la resistividad eléctrica del hormigón de la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPP1, medida en el espesor de recubrimiento mediante instrumento comercial Gecor 6.



**Figura 4.98.** Evolución de la resistividad eléctrica del hormigón de la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPP2, medida en el espesor de recubrimiento mediante instrumento comercial Gecor 6.

#### 4.3.2.3 Consideraciones finales

Los resultados del monitoreo de  $v_{corr}$  mediante el instrumento comercial muestran que no hay diferencias significativas entre las probetas fabricadas con los diferentes cementos, ni tampoco entre las orientaciones las probetas fabricadas con el mismo cemento. Tampoco hay diferencias entre las zonas de la malla libre de soldadura y con soldadura. En todas las probetas, incluyendo ambos tipos de cemento, resultaron ligeramente inferiores los valores registrados en las barras refuerzo respecto de las mallas electrosoldadas, alcanzándose más tempranamente valores por debajo del umbral para la aplicación en repositorios de RRNB.

Respecto a los diferentes hormigones, se ha notado una ventaja a favor de las probetas fabricadas con cemento pórtland puzolánico respecto a aquellas fabricadas con cemento pórtland normal, esta radica en la ausencia de fisuras. Esta variable puede impedir de manera definitiva la disminución de  $v_{corr}$  por debajo del umbral requerido para repositorios de RRNB. No obstante, debe tenerse en cuenta que la condición de exposición de las probetas en el presente trabajo son un tanto más extremas que las de un contenedor de RRNB. Dada la morfología de las fisuras, compatible con las de una contracción por secado, se tiene en cuenta que las probetas estuvieron expuestas a la intemperie, durante aproximadamente 10 años, sobre una loza (de una terraza) con membrana asfáltica, la cual tiene una lámina superior reflectora de la radiación solar. En esta condición el hormigón recibió, todos los días, la radiación solar directa sumada a la reflejada del piso, lo que puede llevar a temperaturas muy altas del material en los días de verano con mayor radiación solar y temperatura. En cambio, un contenedor de RRNB es una pieza premoldeada, almacenada, llena y puesta en servicio en ambiente interior.

En cuanto a los valores de  $E_{corr}$ , para ambos tipos de hormigón, orientación de probetas, tipos de refuerzo y zonas con y sin soldadura, no hay diferencias significativas, lo cual es compatible con la misma observación respecto a  $v_{corr}$ .

## Resultados y Discusión

Respecto de  $\rho$ , los valores mayores para las probetas fabricadas con cemento pórtland puzolánico respecto de las fabricadas con cemento pórtland normal, no implican menores valores de  $v_{corr}$ , lo que puede ser evidencia de que, para un refuerzo pasivado, el paso controlante del proceso de corrosión es la reacción de oxidación de Fe o la reducción del  $O_2$ .

### 4.3.3 Medición de barras refuerzo mediante electrodos auxiliares embebidos

En esta sección se presentan los resultados y discusión respecto al monitoreo de las barras refuerzo denominadas como P y Q en las probetas fabricadas con cemento pórtland normal y con cemento pórtland puzolánico. Las mediciones se llevaron a cabo empleando electrodos auxiliares embebidos, y los parámetros monitoreados fueron: velocidad de corrosión presentados como velocidad de penetración ( $v_{corr}$ ), expresado en [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]; el potencial de corrosión  $E_{corr}$  respecto al electrodo de sulfato de cobre saturado [ $V_{ESC}$ ]; y la resistividad eléctrica del hormigón expresada en [ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$ ]. A diferencia de las secciones anteriores los resultados se presentan y discuten por parámetro medido, debido a las similitudes encontradas en ambas formulaciones de hormigón.

#### 4.3.3.1 Velocidad de corrosión

##### Pulso galvanostático

En las figuras 4.99, 4.100, 4.101 y 4.102 se presentan los desarrollos de  $v_{corr}$  para las barras P y Q en las probetas CPN1, CPN2, CPP1 y CPP2 respectivamente. En cada barra,  $v_{corr}$  se calculó de dos maneras a partir de la aplicación del pulso galvanostático, ambas basadas en el modelo de Randles. La primera es por **cálculo directo**, esto es, a partir de la caída de potencial faradaico al instante final del pulso galvanostático (60 s) mucho antes del alcanzar el estado estacionario. Se calculó con esta, una  $R_t$  aparente, la que será menor a la  $R_t$  (solo calculable en estado estacionario). La segunda es ajustando la respuesta de potencial, a la aplicación del pulso galvanostático al circuito de Randles, con un capacitor en paralelo con la  $R_t$  y ambos en serie con la resistencia del electrolito, i. e.,  $R_e-[C/R_t]$  (figura 1.13 (a), sección 1.4.1.4). De esta manera, se calcula un  $R_t$  como parámetro de ajuste, que sería equivalente a la que se obtendría al estado estacionario, en caso de ser apropiado el modelo de Randles elegido. Por esto, siempre será mayor la  $R_t$  y menor la  $v_{corr}$  calculada por ajuste respecto al cálculo directo.

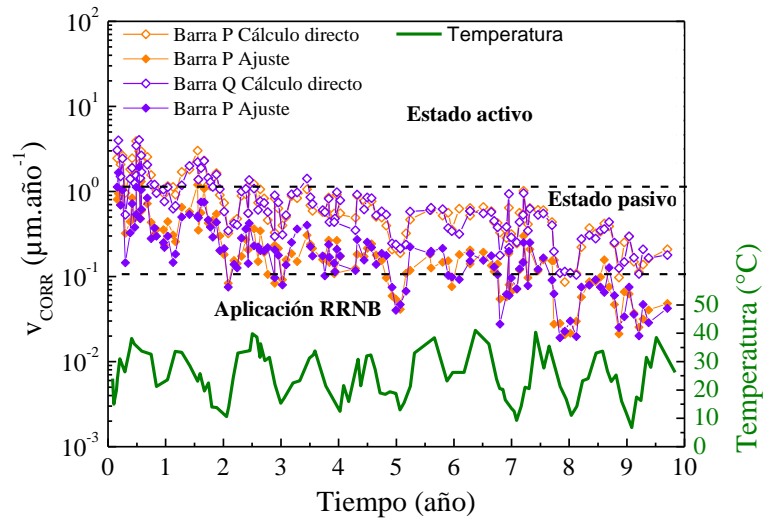
Como observación general, en cada probeta, ambas barras (P y Q) tomaron valores similares, tanto para la velocidad de corrosión obtenida por cálculo directo como por ajuste. En ambas probetas con cada tipo de cemento se observó que la velocidad de corrosión obtenida por cálculo directo se mantuvo en valores pasivos a partir de los 2 años; en los primeros dos años registro valores por encima de un  $1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$  solo cuando las temperaturas eran altas. La tendencia general fue decreciente y con oscilaciones de acuerdo a la variación de temperatura, esto es, a mayores temperaturas mayores velocidades de corrosión, de la misma manera que se observó mediante el monitoreo realizado con el instrumento comercial y con los sensores. Dado el comportamiento descrito, en los últimos años en todas las barras, a excepción de la probeta CPP2, se registraron velocidades de corrosión por debajo del límite de  $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ , umbral requerido para la aplicación en repositorios de RRNB.

Se observa que cuanto menor fue la velocidad de corrosión por cálculo directo mayor fue la diferencia relativa entre está y la velocidad de corrosión calculada por ajuste. En principio este resultado es consistente con el modelo de Randles, cuya constante de tiempo es  $\tau = C \cdot R_t$ , por lo que a menor velocidad de corrosión, mayor es  $R_t$  y, por lo tanto, mayor es  $\tau$ . Sin embargo, debe considerarse también que  $\tau$  depende de  $C$ , cuyos valores y variabilidad no fueron analizados en el presente trabajo. Como consecuencia, para menores velocidades de corrosión, al instante de tiempo final del pulso, la

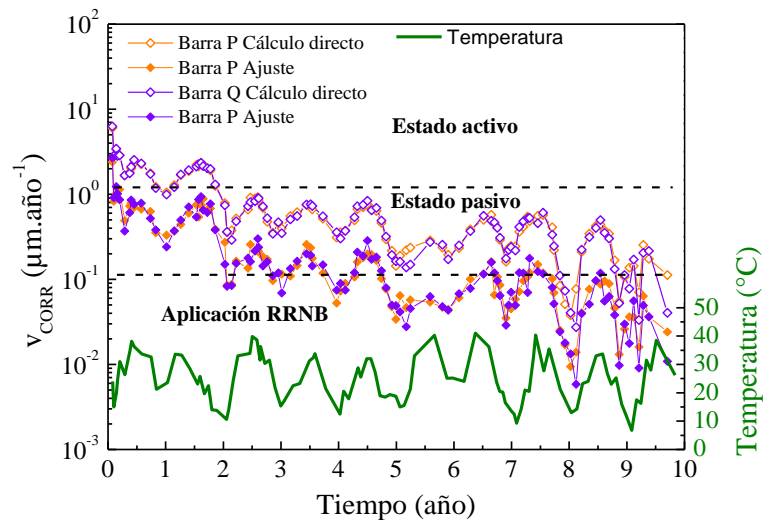
## Resultados y Discusión

caída faradaica tiene una diferencia mayor a la correspondiente al estado estacionario y lo mismo pasa con  $R_t$ .

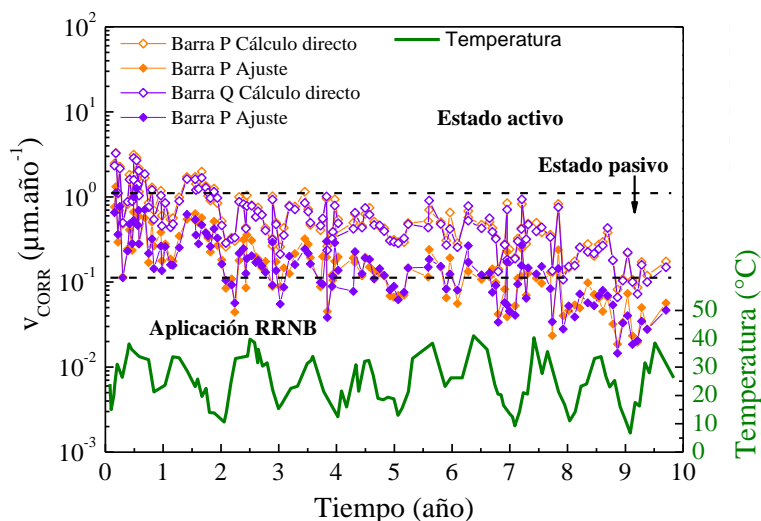
La  $v_{corr}$  calculada mediante el ajuste tuvo una tendencia decreciente y también oscila con la temperatura, lo cual es consistente con lo planteado en el párrafo anterior. Sus valores fueron siempre pasivos, y en todas las barras se mantuvieron en los últimos 2 años por completo por debajo del umbral de  $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ .



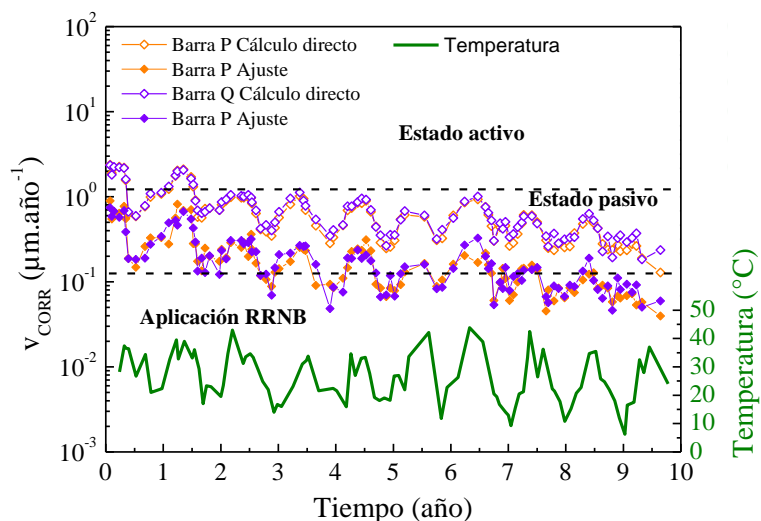
**Figura 4.99.** Evolución de la velocidad de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento p $\acute{o}$ rtland normal CPN1, medida con electrodos auxiliares embebidos. La velocidad de corrosión está calculada de manera directa y mediante ajuste del modelo de Randles  $\text{Re}-(C//R_t)$ .



**Figura 4.100.** Evolución de la velocidad de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento p $\acute{o}$ rtland normal CPN2, medida con electrodos auxiliares embebidos. La velocidad de corrosión está calculada de manera directa y mediante ajuste del modelo de Randles  $\text{Re}-(C//R_t)$ .



**Figura 4.101.** Evolución de la velocidad de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento pórtland puzolánico CPP1, medida con electrodos auxiliares embebidos. La velocidad de corrosión está calculada de manera directa y mediante ajuste del modelo de Randles  $Re-(C//R_t)$ .



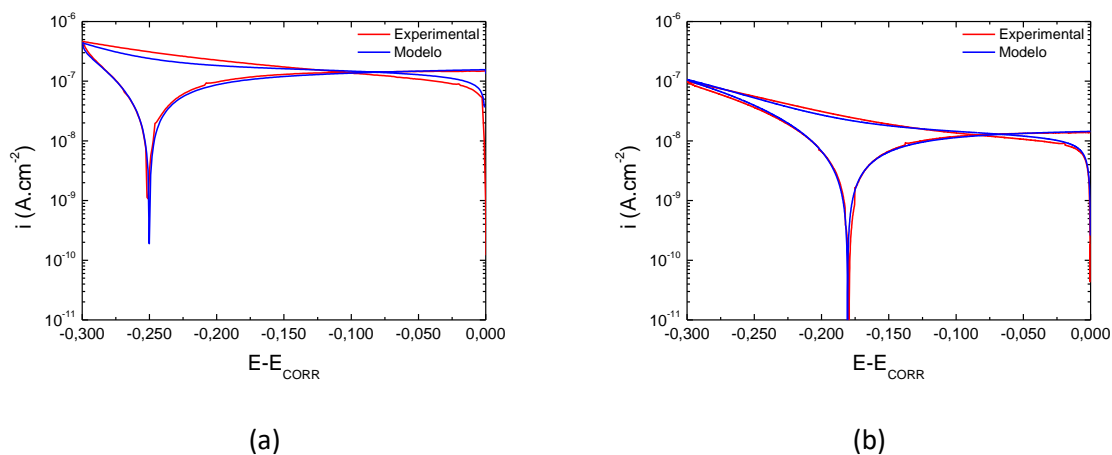
**Figura 4.102.** Evolución de la velocidad de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento pórtland puzolánico CPP2, medida con electrodos auxiliares embebidos. La velocidad de corrosión está calculada de manera directa y mediante ajuste del modelo de Randles  $Re-(C//R_t)$ .

### Polarización cíclica catódica

Se realizó una primera implementación de la técnica de polarización cíclica catódica (PCC) con ajuste del modelo, como fue expuesto en la sección 4.2.3. Se llevaron a cabo solo dos mediciones por barra, una con velocidad de barrido de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y la otra con  $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . En figura 4.103 se muestra la curva de PCC experimental y su ajuste con el modelo, en (a) para la barra P de la probeta CPN1 con  $s = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; y en (b) para la barra P de la probeta CPP2 con  $s = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Por simplicidad se presentan solo dos curvas, las que tienen las mismas características que el resto, y estas coincidieron con los resultados presentados en el estudio de laboratorio de la sección.

## Resultados y Discusión

Se muestran las  $v_{corr}$  calculadas por este método y sus errores en las tablas 4.10 y 4.11 para las probetas CPN y CPP respectivamente. Los valores de  $v_{corr}$  calculados se encontraron en torno a 0,001 [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ], es decir, dos órdenes inferior al límite propuesto de 0,1 [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ] para su aplicación en repositorios de RRNB.



**Figura 4.103.** Curvas experimentales y ajuste del modelo de Randles con un CPE y relación de Butler-Volmer en la rama faradaica. (a) Barra P, en probeta CPN1,  $s = 1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . (b) Barra P, en probeta CPP2,  $s = 0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Tabla 4.10.** Velocidades de corrosión calculadas mediante ajuste de modelo las curvas de polarización cíclica catódica en las barras de las probetas CPN. Se presenta también el error del ajuste.

s	CPN 1, Barra P		CPN 1, Barra Q		CPN 2, Barra P		CPN 2, Barra Q	
	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er
1 mV.s <sup>-1</sup>	8.10 <sup>-4</sup>	10 %	9.10 <sup>-4</sup>	10 %	9.10 <sup>-4</sup>	14 %	1,0.10 <sup>-3</sup>	11 %
0,1 mV.s <sup>-1</sup>	9.10 <sup>-4</sup>	10 %	8.10 <sup>-4</sup>	9 %	1,6.10 <sup>-3</sup>	14 %	1,4.10 <sup>-3</sup>	12 %

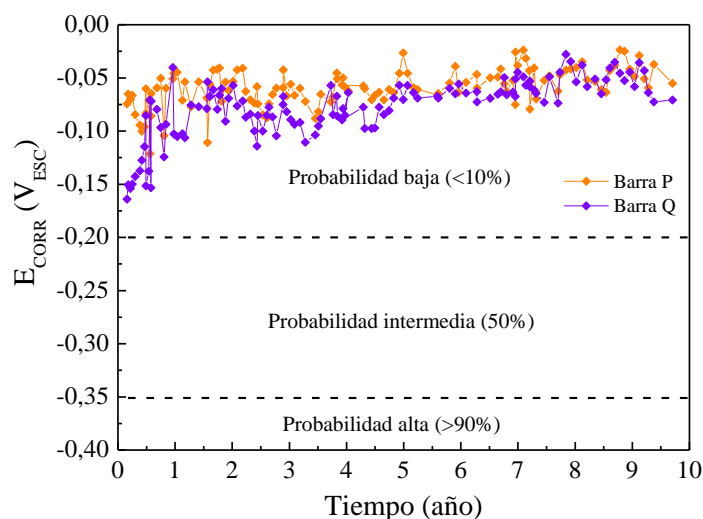
**Tabla 4.11.** Velocidades de corrosión calculadas mediante ajuste de modelo las curvas de polarización cíclica catódica en las barras de las probetas CPP. Se presenta también el error del ajuste.

s	CPP 1, Barra P		CPP 1, Barra Q		CPP 2, Barra P		CPP 2, Barra Q	
	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er	$v_{corr}$ [ $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ]	er
1 mV.s <sup>-1</sup>	1,2.10 <sup>-3</sup>	10 %	6.10 <sup>-4</sup>	11 %	1,7.10 <sup>-3</sup>	6 %	8.10 <sup>-4</sup>	7 %
0,1 mV.s <sup>-1</sup>	2,2.10 <sup>-3</sup>	7 %	4.10 <sup>-4</sup>	9 %	9.10 <sup>-4</sup>	6 %	1,8.10 <sup>-3</sup>	14 %

### 4.3.3.2 Potencial de corrosión

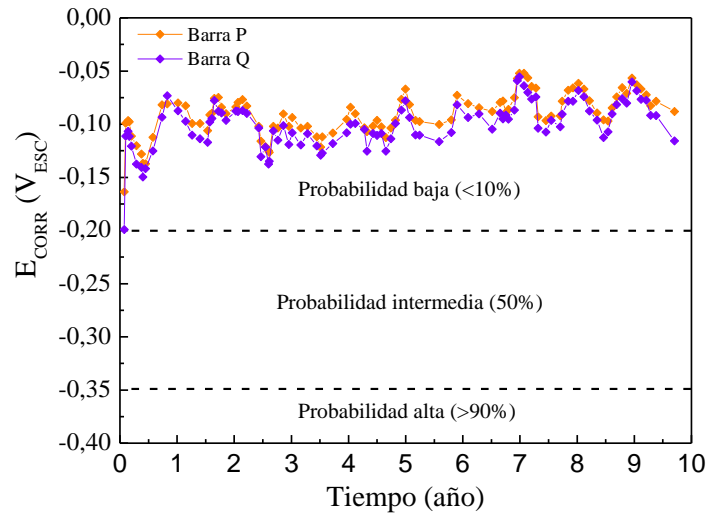
En las figuras 4.104, 4.105, 4.106 y 4.107 se presenta el desarrollo de  $E_{corr}$  de las barras P y Q en las probetas CPN1, CPN2, CPP1 y CPP2 respectivamente, medidos frente al electrodo de referencia de tipo MOM embebido y expresado respecto del electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> (sat.). La corrección se realizó por medición del electrodo MOM respecto al de Cu/CuSO<sub>4</sub> (sat.), generalmente cada vez que se realizaron las mediciones. En todos los casos los valores estuvieron en la zona de probabilidad de corrosión baja, con una tendencia levemente ascendente, por lo que evolucionaron alejándose de la zona de probabilidad de activación, lo que es consistente con la evolución decreciente de  $v_{corr}$ . En general alcanzaron un valor máximo cercano a los  $-0,050 V_{ESC}$ , y levemente superior a este valor para las probetas CPN1 y CPP1. En cada probeta, sus barras mantuvieron valores similares.

Respecto a los valores registrados mediante los sensores y el instrumento comercial, resultan más favorables en tanto comienzan en la zona de probabilidad baja y ascienden de manera abrupta al cabo de 1 año, para continuar ascendiendo de manera más lenta por el resto del tiempo. Podrían considerarse de mayor confianza los aquí presentados, en tanto el electrodo de referencia se encuentra embebido a 2,5 cm del refuerzo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que para expresar  $E_{corr}$  respecto del electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> (sat.) debe medirse respecto de este último el potencial del electrodo MOM utilizado. Esto último implica apoyar en la superficie del hormigón un electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> (sat.) con paño mojado, con lo que resulta equivalente a la medición con el instrumento comercial, que emplea este electrodo de manera superficial. Las ventajas presentadas con el electrodo de referencia embebido es de tipo práctica, pues entre medición y medición el potencial entre este y el electrodo de Cu/CuSO<sub>4</sub> (sat.) no varía demasiado ( $\pm 10$  mV), por lo que puede llegar a medirse cada dos campañas de medición (1-2 meses).

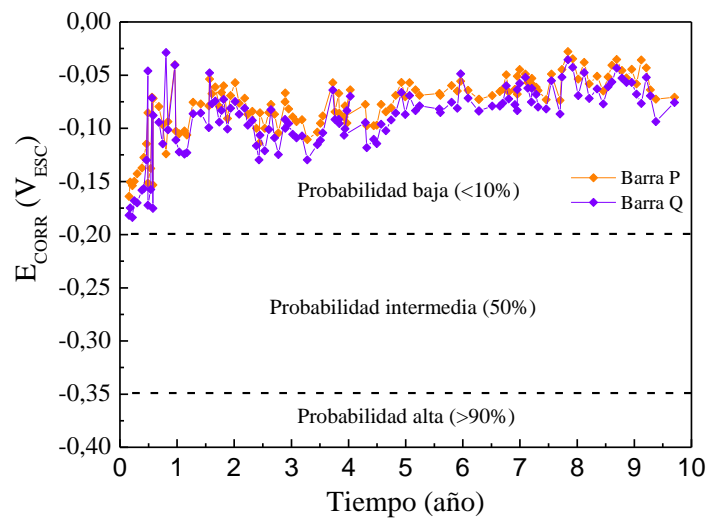


**Figura 4.104.** Evolución del potencial de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento pórtland normal CPN1, medida con electrodos auxiliares embebidos.

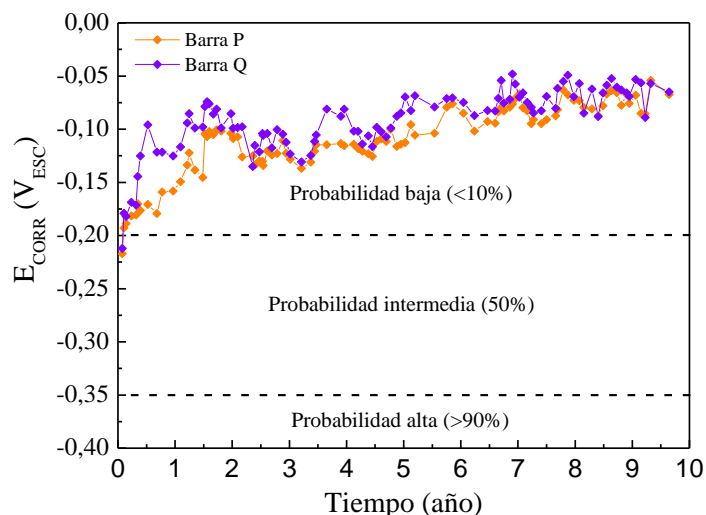
## Resultados y Discusión



**Figura 4.105.** Evolución del potencial de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento pòrtland normal CPN2, medida con electrodos auxiliares embebidos.



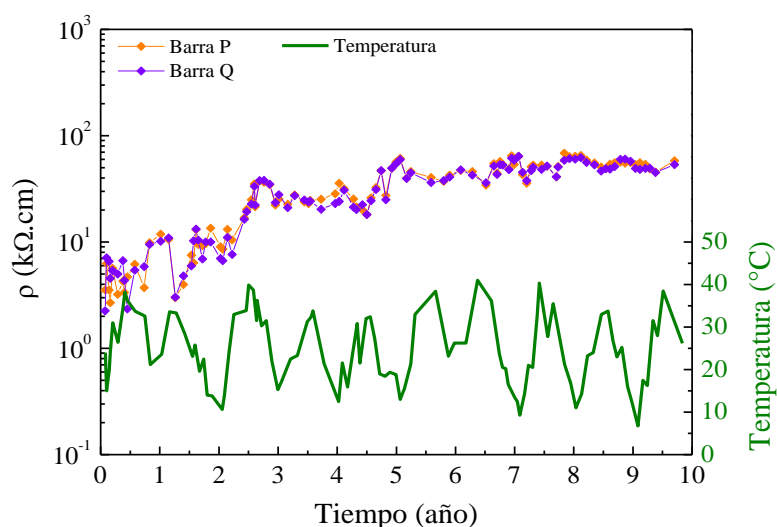
**Figura 4.106.** Evolución del potencial de corrosión de las barras P y Q en la probeta fabricada con cemento pòrtland puzolánico CPP1, medida con electrodos auxiliares embebidos.



**Figura 4.107.** Evolución del potencial de corrosión de las barras P y Q de la probeta fabricada con cemento pòrtland puzolànico CPP2, medida con electrodos auxiliares embebidos.

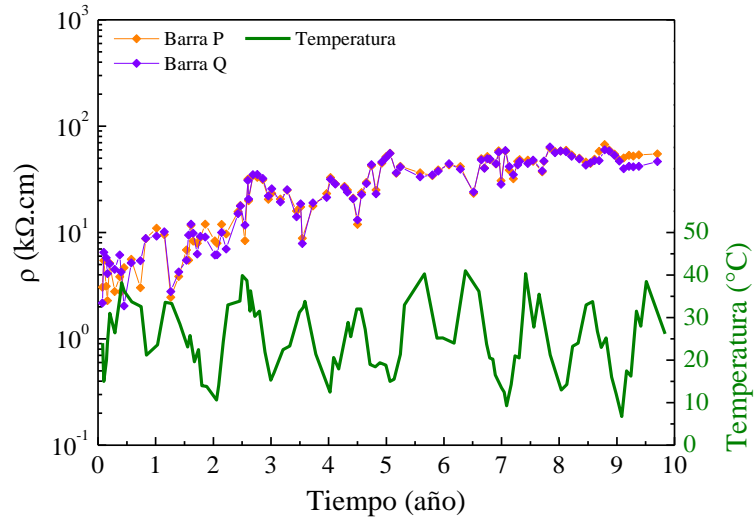
### 4.3.3.3 Resistividad elèctrica

En las figuras 4.108, 4.109, 4.110 y 4.111 se presenta el desarrollo de  $\rho$  de las probetas CPN1, CPN2, CPP1 y CPP2, respectivamente, medido a partir de sus barras P y Q. El comportamiento general fue similar al observado del monitoreo con el instrumento comercial y con los sensores, también en los valores alcanzados. Esto es, se incrementó en los primeros años hasta estabilizarse o incrementar a tasas bajas en los últimos años. Existe un impacto inverso con la temperatura aunque la amplitud de las oscilaciones son menores que las mostradas mediante los sensores. Las probetas con cemento pòrtland normal alcanzaron valores que oscilan alrededor de los 60 k $\Omega$ .cm; mientras que las probetas con cemento pòrtland puzolànico alcanzaron valores que oscilan alrededor de 150 k $\Omega$ .cm. En cada probeta los valores medidos con ambas barras refuerzo fueron similares.

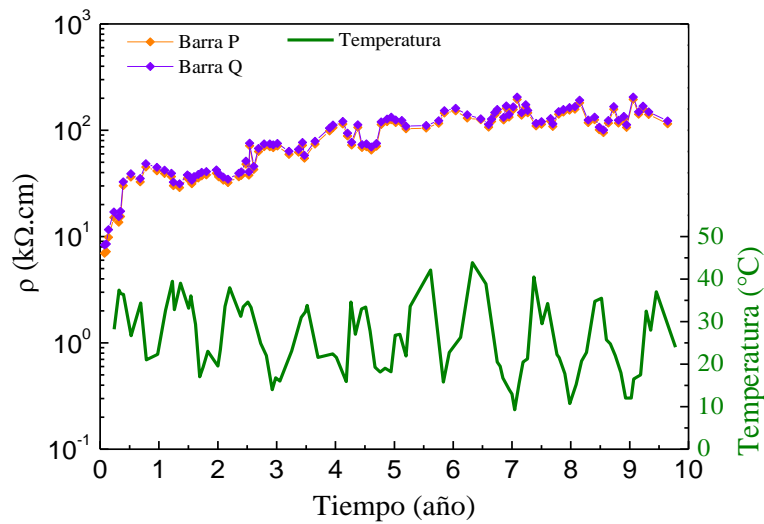


**Figura 4.108.** Evolución del resistividad elèctrica del hormigòn medida a partir de las barras P y Q, en la probeta fabricada con cemento pòrtland normal CPN1, y los electrodos auxiliares embebidos.

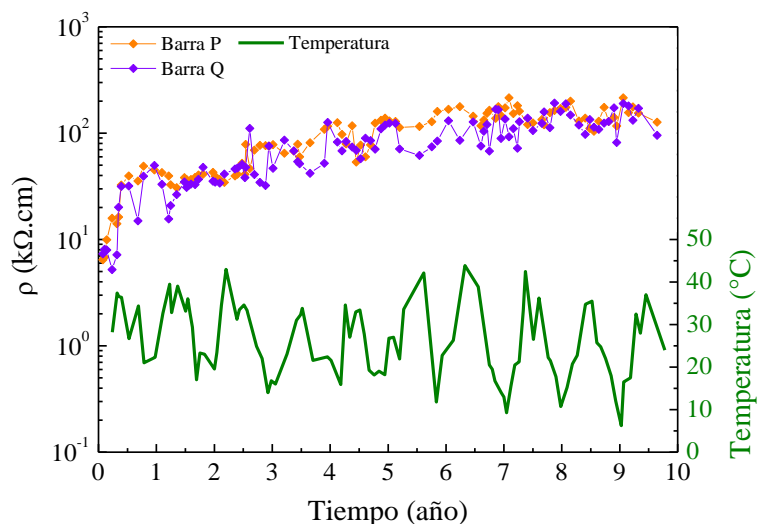
## Resultados y Discusión



**Figura 4.109.** Evolución del resistividad eléctrica del hormigón medida a partir de las barras P y Q, en la probeta fabricada con cemento pòrtland normal CPN2, y los electrodos auxiliares embebidos.



**Figura 4.110.** Evolución del resistividad eléctrica del hormigón medida a partir de las barras P y Q, en la probeta fabricada con cemento pòrtland puzolánico CPP1, y los electrodos auxiliares embebidos.



**Figura 4.111.** Evolución del resistividad eléctrica del hormigón medida a partir de las barras P y Q, en la probeta fabricada con cemento pórtland puzolánico CPP2, y los electrodos auxiliares embebidos.

#### 4.3.3.4 Comparación entre técnicas de medición

Se realizará una comparación respecto a todos métodos empleados para medir la velocidad de corrosión. Respecto a los métodos de medición del potencial de corrosión y la resistividad eléctrica del hormigón, se han realizado las comparaciones oportunamente las secciones anteriores.

En la figura 4.112 y 4.113 se muestra una comparación metodológica de la medición de la  $v_{corr}$ , en los refuerzos de las probetas con CPN y CPP respectivamente. Los métodos son: pulso galvanostático de duración 60 s, en sensores de corrosión, con cálculo directo; pulso galvanostático de duración 60 s en las barras refuerzo (P y Q), con calculo directo y ajuste con modelo de randles (i. e.,  $R_e-[C/R_t]$ ); polarización cíclica catódica en las barras refuerzo con ajuste del modelo de Randles, modelando la interfase acero/electrolito con un paralelo entre un CPE y una Butler-Volmer. En el caso de los sensores, se presentan los resultados de aquellos sujetos a las barras refuerzo, ya que su barra de acero (símil refuerzo) se encuentra alineada a estas y con el mismo recubrimiento de hormigón (i. e., hacia la misma cara). Para las barras, empleando la técnica de pulso galvanostático con ambos tipos de cálculo, se realiza un promedio entre ambas de cada probeta. También, se presenta un promedio entre ambas barras de cada probeta para los valores registrados mediante el instrumento comercial. Para el cálculo mediante la técnica de PCC con ajuste, se presentan las medidas en ambas barras de cada probeta.

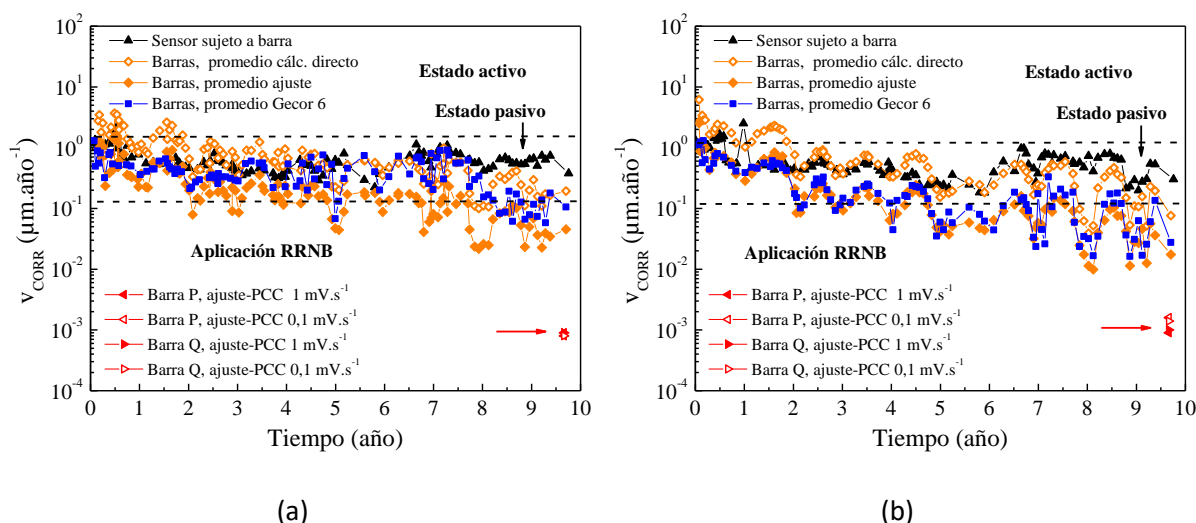
Se aprecia que en general los valores registrados en las barras refuerzo con el cálculo directo guardan similitud a los registrados mediante los sensores, lo cual se condice con el hecho de que la técnica de medición en los sensores es exactamente la misma, esto es, pulso galvanostático de 60 s y cálculo directo. Por otro lado, cuando se toman en cuenta los valores calculados por ajuste a la curva de Potencial vs. Tiempo del pulso galvanostático con el modelo de Randles ( $R_e-[C/R_t]$ ), estos son similares a los registrados mediante la medición con el instrumento comercial. No se tiene una completa explicación acerca de esta similitud, pues se desconoce el procesado de datos que realiza el instrumento comercial. Por último, los valores de  $v_{corr}$  calculados por ajuste a las curvas de PCC son

## Resultados y Discusión

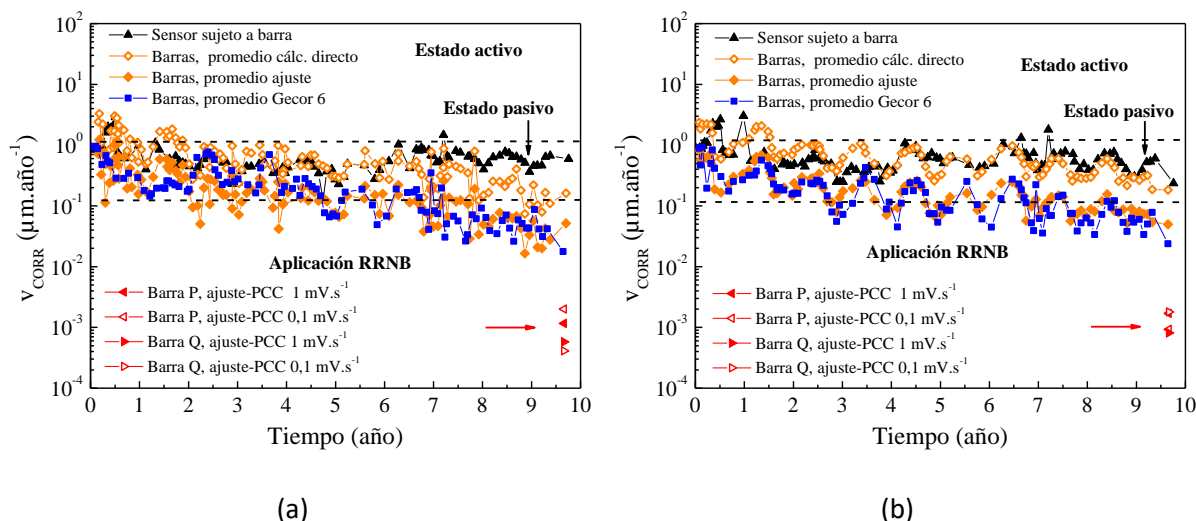
alrededor de un orden de magnitud inferior a los mínimos registrados mediante el instrumento comercial y el ajuste a los datos del pulso galvanostático.

El modelo empleado para ajustar las curvas de PCC involucra mayor cantidad de parámetros por lo que es más completo que el de un circuito de Randles simple. Involucra mayor cantidad de hipótesis, estas son: la cinética de transferencia de carga de la reacción catódica del oxígeno y su comportamiento tipo Tafel con polarización alta; la invariancia en el tiempo con polarización alta y a diferentes velocidades de barrido de los parámetros intrínsecos de los elementos de circuito utilizados: parámetros del CPE, pendientes de Tafel y mecanismo de transporte del electrolito (matriz). Por las razones expuestas, se considera que la velocidad de corrosión por esta técnica estima mejor a la real.

Estudios más profundos deben realizarse para estimar la velocidad de corrosión del acero en hormigón, pues el fenómeno de pasividad no está totalmente entendido y cada sistema metal/electrolito tiene diferentes variables y comportamientos. Es preciso entender qué reacciones y procesos en la película pasiva ocurren simultáneamente al potencial de corrosión y determinar su cinética para estimar con mayor precisión la velocidad de corrosión.



**Figura 4.112.** Comparación entre la velocidad de corrosión monitoreada por todas la técnicas de medición en las probetas fabricadas con cemento pórtland normal. (a) Probeta CPN1. (b) Probeta CPN2.



**Figura 4.113.** Comparación entre la velocidad de corrosión monitoreada por todas la técnicas de medición en las probetas fabricadas con cemento pórtland puzolánico. (a) Probeta CPP1. (b) Probeta CPP2.

### 4.3.3.5 Consideraciones finales

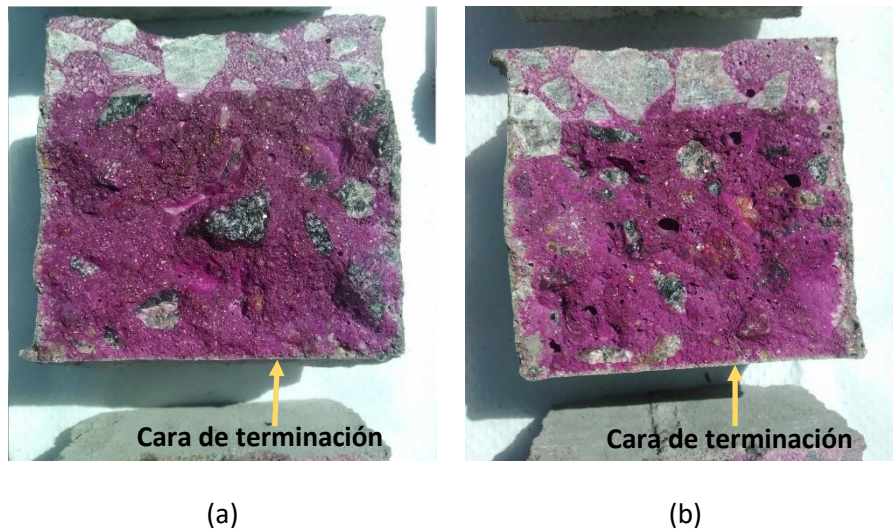
Respecto a las variantes de tipo de hormigón, orientación de probetas fabricadas con un mismo tipo de cemento, las observaciones son las mismas que las expuestas anteriormente respecto al monitoreo con el instrumento comercial (sección 4.3.2.3), para los tres parámetros monitoreados ( $v_{corr}$ ,  $E_{corr}$  y  $\rho$ ).

Sin embargo, respecto a la resistividad eléctrica, los mayores valores registrados en las probetas fabricadas con cemento pórtland puzolánico, por medio de los tres métodos de medición, sugieren una matriz cementícea de mayor contenido de sólido, menor porosidad y menor contenido de líquido de poro, lo que es compatible debido a la actividad puzolánica. Bajo esta hipótesis es posible que este tipo de hormigón tenga mayor resistencia a la penetración de cloruros, por lo que se sugieren trabajos posteriores orientados a medir la cinética de penetración de esta especie, así como el comportamiento a la corrosión del refuerzo en probetas expuestas a la misma.

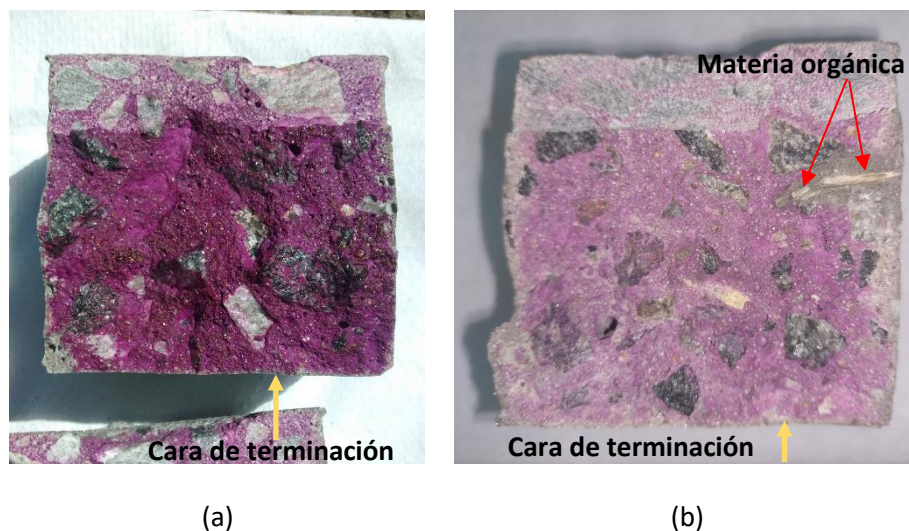
Se agrega que para las barras de la probeta CPN2, no hubieron valores de  $v_{corr}$  que hayan incrementados como sucedió con la zona G de la malla electrosoldada. Consecuentemente, en la cara del recubrimiento de las barras de esta probeta no hubo el mismo grado de fisuración que en la cara del recubrimiento de la malla (i. e., la cara opuesta). De manera similar, no se han registrado incrementos en  $v_{corr}$  en la probeta CPN1, como en la zona G de CPN2. Se ha producido el mismo tipo de fisuración en CPN1 en las caras análogas, esto es, en menor grado en la cara del recubrimiento de las barras y en mayor del lado de la malla, y ambos con menor grado de fisuración que en la probeta CPN2. El hecho de no haberse producido fisuración en las probetas con cemento pórtland puzolánico sugiere su empleo en vez del cemento pórtland normal, sin embargo, existen otras variables a estudiar (con CPN), por ejemplo, otras formulaciones incluyendo diferente relación agua/cemento o tamaño de agregados.

### 4.3.4 Velocidad de penetración del dióxido de carbono

En las figuras 4.114 y 4.115 se muestran fotos de los ensayos de carbonatación a los 3 años de edad de las probetas de CPN y CPP. Y en las figuras 4.116 y 4.117 se muestran fotos de los ensayos a los 9 años de edad de las probetas CPN y CPP respectivamente. No se muestran los ensayos realizados a edades intermedias pues no agregan observaciones particulares.

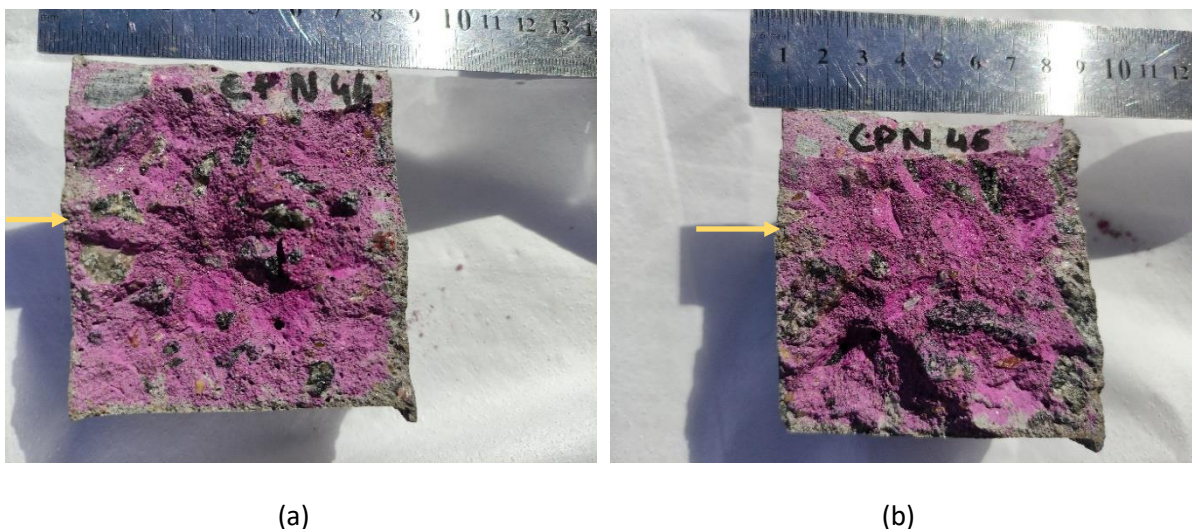


**Figura 4.114.** Ensayo de carbonatación luego de un tiempo de 3 años, en probetas de CPN.

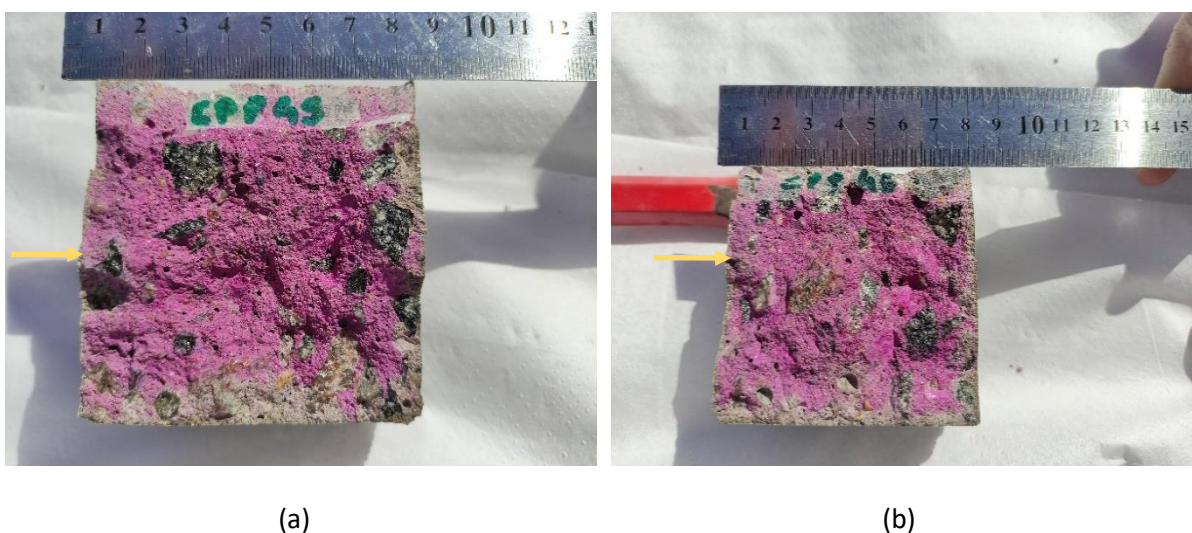


**Figura 4.115.** Ensayo de carbonatación luego de un tiempo de 3 años, en probetas de CPP.

Se observa que, en todos los ensayos a lo largo del trabajo, la profundidad del frente carbonatado es la menor por la cara de terminación (ver flecha amarilla); en otras palabras, a través de dicha cara se presenta la mayor resistencia a la penetración del  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.116.** Ensayo de carbonatación luego de un tiempo de 9 años, en probetas de CPN. Con flecha amarilla se indica la cara de terminación.



**Figura 4.117.** Ensayo de carbonatación luego de un tiempo de 9 años. Probetas de CPP. Con flecha amarilla se indica la cara de terminación.

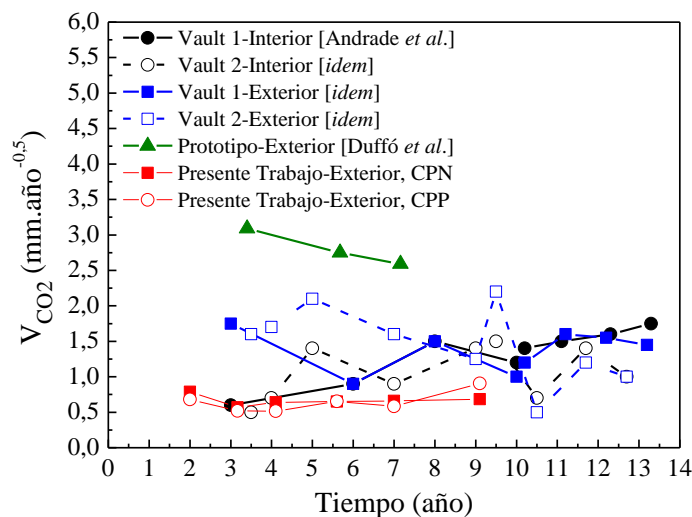
En la figura 4.115 (b) se observa en una probeta CPP (ensayo a los 3 años de edad) una zona de alta penetración de CO<sub>2</sub>, que desacuerda con el resto del perfil carbonatado, así como también con los de las otras dos probetas ensayadas del mismo hormigón. Se observó que en esta zona se desprendió material orgánico, que típicamente proviene de la arena (i.e. tallos secos de plantas), por lo que probablemente la probeta rompió a través de esta por su baja resistencia. La escasa adherencia entre la matriz cementícea y el material orgánico y el efecto de la baja compacidad por una zona de transición pueden explicar la alta penetración del CO<sub>2</sub> en esta zona. En la misma figura se indica (con flecha roja) un material orgánico remanente. Si se tiene en cuenta solo esta zona, la velocidad de carbonatación calculada resulta de 8,43 mm.año<sup>-0,5</sup>. Esto significa que en una zona del recubrimiento se encontrarán restos vegetales de manera tal que se extendieran de manera continua a través de un recubrimiento de 50 mm, se produciría la despasivación del refuerzo al cabo de aproximadamente 35 años. Si dicho

## Resultados y Discusión

material orgánico se encontrara presente en la zona del recubrimiento ocupando extensiones menores, podría permitir que el frente carbonatado alcance los refuerzos en tiempos mayores a los 35 años pero menores a la durabilidad requerida.

En la figura 4.118 se muestran los valores de las velocidades de carbonatación  $V_{CO_2}$  determinadas en el presente trabajo, comparadas con las publicadas oportunamente, relacionadas con el repositorio de RRNB de El Cabril (España) [10]. El mayor valor registrado para el hormigón de CPN fue a los dos años de 0,79 mm.año<sup>-0,5</sup>, valor con el cual la profundidad calculada del frente carbonatado a 300 años de vida es de aproximadamente 14 mm. Del mismo modo, el mayor valor registrado para el hormigón de CPP fue a los 9 años (aprox.) de 0,91 mm.año<sup>-0,5</sup>, y a los 300 años la profundidad calculada del frente carbonatado es de aproximadamente 16 mm. Teniendo en cuenta que para las barreras ingenieriles del repositorio de residuos radioactivos de nivel de actividad bajo el espesor de recubrimiento propuesto es de 50 mm, ambos tipos de hormigón satisfacen el requerimiento de durabilidad. En comparación con los trabajos de la literatura, las velocidades de penetración del CO<sub>2</sub> del presente trabajo se encuentran entre los menores valores reportados.

Respecto a la comparación entre ambos tipos de hormigón, no se aprecian diferencias significativas. Los cual es un resultado favorable en relación al empobrecimiento de la resistencia a la penetración del CO<sub>2</sub> que suelen tener los hormigones fabricados con cemento pórtland puzolánico [23].



**Figura 4.118.** Velocidad de penetración del dióxido de carbono en los hormigones con cemento pórtland normal (CPN) y con cemento pórtland puzolánico (CPP). Comparación con valores reportados en la literatura [10].

# 5 Conclusiones

Se llevaron a cabo tres líneas de trabajo de las que se pueden destacar las conclusiones que se presentan a continuación:

## Sobre las condiciones superficiales preexistentes en el refuerzo

La condición pre-oxidada del refuerzo siempre presentó valores de velocidad de corrosión activa de acuerdo a la clasificación de la literatura, para todos los medios corrosivos. Lo que cambió respecto del medio corrosivo es el valor y desarrollo de la velocidad de corrosión.

Cuando la condición superficial del refuerzo es la pre-oxidada (en ambiente de laboratorio y con humedad relativa del 98 %), los potenciales de corrosión no conciben con la norma ASTM C 876 09, ni con las velocidades de corrosión registradas con otros criterios, referidos al riesgo de fallas establecidos en la bibliografía. Por lo tanto, si un refuerzo posee un grado de pre-oxidación importante, previamente al hormigonado, debe tenerse en cuenta que la medición del potencial de corrosión con valores superiores a los  $-0,200$  VESC de ningún modo asegura baja probabilidad de corrosión activa, como lo predice la norma ASTM.

Los refuerzos con óxidos preexistentes pueden condicionar la pasivación espontánea que se genera cuando la superficie metálica está en contacto con el líquido de poro alcalino del hormigón. En hormigones de edades mayores al periodo de monitoreo de este trabajo, que puedan alcanzar mayores valores de la resistividad eléctrica, las velocidades de corrosión pueden descender hasta tomar valores pasivos, lo que no significa que haya pasividad, sino corrosión activa generalizada con valores muy bajos. En este caso los óxidos formados son voluminosos, a diferencia de aquellos pasivantes, lo cual puede implicar que habrá fisuraciones a tiempos más prolongados.

Respecto de la aplicación en repositorios de RRNB los refuerzos deben estar libres de óxidos, pues, de acuerdo a la conclusión anterior, con un refuerzo pre-oxidado no se cumpliría que la primera etapa del modelo de Tuutti dure como mínimo 300 años (requerimiento de durabilidad). Por el contrario, se partiría de un refuerzo activo y una estructura en la segunda etapa de dicho modelo, y, aunque a tiempos prolongados descienda lo suficiente la velocidad de corrosión podría evolucionar en la misma etapa y fisurar antes del periodo requerido de durabilidad.

En el caso de la condición superficial pre-oxidada, los valores de la velocidad de corrosión son altos en agua potable de red y extremadamente altos en solución marina. En este último medio, la densidad de corriente de corrosión alcanzó valores del mismo orden que densidad de corriente límite de difusión del oxígeno, reportado en la literatura para condiciones equivalentes de exposición.

## Conclusiones

De acuerdo a la velocidad de corrosión, para las tres condiciones superficiales estudiadas, el orden de agresividad de los medios de menor a mayor fue el mismo: ambiente de laboratorio, humedad relativa del 98 %, inmersión parcial en agua potable de red e inmersión parcial en solución de NaCl al 3,5 %.

El pre-pasivado disminuye velocidad de corrosión respecto a la condición as-received. La mejora tiene mayor efecto relativo cuanto más agresivo es el medio, esto es, a mayor agresividad incrementa la velocidad de corrosión con ambas condiciones superficiales, pero relativamente incrementa más con la condición as-received. En general, la velocidad de corrosión en las barras con la condición as-received supera a las que tienen la condición pre-pasivada en menos de orden de magnitud. La excepción fue la inmersión en solución tipo marina en la que la condición las barras pre-pasivadas suelen tener un periodo mayor hasta que se despasivan respecto de la condición as-received. En estos casos, las barras as-received demostraron que en algunos casos la despasivación es repentina y la velocidad de corrosión se incrementa en un orden de magnitud.

Los valores monitoreados de resistividad eléctrica en cada medio corrosivo fueron similares entre las diferentes condiciones superficiales. Por esto, la condición superficial y los productos de corrosión, sean o no pasivos, no incrementan significativamente la resistividad del recubrimiento.

Los potenciales de corrosión disminuyen conforme incrementa la velocidad de corrosión dentro de una evolución hacia la despasivación. No obstante, este comportamiento no permite correlacionar ambos parámetros, ya que una vez que los potenciales de corrosión se encuentran por debajo de cierto valor, valores menores del potencial de corrosión no suponen valores mayores de la velocidad de corrosión, mismo si está última se encuentre activa o evolucionando en tal sentido.

Según el trazado de curvas de polarización de barras en probetas inmersas en solución marina, los potenciales a los que se pican las barras son superiores, en varias centenas de mV, a los potenciales de corrosión de barras que se encuentran pasivas en los diferentes medios corrosivos (incluyendo agua marina). A su vez, en probetas inmersas en solución marina, al decrecer el potencial de corrosión a medida que la velocidad de corrosión se incrementa, este se aleja del potencial al que se pica el refuerzo, lo que sucede para las tres condiciones superficiales.

Según lo mencionado en la conclusión anterior, se propone que la forma en que se despasiva el refuerzo en un medio con cloruro no es por picado, a pesar de producirse por un mecanismo de acidificación paulatino. En este mecanismo, el protón es producido mediante la hidrólisis de cationes del Fe, que se disuelven en el electrolito lentamente a partir de la película pasiva; mientras en la interfaz metal/película pasiva se inyectan nuevos cationes del Fe para formar parte de la película pasiva. En este mecanismo propuesto, en las zonas de transición refuerzo/matriz-cementícea se forman rendijas que permiten la acidificación paulatina si la concentración de cloruro está por encima de cierto umbral. Si bien los resultados obtenidos en este trabajo aportan evidencias, se requiere mayor trabajo en este aspecto para confirmar el mecanismo propuesto.

## Sobre la determinación de la velocidad de corrosión en estado pasivo

A partir de barridos catódicos casi estacionarios se demostró que las curvas trazadas responden a un comportamiento de Tafel, lo que permitió medir la densidad de corriente de corrosión por extrapolación en la zona lineal de la recta hasta el potencial de corrosión. La velocidad de barrido requerida para el desarrollo de una curva estacionaria debe ser como mucho de  $0,005 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

De las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica hasta una frecuencia tan baja como 0,1 mHz, se obtuvieron diagramas de Bode que se pudieron ajustar con el modelo de Randles, con un elemento de fase constante. Del ajuste se calcularon resistencia eléctrica de la matriz  $R_e$ , los parámetros  $\alpha$  e  $Y_0$  del CPE y  $R_t$ . Con la  $R_t$  se calcularon valores de  $i_{corr}$  similares los de la extrapolación de la recta de Tafel catódica.

Se ajustó con éxito las curvas de PCC a diferentes velocidades de barrido con el modelo de Randles más robusto, prediciendo este modelo los resultados experimentales con un error menor al 15 %.

Los parámetros ajustados, mediante el modelo a las curvas de PCC son independientes de la velocidad de barrido. Los que se demostró a partir de las diferencias relativas de cada parámetro a las diferentes velocidades de barrido.

Existe una coincidencia en la estimación de la  $i_{corr}$  por medio del ajuste del modelo (robusto) a las curvas de PCC y mediante EIE y la extrapolación de la recta de Tafel catódica, con una diferencia relativa menor al 50 % (incerteza máxima en la literatura). A su vez,  $\alpha$  e  $Y_0$  (del CPE) calculados a partir de EIE, y las pendientes de Tafel  $\beta_c$ , calculadas gráficamente a partir de los barrios más lentos de PCC, fueron similares a los calculados por medio de los ajustes a las curvas de PCC.

Los valores  $i_{corr}$ , resultantes de todas las técnicas electroquímicas a los 38 días (segundo mes) después de curadas las probetas, resultaron ser de la mitad a un cuarto del umbral de 0,01  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  propuesto para repositorios de RRNB. A los 572 días (décimo octavo mes), la velocidad de corrosión disminuyó en un orden de magnitud, lo que resulta favorable.

La independencia entre los parámetros del modelo ajustados a las curvas experimentales de PCC a las diferentes velocidades de barrido, y, la concordancia entre estos y los obtenidos a partir de EIE y extrapolación de la recta de Tafel catódica permitieron darle un marco de validez a la aplicación de la técnica de PCC con barridos rápidos y el respectivo ajuste del modelo.

Las técnicas de extrapolación de la recta de Tafel y EIE requieren de un tiempo de ensayo mayor a un día. A diferencia de estas dos, la técnica de PCC aplicada con una velocidad de barrido de 1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  y el respectivo ajuste del modelo, tiene una duración de 10 min., consiguiendo resultados equivalentes. Esto hace esta última técnica aplicable al monitoreo de estructuras en servicio.

## Sobre el monitoreo en campo

Las resistividades medidas con un instrumento comercial y por medio de electrodos auxiliares embebidos resultaron similares, tanto los valores registrados como su influencia leve e inversa con la temperatura. Las probetas fabricadas con cemento portland puzolánico desarrollaron en el tiempo valores de la resistividad de aproximadamente el doble que el de las probetas con cemento portland normal. Los sensores presentaron diferencias similares entre las probetas con diferente tipo de cemento, pero tuvieron mayor oscilación con la temperatura.

Los valores del potencial de corrosión monitoreados por medio de los tres métodos (i.e., sensores de corrosión, instrumento comercial y electrodos auxiliares embebidos) evolucionaron de manera creciente, desde el intervalo de probabilidad de corrosión intermedia hacia el de probabilidad de corrosión baja y se mantuvieron en este. El periodo que tardan en encontrarse los valores en el intervalo de probabilidad de corrosión baja es menor en las mediciones con electrodos embebidos, le

## Conclusiones

siguieron las realizadas con el instrumento comercial y los más prolongados fueron los registrados con los sensores. En el caso de las probetas fabricadas con cemento portland normal, de acuerdo con los resultados de los sensores, aún al final del periodo de monitoreo se registraron valores que se encuentran en torno del límite entre los intervalos de probabilidad de corrosión baja e intermedia.

La densidad de corriente de corrosión es más de un orden de magnitud inferior a la que se obtendría si se la considerara igual a la densidad de corriente límite de difusión del oxígeno. Esto demuestra que en el proceso corrosivo el oxígeno reacciona con una cinética controlada por transferencia de carga.

Resultó ventajosa la inclusión de electrodos embebidos para el monitoreo de la corrosión del refuerzo de hormigón, ya que, además de permitir medir la resistividad eléctrica y el potencial de corrosión, y permite implementar diferentes técnicas para la medición de la velocidad de corrosión y contar con los datos de las mediciones para su procesado, los que no es permitido con el instrumentos comerciales.

El empleo de los sensores de corrosión resulta representativo del proceso de corrosión de un refuerzo comercial, ya que, empleando la misma técnica de medición y procesado de datos, los valores de la velocidad de corrosión coincidieron con los de las barras refuerzo medidos con electrodos auxiliares embebidos

Para las barras refuerzo, los valores de  $v_{corr}$  medidos mediante los electrodos auxiliares embebidos y a partir de la  $R_t$  calculada por ajuste (con el modelo de Randles más simple, con capacitor ideal) fueron similares a los registrados mediante la medición con el instrumento comercial, el cual aplica la misma técnica de medición pero se desconoce su método de procesamiento de datos.

Se demostró que puede emplearse en campo técnica de polarización cíclica catódica con velocidades de barrido rápidas y un ajuste del modelo mencionado de Randles robusto, lo cual fue posible debido a la inclusión de electrodos auxiliares embebidos para medir las barras refuerzo.

Se midieron, por medio del método mencionado en los dos ítems anteriores, velocidades de corrosión en las barras refuerzo un orden de magnitud menores a las registradas mediante el instrumento comercial y el ajuste a la curva experimental del pulso galvanostático.

El modelo de Randles usado para ajustar a las curvas de polarización cíclica catódica es más completo que el utilizado para ajustar las curvas del pulso galvanostático, involucrando mayor cantidad de parámetros e hipótesis. Por lo que la velocidad de corrosión calculada mediante el modelo que ajusta las curvas de la polarización cíclica catódica se considera más aproximada a la real. No obstante, posteriores estudios deben realizarse para la comprensión del fenómeno de pasividad del acero en hormigón, para medir con mayor precisión la velocidad de corrosión

Respecto al valor umbral de la velocidad de corrosión ( $0,1 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ ), requerido para la aplicación en repositorios de RRNB, por medio de los sensores y la técnica de pulso galvanostático con cálculo directo se han registrado valores superiores, sin embargo fueron pasivos respecto a la clasificación de la literatura. Al mismo tiempo, con la medición directa en las barras refuerzo, por la característica de evolución decreciente de este parámetro, en los últimos dos años de monitoreo se registraron valores inferiores al umbral, solo cuando las temperaturas fueron inferiores. A su vez, mediante el ajuste, con el modelo Randles simple, de las curvas experimentales de la aplicación del pulso galvanostático, se calcularon en las barras valores que permanecieron definitivamente inferiores al umbral en los últimos dos años. Con el instrumento comercial, los resultados fueron similares a los últimos mencionados.

Las diferencias en la velocidad de corrosión entre barras refuerzo y mallas electro-soldadas en zonas con y sin soldadura no fueron significativas.

Desde el punto de vista de la penetración del dióxido de carbono, las formulaciones de hormigón ensayadas demostraron su aptitud para ser empleadas en la construcción de un repositorio de RRNB, pues tomando el máximo valor medido de velocidad de carbonatación, la penetración calculada al cabo de 300 años sería de 16 mm, menor al espesor de recubrimiento propuesto que debe ser de 50 mm.

De acuerdo a los resultados de este trabajo, no hay diferencias significativas respecto al comportamiento a la corrosión del refuerzo según el tipo de cemento. Sin embargo, se observaron fisuras en las probetas fabricadas con cemento pórtland normal. En la cara del recubrimiento de la malla electrosoldada de una de estas probetas y sobre una zona con soldadura de la malla, estas fisuras fueron las de mayor tamaño y, coincidentemente, se observó un incremento en la velocidad de corrosión medida en dicha zona y un descenso del potencial de corrosión. Si bien se sugiere el empleo de cemento órtland puzolánico, queda, para trabajos posteriores, el estudio de otras formulaciones con cemento pórtland normal.

Al mismo tiempo, los mayores valores de la resistividad eléctrica registrados en las probetas con cemento pórtland puzolánico dan la pauta de una matriz con menor porosidad, lo que podría verse reflejado en una mayor resistencia a la penetración de cloruro. En este sentido, se proponen trabajos comparativos posteriores, exponiendo probetas fabricadas con ambos tipos de cemento en ambientes con cloruro, ya sea para medir la penetración de esta especie como la corrosión del refuerzo.

Conclusiones

# 6 Apéndices

## 6.1 Apéndice A: Sistemas

### 6.1.1 Representación matemática de sistemas

Un sistema es una representación matemática de un proceso físico, fisicoquímico, mecánico, etc., al que, si se lo perturba temporalmente mediante una señal de entrada  $x(t)$ , este responde con una señal de salida  $y(t)$  [140], como se lo esquematiza en la figura A1.



**Figura A1.** Esquematización general de un sistema.

El acero pasivo en hormigón suele representarse electroquímicamente mediante el circuito de Randles, en el que para bajas polarizaciones es válido el modelo de la figura 3.20 (a), mientras que, si las polarizaciones aplicadas son mayores, es válido el de la figura 3.20 (b).

El concepto de sistema es tan general que cada uno de los elementos de los circuitos de la figura 3.20 (a) y (b) puede interpretarse como un sistema. A su vez, la combinación de estos formando un circuito también es un sistema nuevo y más complejo, cuyo comportamiento dependerá de sus elementos y sus configuraciones. En forma general, se puede clasificar a los sistemas según algunas características a partir de las cuales el tratamiento matemático se simplifica. Estas simplificaciones tienen importancia a la hora de describir los sistemas reales. En lo que sigue se discuten estas características.

## 6.1.2 Sistemas estables

Se dice que un sistema es estable si y solo si toda entrada acotada  $x(t)$  genera una salida acotada  $y(t)$  [140,141]. Esto es, si  $x(t)$  está acotada, existe una constante  $M_x$  tal que

$$|x(t)| \leq M_x < \infty, \text{ para todo } t, \quad (\text{A1})$$

entonces, de forma similar, la salida está acotada y existe una constante  $M_y$  tal que

$$|y(t)| \leq M_y < \infty, \text{ para todo } t \quad (\text{A2})$$

Esta propiedad será retomada y aplicada a los sistemas “lineales e invariantes en el tiempo” en la sección 6.1.12.

## 6.1.3 Sistema causal

Se dice que un sistema es causal si la salida  $y(t)$  del mismo en cualquier instante  $t$  solo depende de la entrada al instante actual y/o instantes pasados, pero no depende de la entrada a instantes posteriores (futuros) [140,141].

Los sistemas físicos naturales poseen respuestas a una entrada exterior que no anticipa valores futuros de la misma. La salida en un instante dado estará relacionada con la entrada al mismo instante y también puede relacionarse con el efecto acumulativo debido a los valores tomados por dicha entrada en los instantes anteriores. Esta propiedad es una propiedad fundamental de los sistemas físicos naturales: el pasado no depende de lo que pase en el futuro, la realidad física se considera como un sistema causal.

Luego de definir las propiedades de un sistema **lineal e invariante en el tiempo**, se le aplicará la condición de causalidad para analizar características resultantes.

## 6.1.4 Invariancia en el tiempo

Se dice que un sistema es invariante en el tiempo si su característica de entrada-salida no cambia con el tiempo. En términos matemáticos, suponiendo que se dispone de un sistema en estado estacionario que cuando es perturbado con una señal de entrada  $x(t)$  genera una salida  $y(t)$ , si la misma señal de entrada se retarda en un tiempo  $t_0$ , proporcionando  $x(t - t_0)$  al sistema, la señal de respuesta será  $y(t - t_0)$ , tal como se esquematiza en la figura A2 [140,141].

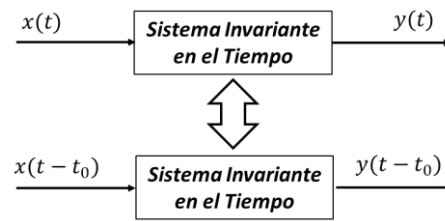


Figura A2. Representación esquemática de un sistema invariante en el tiempo.

La invariancia en el tiempo se relaciona físicamente con el hecho de que las características intrínsecas de un sistema permanecen inalteradas en términos experimentales. Al retrasarse o adelantarse la perturbación de entrada se encontrará con el mismo sistema, ya que este permanece inalterado. Esto requiere que se verifiquen tres restricciones durante la aplicación de cualquier entrada:

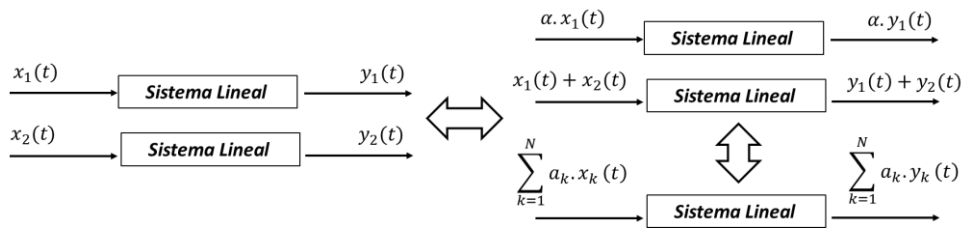
- No existen procesos internos de relajación irreversibles dentro del sistema que cambien las características intrínsecas, como por ejemplo, cambios de fase irreversibles, aparición de fisuras o daños mecánicos, etc.
- Las interacciones físicas con el medio ambiente no provocan cambios significativos al sistema, es decir las modificaciones en las características intrínsecas (i.e., capacidades y resistencias que caracterizan al sistema) son despreciables en términos experimentales.
- Las perturbaciones aplicadas son de magnitud lo suficientemente pequeña como para no provocar cambios significativos en las características intrínsecas. (o sea, no se generan en los procesos internos cambios irreversibles)

## 6.1.5 Linealidad

Un sistema lineal es aquel que posee la propiedad de superposición: si una entrada consiste en la suma ponderada de diferentes señales, entonces la salida es simplemente la suma con la misma ponderación de las respuestas del sistema a cada una de estas señales (ver figura A3) [140,141]. Matemáticamente, sea  $y_1(t)$  la respuesta del sistema a la entrada  $x_1(t)$ , y sea  $y_2(t)$  la respuesta del sistema a la entrada  $x_2(t)$ , siendo  $x_1(t)$  y  $x_2(t)$  linealmente independientes, entonces, el sistema es lineal si cumple:

1. **Superposición:** la respuesta a  $x_1(t) + x_2(t)$  es  $y_1(t) + y_2(t)$ .
2. **Escalado:** la respuesta a  $a \cdot x_1(t)$  es  $a \cdot y_1(t)$ , donde  $a$  es una constante cualquiera.

A partir de estas propiedades se puede demostrar que si  $x_k(t)$ ,  $k = 1, 2, \dots, n$  son un conjunto de entradas a un sistema lineal con las correspondientes salidas  $y_k(t)$ , entonces, la respuesta a una combinación lineal de estas entradas  $x(t) = \sum_k a_k x_k(t)$  es  $y(t) = \sum_k a_k y_k(t)$ .



**Figura A3.** Representación esquemática de un sistema lineal y sus propiedades.

## 6.1.6 Sistema Lineal e Invariante en el Tiempo

Como lo indica su nombre, los sistemas lineales e invariantes en el tiempo son aquellos que verifican la propiedad de linealidad e invariancia en el tiempo, cuya notación abreviada es **LTI (Lineal and Time Invariant)**. Muchos sistemas pueden describirse matemáticamente en el dominio del tiempo mediante expresiones matemáticas que relacionan la entrada con la salida, las cuales son compatibles con ambas propiedades. Estas relaciones o modelos matemáticos en el **dominio del tiempo** pueden tomar dos formas según sean estos **ordinarios y no ordinarios**, que serán discutidos luego en profundidad. Al mismo tiempo, todos los sistemas LTI poseen una forma general de expresar la salida a partir de la entrada en el dominio del tiempo a partir de una operación matemática que involucra una función que caracteriza al sistema. A partir de esta relación temporal se puede obtener una relación en el dominio de las frecuencias entre las transformadas de Fourier o Laplace de la entrada, la salida y la función característica del sistema. También, incluyendo las condiciones de causalidad y estabilidad, asociadas a los sistemas reales, se impondrán restricciones matemáticas que simplifican desarrollo.

## 6.1.7 Sistema ordinario

Se puede describir matemáticamente en el dominio del tiempo mediante una ecuación diferencial lineal a coeficientes constantes como la siguiente [142]

$$\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x(t)}{dt^p} \quad (A3)$$

Donde  $k$ ,  $n$ ,  $p$  y  $m$  toman valores enteros no negativos. Las expresiones de  $\frac{d^k y}{dt^k}$  son las derivadas de orden  $k$  de la salida, a excepción del término de  $k = 0$  que corresponde simplemente a la salida sin derivar. Las expresiones de  $\frac{d^p x}{dt^p}$  son las derivadas de orden  $p$  de la entrada, a excepción del término de  $p = 0$  que corresponde simplemente al de la expresión de la entrada. Cada  $a_k$  es un coeficiente constante que multiplica la derivada de orden  $k$  de la salida, mientras que  $a_0$  lo hace con la salida sin derivar. Cuando  $a_k$  es nulo significa que dicha derivada estará ausente en la ecuación, mientras que lo mismo sucede respecto de la salida si lo es  $a_0$ . De igual manera sucede con  $b_p$  respecto de las derivadas de la entrada y con  $b_0$  respecto de la entrada sin derivar.

Los coeficientes  $a_k$  y  $b_p$  tienen asociadas las propiedades intrínsecas del sistema, por ejemplo, si se tratara de un circuito eléctrico o electroquímico, constarán de capacitancias, resistencias e inductores o cocientes entre estos.

A continuación, se demostrarán las propiedades de linealidad e invariancia en el tiempo de manera general para los sistemas que pueden describirse matemáticamente con una expresión del tipo (A3).

### 6.1.7.1 Linealidad de sistemas ordinarios

Dadas dos señales linealmente independientes,  $x_1(t)$  y  $x_2(t)$  cuyas respuestas son  $y_1(t)$  e  $y_2(t)$  respectivamente, de acuerdo con (A3), resulta

$$\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_1(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(t)}{dt^p} \quad (A4)$$

$$\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_2(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_2(t)}{dt^p} \quad (A5)$$

A continuación, se demostrará que este tipo de sistema verifica las propiedades de linealidad, es decir, la propiedad de superposición y la de escalado.

**Superposición:** Si se perturba ahora al sistema con una señal que es la superposición de  $x_1(t)$  y  $x_2(t)$ , reemplazando en (A3), haciendo uso de las propiedades de linealidad de las derivadas y teniendo en cuenta las relaciones entre ambas entradas y salida expresadas en las dos ecuaciones anteriores, se tiene que

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y(t)}{dt^k} &= \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p (x_1(t)+x_2(t))}{dt^p} = \sum_{p=0}^m b_p \left( \frac{d^p x_1(t)}{dt^p} + \frac{d^p x_2(t)}{dt^p} \right) = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(t)}{dt^p} + \\ &\sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_2(t)}{dt^p} = \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_1(t)}{dt^k} + \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_2(t)}{dt^k} = \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k (y_1(t)+y_2(t))}{dt^k} \end{aligned} \quad (A6)$$

Quedando así probada la propiedad de superposición.

**Escalado:** Si se perturba al sistema con una de las señales anteriores amplificada (o atenuada) en un factor  $\gamma$ , reemplazando en (A3) y aprovechando las propiedades de linealidad de las derivadas, se llega a

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y(t)}{dt^k} &= \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p (\gamma \cdot x_1(t))}{dt^p} = \gamma \cdot \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p (x_1(t))}{dt^p} = \gamma \cdot \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_1(t)}{dt^k} = \\ &\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k (\gamma \cdot y_1(t))}{dt^k} \end{aligned} \quad (A7)$$

Queda así probada propiedad de escalado.

### 6.1.7.2 Invariancia en el Tiempo

La invariancia en el tiempo consiste en que no se produzcan cambios significativos, a los efectos experimentales, de modo que las propiedades intrínsecas del sistema y sus componentes permanecerán inalteradas. Por lo tanto, al perturbar al sistema con la misma entrada aplicada en un instante anterior o posterior, el sistema será el mismo y por lo tanto responderá de la misma manera siempre a partir del instante en que se aplique en que se lo perturbe. En el caso más general de un sistema lineal, aún sin la restricción de ser constantes los coeficientes, la ecuación (A3) se escribe como

$$\sum_{k=0}^n a_k(t) \frac{d^k y(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p(t) \frac{d^p x(t)}{dt^p} \quad (\text{A8})$$

Al perturbar con una entrada retardada o adelantada en el tiempo  $x(t) = x_1(t - t_0)$ , resulta

$$\sum_{k=0}^n a_k(t) \frac{d^k y(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p(t) \frac{d^p x_1(t-t_0)}{dt^p} \quad (\text{A9})$$

Teniendo en cuenta que los coeficientes son constantes

$$\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(t-t_0)}{dt^p} \quad (\text{A10})$$

Tomando  $z = t - t_0$  y teniendo en cuenta que  $dz = dt$ , resulta

$$\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y(t)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(t-t_0)}{dt^p} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(z)}{dz^p} \quad (\text{A11})$$

De acuerdo con la hipótesis planteada en (A4)

$$\sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(z)}{dz^p} = \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_1(z)}{dz^k} = \sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_1(t-t_0)}{dt^k} \quad (\text{A12})$$

Por lo tanto

$$\sum_{k=0}^n a_k \frac{d^k y_1(t-t_0)}{dt^k} = \sum_{p=0}^m b_p \frac{d^p x_1(t-t_0)}{dt^p} \quad (\text{A13})$$

Queda probada la segunda propiedad de invariancia en el tiempo.

## 6.1.8 Sistema LTI no ordinario

Se describen matemáticamente mediante una ecuación como la del ítem anterior, pero con uno o más términos integro-diferenciales denominados como derivadas de orden fraccionario que suelen resolverse directamente de manera numérica. Un ejemplo de esto se da cuando se tiene un **elemento de fase constante**, o bien, cuando uno o más de estos elementos se presentan en un circuito.

## 6.1.9 Sistema LTI en el dominio del tiempo

El objetivo de esta sección es obtener expresiones matemáticas que permitan agregar relaciones entre la entrada y la salida en el dominio del tiempo y de la frecuencia para sistemas que cumplen con la propiedad de ser lineales e invariantes en el tiempo. Para esto, en el dominio continuo del tiempo se parte de una de las propiedades de la función impulso unitario o también denominado delta de Dirac  $\delta(t)$ . Dicha propiedad permite representar a cualquier función acotada y de variable real  $x(t)$  de la siguiente manera [140,143]

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot \delta(t - \tau) d\tau \quad (\text{A14})$$

La integral (A14) puede pensarse como una suma en el continuo, la cual describe a la función  $x(t)$  como una combinación lineal de funciones impulso unitario desplazadas en  $\tau$  cuyo peso de cada una es  $x(\tau)$ .

Si el sistema es **lineal**, que por ahora no se restringe a ser invariante en el tiempo, la ecuación (A14) permite expresar la respuesta del sistema como una combinación lineal semejante. Esto es, combinando las respuestas a los impulsos unitarios desplazados en  $\tau$  y siendo  $x(\tau)$  el peso de cada una de estas funciones se tiene que

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot h(t, \tau) d\tau \quad (\text{A15})$$

donde  $h(t, \tau)$  es la respuesta temporal que tiene el sistema a cada impulso unitario desplazado en  $\tau$  [143].

Si el sistema es además **invariante en el tiempo** y la respuesta al impulso unitario centrado en el origen  $\delta(t)$  es  $h(t)$ , cada impulso unitario desplazado en  $\tau$  tiene como respuesta la que tiene el impulso centrado en el origen, pero con el mismo desplazamiento. Por lo tanto, conocida la respuesta al impulso unitario de un sistema lineal e invariante en el tiempo, se puede obtener la respuesta de este a cualquier entrada [140,141,143], o sea

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot h(t - \tau) d\tau. \quad (\text{A16})$$

La ecuación (A16) es totalmente general para los sistemas LTI y pone de manifiesto que la función  $h(t)$  es la que caracteriza a este tipo de sistemas. En efecto, obsérvese que si la entrada  $x(t)$  es el impulso unitario el valor de  $y(t)$  es igual a  $h(t)$ , lo que demuestra que  $h(t)$  es la respuesta de un impulso unitario en un sistema LTI.

El tipo de operación integral como en las ecuaciones (A14) y (A16), para dos funciones cualesquiera, se denomina convolución. En forma simbólica, la convolución entre dos funciones se expresa por medio de la siguiente ecuación para  $x$  y  $h$

$$y(t) = x * h(t) \quad (\text{A17})$$

La convolución entre dos funciones tiene la propiedad de ser conmutativa [140,141,143]

$$y(t) = x * h(t) = h * x(t) \quad (\text{A18})$$

Por lo tanto

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot h(t - \tau) d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau \quad (\text{A19})$$

Es muy importante remarcar que en la función  $h(t)$  está toda la información del sistema, puesto que por medio de la convolución de la ec. (A19) se puede obtener la salida para cualquier tipo de perturbación  $x(t)$  [141,143,144].

## 6.1.10 Sistema LTI causal

Se ha definido (sección 6.1.3) que un sistema es causal cuando su salida en el instante  $t$  solo depende de la entrada al instante actual e instantes anteriores. En otras palabras, la salida del sistema en un determinado instante  $t$ , solo depende de los valores de  $x(t')$  para  $t' \leq t$ .

En el caso de un sistema LTI, la causalidad impone restricciones importantes a la respuesta  $h(t)$ . Si se considera un sistema LTI con una salida en el instante  $t$  dada por la integral de la convolución de (A19)

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau = \int_{-\infty}^0 h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau + \int_0^{+\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau \quad (\text{A20})$$

Se tiene que, en la rama negativa de la integral, al ser  $\tau$  negativo, la entrada estaría evaluándose en instantes posteriores a  $t$ , pues su argumento sería igual  $t + |\tau|$ . De ser así, la salida dependería de la entrada a instantes posteriores y el sistema perdería la propiedad de causalidad. Por lo tanto, la rama negativa de la convolución deberá ser nula, condición que se da para cualquier tipo de entrada, si y solo si, la respuesta al impulso es nula para instantes de tiempo negativos.

Por lo tanto, un sistema LTI es causal si y solo si

$$h(t) = 0, \text{ para todo } t < 0 \quad (\text{A21})$$

y su respuesta toma la forma [143],

$$y(t) = \int_0^{+\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau = \int_{-\infty}^t x(\tau) \cdot h(t - \tau) d\tau \quad (\text{A22})$$

## 6.1.11 Sistema LTI causal y entradas causales

Se denomina a una señal  $x(t)$  como causal a la que es nula para todo instante de tiempo anterior al que se tome como cero [142,145], o sea

$$x(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ f(t), & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A23})$$

Matemáticamente se incluye el instante de  $t = 0$ , cuando la señal de entrada está siendo aplicada.

Las señales causales están asociadas a las perturbaciones reales que se aplican a los sistemas también reales. Esto es, previamente a perturbar un sistema, este se encuentra en reposo o en estado estacionario, lo que corresponde a la rama nula de la entrada para instantes de tiempo negativos. A partir de un instante tomado convencionalmente como instante inicial, se aplica la señal de entrada, que en electroquímica puede ser un potencial o una corriente.

En cuanto a la salida, puede obtenerse una propiedad matemática que surge de combinar la relación (A22) para un sistema causal y la relación (A23) para una entrada causal. En la expresión del tercer miembro de (A22), cuando  $t < 0$ ,  $x(\tau)$  toma valores nulos, pues la integral solo barre valores negativos de  $\tau$  hasta  $t$ . En consecuencia, la salida  $y(\tau)$  toma valores nulos si  $t < 0$ . Cuando  $t > 0$  la integral sigue

barriendo valores nulos cuando  $\tau < 0$ , y deja de ser nula a partir de  $\tau = 0$ . Por lo tanto, para un sistema LTI causal cuya entrada es causal, la salida resulta [142,145],

$$y(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \int_0^t x(\tau) \cdot h(t - \tau) d\tau, & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A24})$$

### 6.1.12 Sistema LTI estable

Partiendo de (A16), si se tiene en cuenta que la entrada es acotada, tal como lo expresa la relación (A1), y el sistema es estable, es decir la respuesta a una entrada acotada es acotada según la relación (A2), se tiene que [143,144]

$$|y(t)| = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) \cdot x(t - \tau) d\tau \right| < M_x \cdot \left| \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) d\tau \right| \quad (\text{A25})$$

Para cumplirse que  $|y(t)| \leq M_y$ , deberá cumplirse que la integral impropia de  $h(\tau)$  exista, de modo que

$$\left| \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) d\tau \right| \leq M_h \quad (\text{A26})$$

Por lo que basta tomar  $M_y = M_h \cdot M_x$  para acotar el valor absoluto de la integral de la función característica. Por consiguiente, la condición necesaria y suficiente para que un sistema sea estable es que su función característica posea integral impropia. En general, en la bibliografía se pide la condición más exigente de ser esta de módulo integrable [144].

Una propiedad adicional que tendrá la función característica, que se desprende de la propiedad de poseer integral impropia, es que converge a un valor nulo para tiempos grandes, es decir

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} h(t) = 0 \quad (\text{A27})$$

Por último, se destaca que las condiciones (A26) y (A27) no garantizan que la función  $h(t)$  sea acotada, de hecho, esta función es la respuesta al impulso unitario, el cual es infinito en  $t = 0$ , es decir, no es una entrada acotada. Sin embargo, que diverja en algún instante de tiempo (en sistemas reales generalmente en  $t = 0$ ), no invalida las propiedades mencionadas.

### 6.1.13 Sistemas LTI en el dominio de la frecuencia

Otra forma de abordar el problema, y desde donde se suele trabajar experimentalmente, es el tratamiento en el dominio de las frecuencias, para lo cual se aplica la transformada de Fourier o de Laplace en ambos miembros de la ecuación (A16). En este procedimiento se tiene en cuenta la propiedad de la transformada de Fourier o Laplace de la convolución entre dos funciones, las cuales poseen cada una transformada de Fourier o Laplace independientemente y que da como resultado el producto de las transformadas entre cada una de estas. Es decir, para la transformada de Fourier se tiene que [146]

$$y(t) = x * h(t) \xrightarrow{\mathcal{F}} Y(\omega) = H(\omega).X(\omega) \quad (\text{A28})$$

Siendo  $Y(\omega)$ ,  $X(\omega)$  y  $H(\omega)$  las transformadas de Fourier de  $y(t)$ ,  $x(t)$  y  $h(t)$  respectivamente. Análogamente, si se emplea por la transformada de Laplace [142,145]

$$y(t) = x * h(t) \xrightarrow{\mathcal{L}} Y(s) = H(s).X(s) \quad (\text{A29})$$

Tanto la función  $H(\omega)$  como  $H(s)$  se denominan **función transferencia o respuesta en frecuencia** del sistema, siendo las transformadas de Fourier y Laplace de  $h(t)$  respectivamente y, al igual que esta última, son funciones que caracterizan totalmente a un sistema LTI, pero en el dominio de la frecuencia. A partir de (A28) y (A29) pueden expresarse  $H(\omega)$  y  $H(s)$  como el cociente entre las transformadas de la salida y la entrada [142,146]

$$H(\omega) = Y(\omega)/X(\omega) \quad (\text{A30})$$

$$H(s) = Y(s)/X(s) \quad (\text{A31})$$

Para cualquier función que posea transformada de Laplace y de Fourier, existe una relación entre estas dos que puede observarse a partir de sus expresiones:

#### 1. Transformada de Laplace

$$\mathcal{L}(h)(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t).e^{-st} dt \quad (\text{A32})$$

Al ser  $s$  es una variable compleja, se escribe como  $s = \sigma + i\omega$ , por lo tanto

$$\mathcal{L}(h)(s) = H(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t).e^{-(\sigma+i\omega)t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t).e^{-\sigma t} e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A33})$$

#### 2. Transformada de Fourier

$$\mathcal{F}(h)(\omega) = H(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t).e^{-i\omega t} dt \quad (\text{A34})$$

La comparación de las expresiones (A33) y (A34) sugiere que la transformada de Laplace es una operación matemática más general que la de Fourier, siendo esta última un caso particular de la primera. Es decir, cuando la parte real de  $s$  es nula, la transformada de Laplace es idéntica a la de Fourier.

Cabe destacar que para sistemas LTI reales físicos, la función característica  $h(t)$  siempre tomará valores reales. Sin embargo, su transformada de Fourier es en general compleja y de variable real  $\omega$ . La transformada de Fourier de funciones reales tiene la propiedad de la simetría conjugada [146], esto es,

$$H(-\omega) = \overline{H(\omega)}, \text{ o bien } H(\omega) = \overline{H(-\omega)} \quad (\text{A35})$$

Esta propiedad será utilizada más adelante en el análisis de sistemas LTI con corriente alterna.

### 6.1.14 Autovalores y autofunciones de sistemas LTI

En la mayoría de los tratamientos matemáticos de problemas en la física, ingeniería y físico química, la identificación de autovalores y sus autofunciones asociadas a ciertas operaciones matemáticas

involucradas, proporciona ventajas por la simplificación de los procesos resolutivos, las expresiones resultantes y también en la interpretación de los resultados.

Dado un sistema LTI cualquiera, si se le aplica la siguiente entrada

$$x(t) = e^{st} \quad (\text{A36})$$

Siendo  $s$ , una variable compleja, es decir, su forma es

$$s = \sigma + i\omega \quad (\text{A37})$$

Si se reemplaza dicha entrada en (A16) se tiene que,

$$y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) \cdot e^{s((t-\tau))} d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) \cdot e^{st} \cdot e^{-s\tau} d\tau = e^{st} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) \cdot e^{-s\tau} d\tau \quad (\text{A38})$$

Si se observa el cuarto miembro de la expresión anterior, la integral impropia resultante es la transformada de Laplace de la función característica del sistema  $h(t)$ , resultando la salida [142]

$$y(t) = H(s) \cdot e^{st} \quad (\text{A39})$$

Por lo tanto, para cada valor que toma  $s$ , el sistema LTI posee autovalor [142]

$$\mathcal{L}(h)(s) = H(s) \quad (\text{A40})$$

Y su autofunción asociada es la entrada [142]

$$x(t) = e^{st} \quad (\text{A41})$$

Si la parte real de  $s$  es nula ( $\sigma = 0$  , entonces  $s = i\omega$ ), se tendrá que la función transferencia estará dada por la transformada de Fourier de  $h(t)$  y para cada valor que tome  $\omega$  el autovalor del sistema es [146]

$$\mathcal{F}(h)(\omega) = H(\omega) \quad (\text{A42})$$

Su autofunción asociada es la entrada

$$x(t) = e^{i\omega t} \quad (\text{A43})$$

y la respuesta a dicha autofunción es [146]:

$$y(t) = H(\omega) \cdot e^{i\omega t} \quad (\text{A44})$$

Expresando  $H(\omega)$  mediante la relación de Euler la ecuación (A44), resulta

$$y(t) = |H(\omega)| \cdot e^{i\theta} \cdot e^{i\omega t} = |H(\omega)| \cdot e^{i(\omega t + \theta)} \quad (\text{A45})$$

En donde  $\theta$  es el argumento principal o también llamado fase de  $H(\omega)$ , que puede ser función de  $\omega$ .

### 6.1.15 Sistemas LTI con corriente alterna

Un potencial alterno puede expresarse de manera general mediante funciones seno o coseno y presentar una fase inicial. Sin embargo, como estas funciones están desfasada en  $\pi/2$  una respecto de la otra, puede compensarse dicho desfasaje en cualquiera de ellas (seno o coseno) para expresar un potencial alterno de manera general y de la siguiente manera

$$E(t) = E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \beta) \quad (\text{A46})$$

Reescribiendo la función seno en su forma exponencial a partir de las relaciones de Euler

$$E(t) = E_0 \cdot \frac{e^{i(\omega t + \beta)} - e^{-i(\omega t + \beta)}}{2i} = E_0 \cdot \frac{e^{i\beta} e^{i\omega t} - e^{-i\beta} e^{-i\omega t}}{2i} \quad (\text{A47})$$

La expresión (A47) contiene dos autofunciones del tipo expresado en (A43), en donde una de ellas está evaluada en un valor de  $\omega$  que es exactamente el de la otra, pero de signo opuesto, por lo tanto

$$I(t) = \frac{E_0}{2i} (H(\omega) \cdot e^{i\beta} \cdot e^{i\omega t} - H(-\omega) \cdot e^{-i\beta} \cdot e^{-i\omega t}) = \frac{E_0}{2i} (H(\omega) \cdot e^{i(\omega t + \beta)} - H(-\omega) \cdot e^{-i(\omega t + \beta)}) \quad (\text{A48})$$

Teniendo en cuenta la propiedad de la simetría conjugada para la transformada de Fourier de funciones reales expuesta en (A35), y expresando a  $H(\omega)$  mediante la relación de Euler:

$$I(t) = \frac{E_0}{2i} (|H(\omega)| \cdot e^{i(\omega t + \beta + \theta)} - \overline{|H(\omega)|} \cdot e^{-i(\omega t + \beta + \theta)}) \quad (\text{A49})$$

Como el módulo de todo número complejo y su conjugado son idénticos, se tiene que:

$$I(t) = \frac{|H(\omega)| \cdot E_0}{2i} (e^{i(\omega t + \beta + \theta)} - e^{-i(\omega t + \beta + \theta)}) \quad (\text{A50})$$

que puede expresarse como:

$$I(t) = |H(\omega)| \cdot E_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \beta + \theta) \quad (\text{A51})$$

Como puede verse en (A51), la amplitud de la corriente depende de la amplitud del potencial alterno de entrada del sistema y del módulo de la función transferencia, el que a su vez depende del valor de la frecuencia. Por lo tanto, la amplitud de la corriente es

$$I_0(\omega) = |H(\omega)| \cdot E_0 \quad (\text{A52})$$

### 6.1.16 La función impedancia

La función impedancia se define como la inversa multiplicativa de la función transferencia  $H(\omega)$  que también se conoce con el nombre de admitancia:

$$Z(\omega) = \frac{1}{H(\omega)} \quad (\text{A53})$$

La impedancia es una función de la frecuencia y caracteriza a un sistema LTI, ya que está definida unívocamente a partir la función transferencia. Por consiguiente, tanto la función transferencia como la impedancia tienen toda la información del sistema y, por lo tanto, bastarán para calcular cualquier respuesta de corriente frente a cualquier tipo de perturbación del potencial en la zona lineal, sea cual sea su forma.

Si se reescriben  $Z(\omega)$  y  $H(\omega)$  mediante la relación de Euler y se reemplaza en la ecuación anterior:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{i\varphi} = \frac{1}{|H(\omega)|} e^{-i\theta} \quad (\text{A54})$$

En donde  $\varphi$  es el argumento principal o fase de  $Z(\omega)$  y cumple que:

$$\theta = -\varphi \quad (\text{A55})$$

Por lo tanto, en general  $\varphi$  también depende de  $\omega$ . Al mismo tiempo, el módulo de la impedancia también es una función de  $\omega$  y es el inverso multiplicativo del módulo de la función transferencia,

$$|Z(\omega)| = \frac{1}{|H(\omega)|} \quad (\text{A56})$$

A partir de esta definición, la amplitud de la corriente expresada en (A51) toma la forma:

$$I_0(\omega) = \frac{1}{|Z(\omega)|} \cdot E_0 \quad (\text{A57})$$

Puede expresarse la corriente (A51) debida a un potencial alterno de frecuencia  $\omega$  en términos de la impedancia en vez de la función transferencia:

$$I(t) = \frac{1}{|Z(\omega)|} \cdot E_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \beta - \varphi) \quad (\text{A58})$$

Se concluye que los sistemas LTI tienen la propiedad de que ante una entrada de potencial alterno de frecuencia  $\omega$  y amplitud  $E_0$ , la corriente a la salida posee las siguientes características:

1. Es un seno de la misma frecuencia que la entrada, pero con un desfase respecto a la entrada igual a la fase de la función impedancia a la misma frecuencia, pero de signo puesto.
2. La amplitud de la salida de corriente es el producto entre la amplitud del potencial a la entrada y el inverso de módulo de la función impedancia evaluada a la respectiva frecuencia

## 6.2 Apéndice B: Sistemas LTI Reales

### 6.2.1 Propiedades de los sistemas LTI reales

Desde un punto de vista puramente matemático, los sistemas LTI son un conjunto amplio de sistemas dentro de los cuales hay un subconjunto que es el que representa o modela el comportamiento LTI de un sistema real. En otras palabras, los sistemas reales cuando se modelan matemáticamente como un sistema LTI tendrán que cumplir matemáticamente con ciertas restricciones en el dominio del tiempo y de las frecuencias, que en el caso del sistema de estudio del presente trabajo, son:

1. Debe ajustarse a los resultados experimentales.
2. El modelo propuesto deberá tener sentido físico o fisicoquímico y no ser aquel que solo se ajuste a los resultados experimentales.
3. La función característica debe ser real pura, o bien de componente imaginaria nula. Esta condición se traduce en el dominio de las frecuencias, según se expresó en la ecuación (A35) del Apéndice A, como:

$$H(-\omega) = \overline{H(\omega)}, \text{ o bien } H(\omega) = \overline{H(-\omega)} \quad (\text{B1})$$

4. Debe ser causal, lo que significa que su función característica debe valer:

$$h(t) = 0, \text{ si } t < 0 \quad (\text{B2})$$

5. Debe ser estable, con lo cual la función características debe cumplir:

$$\left| \int_{-\infty}^{+\infty} h(\tau) d\tau \right| \leq M_h \text{ y } \lim_{t \rightarrow \pm\infty} h(t) = 0 \quad (\text{B3})$$

Esto no implica que pueda divergir por algún instante de tiempo la función característica, ya que es la respuesta a la función impulso unitario, la cual no es acotada.

Estas restricciones deberán tenerse en cuenta a la hora de proponer una relación matemática que represente a un sistema LTI en el dominio de la frecuencia, pudiendo a su vez ser este un elemento que integra un sistema más robusto. De ser así, una relación matemática que defina a un sistema en el dominio de la frecuencia implica relaciones matemáticas en el dominio del tiempo, las cuales deberán reflejar y explicar el comportamiento físico del elemento y/o sistema.

### 6.2.2 Resistencia eléctrica

En el presente trabajo una resistencia eléctrica puede corresponder a la del electrolito o la asociada al mecanismo de transferencia de carga de oxidación/reducción del hierro en el acero. La resistencia eléctrica se representa por un resistor con la letra "R". La entrada puede ser una diferencia de potencial entre sus extremos  $E(t)$  y la salida la corriente  $I(t)$  debida al dicho potencial, o viceversa. La ley de

Ohm brinda la relación entre corriente y potencial de debido a una resistencia eléctrica, para cualquier potencial aplicado, o bien para cualquier corriente aplicada [60].

$$I(t) = \frac{E(t)}{R} \quad (B4)$$

En donde  $R$  es el valor de la resistencia eléctrica del resistor, cuyas unidad es el ohm  $[\Omega]$ . En las siguientes secciones se expresarán las propiedades de la resistencia eléctrica como sistema LTI y su funcionamiento con corriente alterna.

### 6.2.2.1 Propiedad LTI de la resistencia eléctrica

Si el valor de la resistencia permanece constante en términos experimentales la ecuación (B4) es una expresión del tipo (A3), cuyos coeficientes toman los siguientes valores

$$a_k = 0, \text{ para todo } k \neq 0 \text{ y } a_0 = 1 \quad (B5)$$

$$b_p = 0, \text{ para todo } p \neq 0 \text{ y } b_0 = \frac{1}{R} \quad (B6)$$

Por lo tanto, quedó demostrado que la resistencia eléctrica es LTI, pues su modelo matemático (ley de Ohm) es un caso particular del modelo matemático de la ecuación (A3), habiéndose probado que esta representa a este tipo de sistemas.

Habiendo probado la propiedad de LTI de una resistencia eléctrica, resta decir que la ley de Ohm (B4) no explicita la función característica del sistema  $h(t)$ , sino que el miembro derecho de esta ecuación es resultado de la convolución de esta función con el potencial de entrada cualquiera sea este (ver ecuación (A19), sección 6.1.6, pág. 238). A la vez, la  $H(\omega)$  de una resistencia pura es la propia contante  $R$ , y su función característica  $h(t)$  sería un delta de Dirac centrada en  $t=0$  multiplicada por  $R$ .

### 6.2.2.2 Corriente alterna en una resistencia

Tal como se concluyó en la ecuación (A58), es necesario hallar la impedancia de una resistencia eléctrica para poder calcular a partir de su módulo y fase la corriente debida a un potencial alterno. Para esto se recurre a (A43) y (A44) y se reemplaza en (B4), resulta

$$H(\omega) \cdot e^{i\omega t} = \frac{1}{R} \cdot e^{i\omega t} \quad (B7)$$

de donde se deduce que

$$H_R(\omega) = \frac{1}{R} \quad (B8)$$

$$Z_R = R \quad (B9)$$

$$|Z_R| = R \quad (B10)$$

$$\varphi_R = -\theta_R = 0 \quad (B11)$$

En tanto que cuando se aplique un potencial alterno como el expresado en (A46), la corriente será:

$$I(t) = \frac{1}{R} \cdot E_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \beta) \quad (\text{B12})$$

### 6.2.3 Condensador ideal – Capacitor

El condensador de cargas ideal se denomina “capacitor”, el cual cumple que para cualquier diferencia de potencial entre sus bornes, la relación entre este y su corriente en el dominio del tiempo es [60]:

$$I(t) = C \cdot \frac{dE}{dt}(t) \quad (\text{B13})$$

En donde la propiedad que determina su capacidad de almacenar cargas se llama capacitancia, se denomina con la letra “C” y sus unidades más comunes son [F], [s. Ω<sup>-1</sup>] y [μF].

#### 6.2.3.1 Propiedad LTI del capacitor

De manera similar a lo explicado para la resistencia eléctrica, si el valor de la capacitancia permanece constante en términos experimentales, la ecuación (B13) es una expresión del tipo (A3), cuyos coeficientes toman los siguientes valores

$$a_k = 0, \text{ para todo } k \neq 0 \text{ y } a_0 = 1 \quad (\text{B14})$$

$$b_p = 0, \text{ para todo } p \neq 1 \text{ y } b_1 = C \quad (\text{B15})$$

Es decir, el capacitor es un sistema LTI, pues su modelo matemático es un caso particular del modelo matemático de (A3) que ya se probó que representa a este tipo de sistemas.

En semejanza a lo mencionado para la resistencia, habiendo probado la linealidad e invariancia en el tiempo del capacitor, la ecuación (B13) no explicita la función característica del sistema  $h(t)$ , sino el resultado final de la convolución (A19) de  $h(t)$  con el potencial de entrada cualquiera sea este.

#### 6.2.3.2 Corriente alterna en un capacitor

Habiendo demostrado que el capacitor es LTI, teniendo en cuenta las relaciones (A43) y (A44), y reemplazándolas en (B13)

$$H(\omega) \cdot e^{i\omega t} = C \cdot \frac{d(e^{i\omega t})}{dt} = C \cdot i \cdot \omega \cdot e^{i\omega t}, \quad (\text{B16})$$

surge que:

$$H_C(\omega) = C \cdot i \cdot \omega \quad (\text{B17})$$

$$Z_C = \frac{1}{C \cdot i \cdot \omega} = \frac{e^{-i\frac{\pi}{2}}}{C \cdot \omega}, \quad (\text{B18})$$

por lo tanto:

$$|Z_C| = \frac{1}{C \cdot \omega}, \quad (\text{B19})$$

$$\varphi_R = -\theta_R = -\frac{\pi}{2} \quad (\text{B20})$$

En tanto que cuando se aplique un potencial alterno como el expresado en (A46), la corriente será:

$$I(t) = C \cdot \omega \cdot E_0 \cdot \text{sen} \left( \omega t + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{B21})$$

## 6.2.4 Condensador no ideal – Elemento de fase constante

El condensador no ideal tratado en la electroquímica en general y en este trabajo se denomina “elemento de fase constante” (CPE). En la sección anterior se presentó el capacitor y su modelo matemático en el **dominio del tiempo** a partir del cual se obtienen las respectivas relaciones en el dominio de la frecuencia. Para el CPE existe una expresión analítica que relaciona de manera general el potencial con la corriente pero en el **dominio de la frecuencia** a través de la siguiente definición de su impedancia [147]:

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y_0 \cdot (i \cdot \omega)^\alpha} = \frac{e^{-i\alpha\frac{\pi}{2}}}{Y_0 \cdot \omega^\alpha} \quad (\text{B22})$$

Donde  $Y_0$  y  $\alpha$  son los parámetros característicos del CPE, cuyas unidades para  $Y_0$  son  $[F \cdot s^{\alpha-1}]$  o, equivalentemente,  $[\Omega^{-1} \cdot s^\alpha]$  mientras que  $\alpha$  es un número adimensional en el rango de (0,5-1). Si  $\alpha = 1$ , la impedancia es la misma a la de un capacitor. Por lo tanto,

$$|Z_{CPE}| = \frac{1}{Y_0 \cdot \omega^\alpha} \quad (\text{B23})$$

$$\varphi_{CPE} = -\theta_{CPE} = -\alpha \cdot \frac{\pi}{2} \quad (\text{B24})$$

### 6.2.4.1 Propiedad LTI del CPE

A partir de la ecuación (B22) la función transferencia del CPE resulta,

$$H(\omega) = Z^{-1} = Y_0 \cdot (i \cdot \omega)^\alpha \quad (\text{B25})$$

Con la expresión (B25) se puede relacionar cualquier entrada con su respectiva salida en el dominio de la frecuencia, según se expresó en (A28)

$$I(\omega) = Y_0 \cdot (i \cdot \omega)^\alpha \cdot E(\omega) \quad (\text{B26})$$

Sin embargo, como se mencionó en la sección 6.2, para que una función transferencia represente un sistema real, no solo es necesario que se verifiquen matemáticamente las propiedades LTI (relación tipo (A28)), sino que además deberán verificarse las propiedades expuestas en la sección 6.2.1.

La primera propiedad la cumple, pues la impedancia del CPE está definida a partir del ajuste empírico. La segunda propiedad se interpreta por el comportamiento de la doble capa eléctrica entre el metal y

## Apéndices

el electrolito que ya no verifica ser un condensador de cargas, en donde la no idealidad como condensador de cargas radica principalmente en la rugosidad de la superficie según [138], donde, además, aparecen procesos de relajación entre variables internas del sistema, entre estados de diferente energía cuyo ordenamiento genera una infinidad de procesos disipativos que son tenidos en cuenta en la parte real del CPE.

Para chequear la tercera propiedad se debe conocer la función característica, cuyo cálculo fue desarrollado en este trabajo a partir de las propiedades matemáticas de la transformada de Laplace y la función Gamma [145,148], resultando la siguiente función

$$h(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \frac{Y_0}{\Gamma(-\alpha)} t^{-(1+\alpha)}, & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{B27})$$

Donde  $\Gamma$  es función gamma o también conocida como la función factorial generalizada.

Como puede verse, la función característica es una función real pura, por lo que se cumple la propiedad 3. La función característica es nula para valores negativos de  $t$ , por lo que el sistema es causal y cumple la cuarta propiedad.

En cuanto a la quinta propiedad se observa que se cumple la condición de ser nulo el límite cuando  $t$  toma valores grandes, que es una de las condiciones a cumplir. Al mismo tiempo, el exponente negativo es mayor a 1,5 ( $\alpha$  en el intervalo 0,5-1), por lo que su integral impropia es finita. Por lo tanto el modelo matemático del CPE es el de un elemento LTI estable.

### 6.2.4.2 Respuesta del CPE a escalones de potencial

Un caso particular del CPE es su respuesta a un escalón de potencial unitario aplicado a partir del tiempo  $t_0$ , cuya expresión en el dominio del tiempo es la misma que la empleada por Sagués *et al* [135,149]

$$A(t - t_0) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ \frac{Y_0}{\Gamma(1-\alpha)} (t - t_0)^{-\alpha}, & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{B28})$$

Donde la mencionada respuesta de corriente al escalón de potencial se designa como  $A(t)$ . Una forma más compacta de expresar dicha relación es:

$$A(t - t_0) = \frac{Y_0}{\Gamma(1-\alpha)} (t - t_0)^{-\alpha} \cdot u(t - t_0) \quad (\text{B29})$$

Donde la función  $u(t - t_0)$  es la función de escalón unitario de Heaviside en el instante de tiempo  $t = t_0$ , cuya expresión es la siguiente:

$$u(t) = \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ 1, & t \geq t_0 \end{cases} \quad (\text{B30})$$

## 6.2.5 Elemento faradaico

El modelo planteado en el presente trabajo es el del circuito de Randles que consta de un sistema conformado por la resistencia eléctrica del electrolito en serie con procesos electroquímicos en la doble capa eléctrica y la película pasiva (sección 1.4). Estos últimos se describen como un paralelo entre un condensador de cargas y la reacción de transferencia de carga asociada al proceso de corrosión del refuerzo. El potencial a través de la doble capa eléctrica se denomina potencial faradaico, mientras que la corriente faradaica es la asociada a los procesos de transferencia de carga. La relación entre corriente y potencial en el dominio temporal, en esta rama del circuito, está dada por la ecuación de Butler-Volmer (ecuación (1.59), sección 1.4)

$$I_F(t) = I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{V_F(t)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F(t)}{\beta_c}} \right) \quad (B31)$$

Donde  $I_{corr}$  es la densidad de corriente de corrosión del refuerzo expresada en [A],  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente, en unidades de [V.dec<sup>-1</sup>].

### 6.2.5.1 Invariancia en el tiempo del elemento faradaico

Puede apreciarse en (B31) que la dependencia temporal de la corriente está simplemente dada a través de la dependencia temporal del potencial y viceversa. Sin embargo, esta condición se garantiza solo si los parámetros de esta relación  $I_{corr}$ ,  $\beta_a$  y  $\beta_c$  no varían con el tiempo. Por lo que, asumiendo que los mencionados parámetros no son funciones del tiempo, el elemento faradaico es invariante en el tiempo.

### 6.2.5.2 No Linealidad del elemento faradaico

Se va a demostrar que el elemento faradaico no es lineal, por lo que a pesar de ser invariante en el tiempo, su modelo matemático no representa un elemento LTI y por lo tanto no posee las propiedades desarrolladas anteriormente. Al mismo tiempo, al no tener estas características el sistema completo del que es parte (figura 3.20 (b)) no es LTI.

Siendo  $I_1(t)$  la respuesta al potencial  $E_1(t)$ , es decir,

$$I_1(t) = I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{E_1(t)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{E_1(t)}{\beta_c}} \right) \quad (B32)$$

Si se aplica ahora el potencial  $E(t) = \gamma \cdot E_1(t)$ , la salida resultará diferente a  $\gamma \cdot I_1(t)$ , pues;

$$I(t) = I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{\gamma \cdot E_1(t)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{\gamma \cdot E_1(t)}{\beta_c}} \right) \neq \gamma \cdot I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{E_1(t)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{E_1(t)}{\beta_c}} \right) \quad (B33)$$

También se puede demostrar que no verifica la propiedad de la suma de dos entradas linealmente independientes, la que no es necesario desarrollar ya que alcanza con probar una de las propiedades de linealidad no se cumpla para probar que no es lineal.

## 6.3 Apéndice C: Modelización del sistema acero/hormigón

### 6.3.1 Resolución matemática del modelo

En el presente modelo la caída entre el Fe/electrolito comprende la caída en la interfaz Fe/película pasiva, la caída en la película pasiva y la caída película pasiva/electrolito. Se ha justificado en la sección 3.2.3 que el espacio Fe/electrolito se puede representar como dos procesos en paralelo. Uno involucra los procesos no faradaicos, estos es, la distribución de cargas equivalente de la película pasiva y la doble capa eléctrica; estos se modelizan con un condensador. El otro proceso involucra los procesos de oxidación del Fe (del refuerzo) y reducción del  $O_2$ .

La caída de potencial total entre el metal y el ER está dada por dos procesos en serie, el primero comprende la caída entre el metal y el electrolito y el segundo a la caída óhmica del electrolito.

$$V_T = V_{M/e} + V_e \quad (C1)$$

Donde  $V_T$  es la caída total de potencial,  $V_{M/e}$  la caída metal/electrolito y  $V_e$  la caída en el electrolito y sus unidades están dadas en [V].

Si el condensador de cargas fuera ideal, será representado por un capacitor. En caso de ser no ideal, será representado por un elemento de fase constante (CPE). Teniendo en cuenta esto y que la caída en el electrolito es de tipo óhmica, se tiene que

$$V_{M/e} = V_F = V_{NF}$$

$$V_T = V_F + V_e$$

$$V_e = R_e \cdot I_T$$

$$V_T = V_F + R_e \cdot I_T \quad (C2)$$

Donde  $V_F$  es la caída de potencial asociada al proceso faradaico de oxidación/reducción del metal,  $V_{NF}$  la caída de potencial asociada al proceso no faradaico de carga/descarga del CPE y  $R_e$  es la resistencia óhmica del electrolito en el mortero expresado en [ $\Omega$ ] e  $I_T$  es la corriente total a través del sistema en [A]. La corriente total a través del sistema es igual a la suma de la corriente asociada a los procesos faradaico y no faradaico

$$I_T = I_{NF} + I_F \quad (C3)$$

Siendo  $I_F$  la corriente asociada al proceso faradaico y  $I_{NF}$  la asociada al proceso no faradaico, de modo que

$$V_T = V_F + R_e \cdot (I_{NF} + I_F) \quad (C4)$$

$$\frac{V_T}{R_e} = \frac{V_F}{R_e} + I_{NF} + I_F \quad (C5)$$

Si se aplica al sistema un potencial ( $V_T$ ), se establecerán tres variables temporales a determinar, ellas son: la caída de potencial faradaico  $V_F$ , la corriente faradaica  $I_F$  y la corriente no-faradaica  $I_{NF}$ . Al mismo tiempo, tanto  $I_F$  como  $I_{NF}$  dependen de la caída de potencial asociada a sus respectivos procesos, que al ocurrir en paralelo son idénticas ( $V_F = V_{NF}$ ).

Asumiendo que el proceso faradaico está controlado por transferencia de carga, la corriente faradaica y su dependencia con el potencial está dada por la ecuación de Butler-Volmer (B31)

$$\frac{V_T}{R_e} = \frac{V_F}{R_e} + I_{NF} + I_{corr} \cdot \left(10^{\frac{V_F}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F}{\beta_c}}\right) \quad (C6)$$

Por lo tanto, si se determina la dependencia de  $I_{NF}$  con  $V_F$  y la evolución temporal de este último, el sistema queda totalmente resuelto.

### 6.3.2 Capacitor ideal como condensador

Si el condensador de cargas fuera un capacitor, la ecuación (B13) brinda la relación de  $I_{NF}$  con  $V_F$  en el dominio del tiempo, por lo que si se la reemplaza en (C6), se tiene

$$\frac{V_T}{R_e} = \frac{V_F}{R_e} + C \frac{dV_F}{dt} + I_{corr} \cdot \left(10^{\frac{V_F}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F}{\beta_c}}\right) \quad (C7)$$

Pudiéndose despejar la derivada respecto a la de la caída de potencial faradaico y haciendo explícita su dependencia temporal

$$\frac{dV_F(t)}{dt} = \frac{V_T(t)}{R_e \cdot C} - \frac{V_F(t)}{R_e \cdot C} - \frac{I_{corr}}{C} \cdot \left(10^{\frac{V_F(t)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F(t)}{\beta_c}}\right) \quad (C8)$$

Se observa que la ecuación (C8) es una ecuación diferencial de primer orden no lineal, ya que la dependencia de la derivada temporal del potencial faradaico con respecto al mismo potencial contiene dos términos de tipo exponencial (que se originan de la relación de Butler-Volmer). De esta manera no se puede obtener una solución analítica y resulta necesario recurrir al método numérico iterativo, también conocido como método de diferencias finitas, por el cual se pueda aproximar numéricamente la evolución temporal de  $V_F$ . El intervalo de tiempo se divide de manera equiespaciada en intervalos de longitud  $T$ , de modo que

$$t_i = i \cdot T \quad (C9)$$

Luego, la evolución de  $V_F$  se puede aproximar en cada instante de tiempo  $t_i$  como

$$V_F(t_i) = V_F(t_{i-1}) + \Delta V_F(t_{i-1}) \quad (C10)$$

Al tomar una aproximación de primer orden para  $\Delta V_F$ , resulta

$$\Delta V_F(t_{i-1}) \approx \frac{dV_F(t_{i-1})}{dt} \cdot T = f(V_F(t_{i-1})) \quad (C11)$$

## Apéndices

Por lo que reemplazando esta aproximación lineal en (C10), se tiene

$$V_F(t_i) = V_F(t_{i-1}) + \frac{dV_F(t_{i-1})}{dt} \cdot T \quad (C12)$$

De esta manera, conociendo las condiciones iniciales del sistema (al momento de aplicar  $V_T$ ), se puede estimar la evolución temporal de  $V_F$  como

$$V_F(t_i) \approx V_F(0) + \sum_{k=1}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \quad (C13)$$

$$V_F(t_i) \approx V_F(0) + \sum_{k=1}^{i-1} \frac{dV_F(t_k)}{dt} \cdot T \quad (C14)$$

donde el sumando  $\frac{dV_F(t_k)}{dt}$  viene dado por la relación (C8), resultando de su reemplazo

$$V_F(t_i) \approx V_F(0) + \sum_{k=1}^{i-1} \left[ \frac{V_T(t_k)}{R_e \cdot C} - \frac{V_F(t_k)}{R_e \cdot C} - \frac{I_{corr}}{C} \cdot \left( 10^{\frac{V_F(t_k)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F(t_k)}{\beta_c}} \right) \right] \cdot T \quad (C15)$$

A partir del cálculo numérico de  $V_F$  en el dominio del tiempo pueden obtenerse  $I_F$ ,  $I_T$  e  $I_{NF}$ , a partir de las ecuaciones (B31), (C2) y (C3) respectivamente, quedando el sistema totalmente determinado.

### 6.3.3 Elemento de fase constante como condensador

En el caso en que el condensador del modelo no sea ideal y que se pueda representar mediante un elemento de fase constante (CPE), el término de la corriente no faradaica ( $I_{NF}$ ) en (C6) no es simple de reemplazar como resultó para el capacitor. Tal como se sugiere [150] de manera general y para problemas complejos de circuitos eléctricos (no se desarrolla para el caso particular del CPE), se subdivide el eje temporal en instantes de tiempo  $t_i$  (la presencia del término no lineal de Butler-Volmer también requiere dicha subdivisión). Entre instantes consecutivos transcurre un periodo de tiempo  $T$  lo suficientemente pequeño, la evolución temporal de  $V_F$  se puede estimar mediante una superposición de escalones de potencial de altura  $\Delta V_F(t_i)$ , donde cada escalón representa el incremento de  $V_F$  entre instantes de tiempo consecutivos e inicializados. Al tratarse de escalones de potencial, se recurre a la expresión de la respuesta temporal del CPE a un escalón de potencial (B29) y su propiedad de ser un sistema LTI, de modo que en cada instante de tiempo la corriente por este elemento se incrementará en

$$\Delta V_F(t_i) \cdot A(t-t_{i-1}) = \Delta V_F(t_{i-1}) \cdot \frac{Y_0}{\Gamma(1-\alpha)} \cdot (t-t_i)^{-\alpha} \cdot u(t-t_{i-1}) \quad (C16)$$

De este modo, se puede aproximar la corriente que circula por este elemento de circuito como la superposición de las respuestas a dichos escalones de potencial. A partir del instante de tiempo inicial es  $t_0 = 0$ , resulta

$$\text{Para } t_1: I_{NF}(t_1) = I_{NF}(0) + \Delta V_F(0) \cdot A(t_1 - 0) \quad (C17)$$

Para  $t_2$ :

$$I_{NF}(t_2) = I_{NF}(0) + \Delta V_F(0) \cdot A(t_2 - 0) + \Delta V_F(t_1) \cdot A(t_2 - t_1) \quad (C18)$$

Para  $t_3$ :

$$I_{NF}(t_3) = I_{NF}(0) + \Delta V_F(0) \cdot A(t_3 - 0) + \Delta V_F(t_1) \cdot A(t_3 - t_1) + \Delta V_F(t_2) \cdot A(t_3 - t_2) \quad (C19)$$

Para cualquier instante de tiempo  $t_i$

$$I_{NF}(t_i) = I_{NF}(0) + \Delta V_F(0) \cdot A(t_i - 0) + \Delta V_F(t_1) \cdot A(t_i - t_1) + \Delta V_F(t_2) \cdot A(t_i - t_2) + \Delta V_F(t_3) \cdot A(t_i - t_3) + \dots + \Delta V_F(t_{i-1}) \cdot A(t_i - t_{i-1}) \quad (C20)$$

Como  $I_{NF}(0) = 0$ , ya que como se detallará luego es una de las condiciones iniciales del problema, la corriente no-faradaica se puede reescribir como

$$I_{NF}(t_i) = \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) A(t_i - t_k), \text{ para } i \geq 1 \quad (C21)$$

Reemplazando  $A(t)$  según la expresión (A27), teniendo en cuenta que  $t > 0$

$$I_{NF}(t_i) = \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot \frac{Y_0}{\Gamma(1-\alpha)} \cdot (t_i - t_k)^{-\alpha}, \text{ para } i \geq 1 \quad (C22)$$

Para simplificar la notación, se expresará el factor constante que contiene los parámetros del CPE ( $Y_0$  y  $\alpha$ ) en la ecuación (C22) como

$$C = \frac{Y_0}{\Gamma(1-\alpha)} \quad (C23)$$

por lo tanto

$$I_{NF}(t_i) = C \cdot \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot (t_i - t_k)^{-\alpha}, \text{ para } i \geq 1 \quad (C24)$$

A partir de la ecuación (C24) para un  $t_i$  dado, se puede calcular  $I_{NF}(t_i)$  utilizando los valores anteriores obtenidos para los saltos de potencial faradaico  $\Delta V_F(t_k)$  hasta el instante de tiempo previo  $t_{i-1}$ , cuyo salto de potencial es  $\Delta V_F(t_{i-1})$ .

En lo que sigue, se introducirán estos algoritmos para  $t_{i+1}$  en la ecuación B31, (C6), (C10) y (C24) y así obtener una expresión que solo dependa de  $\Delta V_F(t_i)$  y  $V_F(t_i)$ , la cual dará la relación entre ellos. Esta será la ecuación principal que permitirá, por diferencias finitas (comenzando desde las condiciones iniciales), estimar la evolución temporal de  $V_F$ , y a partir de esta última calcular  $I_F$ ,  $I_{NF}$  e  $I_T$ .

## 6.3.4 Explicitación de $\Delta V_F(t_i)$

### 6.3.4.1 Operatoria a partir de $I_F$

En el caso de la evaluación de  $I_F$  en  $t_{i+1}$ , se realiza de manera simple por linealización (o aproximación de primer orden) de B31 respecto de  $V_F$ , de modo que

$$I_F(V_F(t_{i+1})) = I_F(V_F(t_i)) + \Delta I_F(t_i) \approx I_F(V_F(t_i)) + \frac{dI_F(t_i)}{dV_F} \Delta V_F(t_i) \quad (C25)$$

Derivando la relación de Butler-Volmer B31 respecto de  $V_F$ , se tiene

Apéndices

$$\frac{dI_F(t_i)}{dV_F} = 2,3 \cdot I_{corr} \cdot \left( \frac{1}{\beta_a} 10^{\frac{V_F(t_i)}{\beta_a}} + \frac{1}{\beta_c} 10^{-\frac{V_F(t_i)}{\beta_c}} \right) \quad (C26)$$

Para simplificar la escritura, se expresará esta derivada de la siguiente manera

$$\frac{dI_F(t_i)}{dV_F} = \frac{1}{R_P(V_F(t_i))} \quad (C27)$$

Siendo:

$$R_P(V_F(t_i)) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot I_{corr} \cdot \left( \beta_c \cdot 10^{\frac{V_F(t_i)}{\beta_a}} + \beta_a \cdot 10^{-\frac{V_F(t_i)}{\beta_c}} \right)} \quad (C28)$$

De modo que:

$$I_F(V_F(t_{i+1})) \approx I_F(V_F(t_i)) + \frac{\Delta V_F(t_i)}{R_P(V_F(t_i))} \quad (C29)$$

### 6.3.4.2 Operatoria a partir de $V_F$

La evaluación de  $V_F$  en  $t_{i+1}$ , se realiza de manera directa, a partir de la ecuación (C10)

$$V_F(t_{i+1}) = V_F(t_i) + \Delta V_F(t_i) \quad (C30)$$

### 6.3.4.3 Operatoria a partir de $I_{NF}$

La evaluación de  $I_{NF}$  en  $t_{i+1}$  se realiza con la ecuación (C24), resultando

$$I_{NF}(t_{i+1}) = C \cdot \sum_{k=0}^i \Delta V_F(t_k) (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha}, \text{ para } i \geq 0 \quad (C31)$$

Teniendo en cuenta que  $t_{i+1} = t_i + T$

$$I_{NF}(t_{i+1}) = I_{NF}(t_i + T) = C \cdot \sum_{k=0}^i \Delta V_F(t_k) \cdot (t_i + T - t_k)^{-\alpha} \quad (C32)$$

Separando el último término de la sumatoria

$$I_{NF}(t_{i+1}) = I_{NF}(t_i + T) = C \cdot \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha} + C \cdot \Delta V_F(t_i) \cdot T^{-\alpha}, \text{ para } i \geq 1 \quad (C33)$$

## 6.3.5 Cálculo de $\Delta V_F(t_i)$ para entradas de potencial

Finalmente, expresando la ecuación (C6) en el instante  $t_{i+1}$

$$\frac{V_T(t_{i+1})}{R_e} = \frac{V_F(t_{i+1})}{R_e} + I_{NF}(t_{i+1}) + I_F(t_{i+1}) \quad (C34)$$

Reemplazando en el segundo miembro de (C34) por las expresiones de (C29), (C30) y (C33)

$$\frac{V_T(t_i+T)}{R_e} \approx \frac{V_F(t_i) + \Delta V_F(t_i)}{R_e} + C \cdot \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha} + C \cdot \Delta V_F(t_i) \cdot T^{-\alpha} + I_F(V_F(t_i)) + \frac{\Delta V_F(t_i)}{R_P(V_F(t_i))} \quad (C35)$$

Despejando  $\Delta V_F(t_i)$ ,

$$\Delta V_F(t_i) \approx \left[ \frac{V_T(t_i+T) - V_F(t_i)}{R_e} - I_F(V_F(t_i)) - C \cdot \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha} \right] \cdot \frac{1}{(C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(t_i))})} \quad (C36)$$

Al término de la sumatoria se los denomina  $S_i$ , de modo que,

$$S_i = \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha} \quad (C37)$$

Resultando,

$$\Delta V_F(t_i) \approx \left[ \frac{V_T(t_i+T) - V_F(t_i)}{R_e} - I_F(V_F(t_i)) - C \cdot S_i \right] \cdot \frac{1}{(C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(t_i))})}, \text{ para } i \geq 1 \quad (C38)$$

La relación (C38) permite estimar la evolución temporal de  $V_F$ , pues calculando una estimación de  $\Delta V_F$  y  $V_F$  en un dado instante se puede calcular una estimación  $V_F$  en un instante posterior, tal como se expresa en la ecuación (C10).

Por otro lado, en la ecuación (C38) se encuentra explícita la dependencia de  $\Delta V_F$  con  $V_T$ . Este último viene dado por el potencial externo que se aplique. Por ejemplo, una polarización cíclica catódica de un solo ciclo, con una velocidad de barrido  $s$  en ambos sentidos y un potencial catódico mínimo alcanzado  $E_V$  (de valor negativo), cuya expresión es

$$V_T(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ -s \cdot t, & 0 < t \leq \frac{|E_V|}{s} \\ s \cdot t, & \frac{|E_V|}{s} < t \leq 2 \cdot \frac{|E_V|}{s} \\ 0, & t > 2 \cdot \frac{|E_V|}{s} \end{cases} \quad (C39)$$

Otro ejemplo puede ser la aplicación de un escalón de potencial de una cierta duración. Para una polarización de este tipo con un escalón de altura  $E_0$  y duración  $d$ , su expresión es

$$V_T(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ E_0, & 0 < t \leq d \\ 0, & t > d \end{cases} \quad (C40)$$

### 6.3.6 Cálculo de $\Delta V_F(t_i)$ para entradas de corriente

A partir del balance de corriente expresado en la ecuación (C3), se busca despejar  $\Delta V_F$  evaluando la misma en el instante  $i + 1$

$$I_T(t_{i+1}) = I_{NF}(t_{i+1}) + I_F(t_{i+1}) \quad (C41)$$

Se aplican las operatorias de explicitación de  $\Delta V_F$  desarrolladas en la sección 6.3.4, a partir de la evaluación de cada término en el instante  $i + 1$  ( $I_F$ , ecuación (C29);  $I_{NF}$ , ecuación (C33) ) se llega a la siguiente expresión

$$I_T(t_{i+1}) \approx C \cdot \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) \cdot (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha} + C \cdot \Delta V_F(t_i) \cdot T^{-\alpha} + I_F(V_F(t_i)) + \frac{\Delta V_F(t_i)}{R_P(V_F(t_i))}, \text{ para } i \geq 1 \quad (C42)$$

De donde, reemplazando la sumatoria por  $S_i$  (ver ecuación (C37), sección 6.3.5 ), se puede despejar  $\Delta V_F(t_i)$

$$\Delta V_F(t_i) \approx \frac{1}{C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_P(V_F(t_i))}} \cdot (I_T(t_i + T) - C \cdot S_i - I_F(V_F(t_i))), \text{ para } i \geq 1 \quad (C43)$$

La relación (C43) permite estimar la evolución temporal de  $V_F$ , pues calculando una estimación de  $\Delta V_F$  y  $V_F$  en un dado instante se puede calcular una estimación  $V_F$  en un instante posterior, tal como se expresa en la ecuación (C10). Por otro lado, en (C43) se encuentra explícita la dependencia de  $\Delta V_F$  con  $I_T$ , la cual está definida como la entrada al sistema. Un ejemplo puede ser un pulso galvanostático de intensidad  $I_0$  y de duración  $d$ , cuya expresión es la siguiente

$$I_T(t) = \begin{cases} 0, & t \leq 0 \\ I_0, & 0 < t \leq d \\ 0, & t > d \end{cases} \quad (C44)$$

### 6.3.7 Condiciones iniciales

El sistema electroquímico refuerzo/hormigón, modelado según la figura 3.20 (b), inicialmente se encuentra al potencial de corrosión y estado estacionario, es decir con variaciones insignificantes de este parámetro en el transcurso del tiempo. A partir de este potencial y de un tiempo  $t_0$ , que se toma convencionalmente como el **cero**, se polariza al sistema mediante la aplicación de un potencial ( $V_T$ ), o una corriente ( $I_T$ ). De acuerdo a esta convención el significado de instantes de tiempo negativos significan instantes anteriores al de aplicación de una polarización. Para instantes de tiempo negativos hasta el instante y el instante inicial (cero), o **condición inicial**, la polarización aplicada es nula. También serán nulos los potenciales y corrientes a través de todos los elementos del circuito del modelo y también a través de todo el sistema, ya que este es el estado estacionario inicial. Por lo tanto se cumple que:

$$V_T(t) = V_F(t) = V_{NF}(t) = 0, \text{ para } t \leq 0 \quad (C45)$$

$$I_T(t) = I_F(t) = I_{NF}(t) = 0, \text{ para } t \leq 0 \quad (C46)$$

### 6.3.8 Aplicación a una polarización cíclica catódica

#### Algoritmo de cálculo y primeros pasos de iteración

Se expresarán los primeros pasos de iteración del método numérico de resolución del problema para una polarización cíclica catódica como la de la expresión (C39).

#### Primer paso iterativo, $i = 0, t = t_0 = 0$

Para simplificar el despeje de  $\Delta V_F$  solo para este primer paso de iteración se partirá de la ecuación (C34), para la cual en el instante  $t_{i+1}$

$$\frac{V_T(t_{i+1})}{R_e} = \frac{V_F(t_{i+1})}{R_e} + I_{NF}(V_F(t_{i+1})) + I_F(V_F(t_{i+1})) \quad (C47)$$

Siendo que  $i = 0$ , se tiene que

$$\frac{V_T(t_1)}{R_e} = \frac{V_F(t_1)}{R_e} + I_{NF}(t_1) + I_F(V_F(t_1)) \quad (C48)$$

En la ecuación anterior  $V_T(t_1)$  se calcula a partir de (C39)

$$V_T(t_1) = -s \cdot T \quad (C49)$$

$V_F(t_1)$  se calcula a partir de (C10)

$$V_F(t_1) \approx V_F(0) + \Delta V_F(0) = \Delta V_F(0) \quad (C50)$$

$I_{NF}(t_1)$  se calcula a partir de (C22)

$$I_{NF}(t_1) \approx C \cdot \Delta V_F(0) \cdot T^{-\alpha} \quad (C51)$$

$I_F(t_1)$  se calcula a partir de (C29)

$$I_F(V_F(t_1)) \approx I_F(0) + \frac{\Delta V_F(0)}{R_P(V_F(0))} = 2,3 \cdot I_{corr} \frac{(\beta_a + \beta_c)}{\beta_a \cdot \beta_c} \cdot \Delta V_F(0) \quad (C52)$$

Reemplazando en (C47)

$$\frac{-s \cdot T}{R_e} \approx \frac{\Delta V_F(0)}{R_e} + C \cdot \Delta V_F(0) \cdot T^{-\alpha} + \frac{\Delta V_F(0)}{R_P(V_F(0))} \quad (C53)$$

Despejando, se tiene el valor inicial de  $\Delta V_F(0)$

$$\Delta V_F(0) \approx \frac{-s \cdot T}{R_e} \cdot \frac{1}{(C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(0))})} \quad (C54)$$

#### Segundo paso iterativo, $i = 1, t = t_1 = T$

A partir de  $\Delta V_F(0)$  calculado en el paso anterior se calculan las corrientes y potenciales en  $t = t_1 = T$  y luego  $\Delta V_F(t_1)$  a partir de (C38) expresada en  $t_1$

## Apéndices

$$\Delta V_F(t_1) \approx \left[ \frac{V_T(t_1+T) - V_F(t_1)}{R_e} - I_F(V_F(t_1)) - C \cdot \sum_{k=0}^0 \Delta V_F(t_k) \cdot (t_2 - t_k)^{-\alpha} \right] \cdot \frac{1}{(C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(t_1))})} \quad (C55)$$

$$V_F(t_1) = V_F(T) \approx V_F(0) + \Delta V_F(0) = \Delta V_F(0) \quad (C56)$$

$$V_{NF}(t_1) = V_F(t_1) \approx \Delta V_F(0) \quad (C57)$$

$$V_T(t_1 + T) = V_T(2.T) = -s \cdot 2.T \quad (C58)$$

$$I_F(V_F(t_1)) = I_F(V_F(T)) \approx I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{V_F(T)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F(T)}{\beta_c}} \right) \quad (C59)$$

$$S_1 = \sum_{k=0}^0 \Delta V_F(t_k) \cdot (t_2 - t_k)^{-\alpha} = \Delta V_F(0) \cdot (2.T)^{-\alpha} \quad (C60)$$

$$I_{NF}(t_1) = I_{NF}(T) \approx C \cdot T^{-\alpha} \quad (C61)$$

$$R_P(V_F(t_1)) = R_P(V_F(T)) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot I_{corr} \cdot \left( \beta_c \cdot 10^{\frac{V_F(T)}{\beta_a}} + \beta_a \cdot 10^{-\frac{V_F(T)}{\beta_c}} \right)} \quad (C62)$$

A partir de (C55) se despeja  $\Delta V_F(t_1)$

$$\Delta V_F(t_1) \approx \left[ \frac{-s \cdot 2.T}{R_e} - \frac{V_F(T)}{R_e} - I_F(T) - C \cdot \Delta V_F(0) \cdot (2T)^{-\alpha} \right] \cdot \frac{1}{(C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(T))})} \quad (C63)$$

### Tercer paso iterativo, $t_2 = 2.T$

Análogamente al paso anterior, habiendo calculado  $\Delta V_F(t_1)$  se calculan las corrientes y potenciales en  $t_1$  y luego  $\Delta V_F(t_2)$  a partir de (C38) expresada en  $t_2$

$$\Delta V_F(t_2) \approx \left[ \frac{V_T(t_2+T) - V_F(t_2)}{R_e} - I_F(V_F(t_2)) - S_1 \right] \cdot \frac{1}{(C \cdot T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(t_2))})} \quad (C64)$$

$$V_F(t_2) = V_F(2.T) \approx V_F(t_1) + \Delta V_F(t_1) = \Delta V_F(0) + \Delta V_F(T) \quad (C65)$$

$$V_{NF}(t_2) = V_F(t_2) = V_F(2.T) \approx \Delta V_F(0) + \Delta V_F(t_1) \quad (C66)$$

$$V_T(t_2 + T) = V_T(3.T) = -s \cdot 3.T \quad (C67)$$

$$I_F(t_2) = I_F(2.T) \approx I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{V_F(2T)}{\beta_a}} - 10^{-\frac{V_F(2T)}{\beta_c}} \right) \quad (C68)$$

$$S_2 = \sum_{k=0}^1 \Delta V_F(t_k) \cdot (t_3 - t_k)^{-\alpha} = \Delta V_F(0) \cdot (3T)^{-\alpha} + \Delta V_F(T) \cdot (2T)^{-\alpha} \quad (C69)$$

$$I_{NF}(t_2) = I_{NF}(2T) \approx \Delta V_F(0) \cdot C \cdot (2T)^{-\alpha} + \Delta V_F(T) \cdot C \cdot T^{-\alpha} \quad (C70)$$

$$R_P(V_F(t_2)) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot I_{corr} \cdot \left( \beta_c \cdot 10^{\frac{V_F(2T)}{\beta_a}} + \beta_a \cdot 10^{-\frac{V_F(2T)}{\beta_c}} \right)} \quad (C71)$$

$$\Delta V_F(t_2) \approx \left[ \frac{-s.3.T}{R_e} - \frac{V_F(2T)}{R_e} - I_F(2T) - C. \Delta V_F(0). (3.T)^{-\alpha} + \Delta V_F(T). (2T)^{-\alpha} \right] \cdot \frac{1}{(C.T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(2T))})} \quad (C72)$$

( $i + 1$ )-ésimo paso iterativo,  $t_i = i.T$ .

A partir del valor de  $\Delta V_F$ , calculado en el paso iterativo  $i - 1$ , se calculan los valores de  $V_F$ ,  $V_{NF}$ ,  $I_F$ ,  $S$ ,  $I_{NF}$  e  $I_T$  en el paso siguiente  $i$ , y con estos se calcula  $\Delta V_F$  también en el instante correspondiente al paso iterativo  $j$ . Este último será empleado en el siguiente paso  $i - 1$ , para repetir la operación descrita, la que se repetirá sucesivamente hasta la finalización de la entrada aplicada. Por lo tanto

$$V_F(t_i) = V_F(i.T) \approx V_F(t_{i-1}) + \Delta V_F(t_{i-1}) = \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k) = \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(kT) \quad (C73)$$

$$V_{NF}(t_i) = V_F(t_i) \quad (C74)$$

$$V_T(t_i) = V_T(i.T) = -s.i.T \quad (C75)$$

$$I_F(t_i) \approx I_{corr} \cdot \left( 10^{\frac{V_F(iT)}{\beta a}} - 10^{-\frac{V_F(iT)}{\beta c}} \right) \quad (C76)$$

$$S_i = C. \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(t_k). (t_{i+1} - t_k)^{-\alpha} = C. \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(kT). ((i + 1 - k).T)^{-\alpha} \quad (C77)$$

$$I_{NF}(t_i) \approx C. \sum_{k=0}^{i-1} \Delta V_F(kT). ((i - k).T)^{-\alpha} \quad (C78)$$

$$R_P(V_F(t_i)) = \frac{\beta a \beta c}{2.3.I_{corr} \cdot \left( \beta c \cdot 10^{\frac{V_F(iT)}{\beta a}} + \beta a \cdot 10^{-\frac{V_F(iT)}{\beta c}} \right)} \quad (C79)$$

$$\Delta V_F(t_i) \approx \left[ \frac{V_T(t_{i+1})}{R_e} - \frac{V_F(t_i)}{R_e} - I_F(V_F(t_i)) - S_i \right] \cdot \frac{1}{(C.T^{-\alpha} + \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_P(V_F(t_i))})} \quad (C80)$$

Se destaca que en el primer término del miembro derecho de la ecuación (C34) se ha expresado al potencial aplicado ( $V_T$ ) de manera general, el cual se reemplaza luego por la expresión que corresponda. Para el caso de la polarización cíclica catódica, a partir del paso de iteración donde se haya superado el valor de  $E_V$  cambiará su expresión respecto a la usada en los primeros pasos de iteración.

Finalmente, al tener calculado el vector del potencial faradaico  $V_F$  en todos los instantes de tiempo, a partir de este y del vector análogo del potencial total  $V_T$  se calcula la corriente total como:

$$I_t = \frac{(V_T - V_F)}{R_e} \quad (C81)$$

## 6.4 Apéndice D: Códigos de cálculo. Polarización cíclica catódica

### 6.4.1 Escritura de código en MATLAB

```

clear all

clc

format long

%%%%%% CONSTRUCCIONES DE VECTORES ASOCIADOS AL POTENCIAL APLICADO %%%%%%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
sr=0.00001;      % velocidad de polarización [V/sec]
Vapex=-0.3;     % potencial Total máximo del vértice de la polarización
T=5;            % tamaño de paso en la discretización temporal, ecuación (C9)
tapex=(abs(Vapex))/sr; % instante de tiempo del vértice de la polarización
tfinal=2*tapex; % instante de tiempo al final de la polarización

tida=0:T:tapex; % vector de instantes de tiempo, polarización
                % en sentido de ida sentido de ida

tvuelta=tapex+T:T:tfinal; % vector de instantes de tiempo, polarización
                % en sentido de vuelta

t=[tida tvuelta]; % vector de instantes de tiempo, polarización
                % en sentidos de ida y vuelta

Vida=-sr*tida; % vector de polarización en sentido de ida
Vvuelta=2*Vapex+sr*tvuelta; % vector de polarización en sentido de vuelta
Vt=[Vida Vvuelta]; % vector de polarización en sentido de ida y vuelta

% DEFINICIÓN DE VECTORES RESPUESTA DEL SISTEMA, DEBIDO A LA APLICACION

```

```

% DEL POTENCIAL EXTERNO Vt. LA CORRIENTE TOTAL It SE CALCULA AL FINAL A
% PARTIR DE Vt, Vf Y LA RESISTENCI DEL ELECTROLITO Re

Vf=zeros(1,length(t)); %el instante final del potencial faradaico estará
                        %en la última posición del vector dada por length(t)
If=zeros(1,length(t)); % ídem con la corriente faradaica

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% PARÁMETROS INTRÍNSECOS DEL SISTEMA %%%%%%%%%
area=0.6*pi*3; % área de la probeta [cm2]
Re=14500;      % resistencia del electrolito multiplicada por el área
              % de la probeta [ohm*cm2]
Y0=1.200e-4;  % Y0 de CPE [F/cm2]
a=0.85;       % alfa del CPE [adimensional]
Icor=0.22e-9; % corriente de corrosión [A/cm2]
ba=1;         % pendiente de Tafel anódica [V/dec]
bc=0.084;     % pendiente de Tafel catódica [V/dec]

% PRIMER PASO ITERATIVO: CÁLCULO DE DELTA DE Vf INICIAL (i=0, t=0) VER SECCIÓN
6.3.8, pág. 261      %
C=Y0/(gamma(1-a));
Rp_0=ba*bc/(2.3*Icor*(ba+bc)); % Rp inicial
dVf_0=((-sr*T)/Re)/(C*(T^(-a))+1/Re+1/Rp_0); % dVf inicial
dVf=dVf_0;
suma=0; % definición variable de la suma Si

% ITERACIONES DE CÁLCULO EN INSTANTES i=[2-anteúltimo] VER SECCIÓN 6.3.8,
pág. 261%
for i=2:length(t)-1

    Vf(i)=Vf(i-1)+dVf;

    Rpi=ba*bc/(2.3*Icor*(bc*10^(Vf(i)/ba)+ba*10^(-Vf(i)/bc)));

```

## Apéndices

```
If(i)=Icor*(10^(Vf(i)/ba)-10^(-Vf(i)/bc));

suma=0;

for k=1:i-1

    suma=suma+(Vf(k+1)-Vf(k))*(((i+1-k)*T)^(-a));

end

dVf=((Vt(i+1)-Vf(i))/Re-If(i)-C*suma)/(C*(T^(-a))+1/Re+1/Rpi);

end

Vf(length(t))=Vf(length(t)-1)+dVf; % cálculo Vf en el último instante

It=(Vt-Vf)/Re; % cálculo de la corriente total

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% CARGA DE DATOS EXPERIMENTALES %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

M001=dlmread('C:\Users\Damian\Desktop\f3a_CP001_Aire2-
T25.1Hr88_MODIFICADO.DTA');% ruta de acceso a los datos experimentales

Ec001=-0.1252636; % potencial de corrosion experimental

Itexp001=M001(:,4)'/area;

Vtexp001=M001(:,3) '-Ec001;

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%% COMPARACIÓN GRAFICA ENTRE EL MODELO Y LOS DATOS EXPERIMENTALES %%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

figure, semilogx(abs(It),Vt,'b',abs(Itexp001),Vtexp001,'r')
```

## 6.4.2 Escritura en Python

### 6.4.2.1 Script "Principal"

# RESEÑA

# 1) Desde este script "Principal" se invocan las funciones "calc\_modelo" del script "Modelo", y "calc\_experimental" del script "Experimental". Para esto se importan estos scripts como módulos, para luego invocar sus funciones como: Modelo.calc\_modelo y Experimental.calc\_experimental.

# 2) A la función "calc\_experimental" se le pasan dos variables, uno es un parámetro electroquímico y el otro es el nombre del archivo de datos experimentales (como cadena de caracteres).

#3) Al la función "calc\_modelo" se le pasan siete parámetros, seis de estos son parámetros electroquímicos y un parámetros experimental que es la velocidad de barrido de potencial.

# 4) Los parámetros electroquímicos que son pasados a la función "calc\_modelo".

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
import Modelo
```

```
import Experimental
```

```
### Llamado a la función "calc_modelo" en el script "Modelo". A esta función se les debe pasar:
```

```
la velocidad de barrido (input) y los parámetros electroquímicos.
```

```
s = 0.0001
```

```
Rs = 582.7      # ohm*cm2
```

```
Yo = 1.4e-4    # F/cm2
```

```
alfa = 0.83    # alfa
```

```
Icorr = 2.1e-9 # A/cm2
```

```
ban = 100.0    # V/decada
```

```
bca = 0.092    # V/decada
```

```
S_mod = Modelo.calc_modelo(s, Rs, Yo, alfa, Icorr, ban, bca)
```

## Apéndices

### Llamado a la función "calc\_experimental" en el script "Experimental". A esta función se le debe pasar: el valor de un parámetro electroquímico y el nombre del archivo de datos experimentales.

```
Ec01 = -0.1355859 # [V]
```

```
datos_exp = 'F3a_cp01mVs.txt' # Nombre del
```

```
# archivo de texto con los datos experimentales.
```

```
S_exp = Experimental.calc_experimental(datos_exp, Ec01)
```

```
S = np.append(S_exp, S_mod, axis=1) # Construyo una matriz a partir de las matrices S_exp y S_mod.
```

```
print(S)
```

```
### GRAFICACIÓN PARA COMPARAR REASULTADOS EXPERIMENTALES CON MODELO
```

```
fig, ax = plt.subplots() # "crea la figura vacía"
```

```
ax.plot(S[:, 0], S[:, 1], 'r', S[:, 2], S[:, 3], 'b')
```

```
ax.set(xscale='log')
```

```
ax.set(xlabel='i [A/cm2])
```

```
ax.set(ylabel='Et [V])
```

```
ax.set(title='Polarización Cíclica')
```

```
ax.grid()
```

```
plt.show()
```

```
### Guardado de los cálculos experimentales y del modelo, que se almacenaron en la matriz
```

```
np.savetxt('f3a_01_2017.txt', S, fmt='%.18e', delimiter='\t')
```

### 6.4.2.2 FUNCIÓN "calc\_modelo"

```
### CALCULOS SEGÚN MODELO TEÓRICO
```

```
import numpy as np
```

```
import math
```

```
def calc_modelo(s, Rs, Yo, alfa, Icorr, ban, bca):
```

```
##### PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS
```

```
area = 3.0*0.6*3.1415 # cm2
```

```
Re = Rs*area # ohm*cm2
```

```
Y0 = Yo # F/cm2
```

```
a = alfa # alfa
```

```
Icor = Icorr # A/cm2
```

```
ba = ban # V/decada
```

```
bc = bca # V/decada
```

```
##### CONSTRUCCIÓN DE LAS ENTRADAS
```

```
sr = s # Velocidad de barrido de potencial V/sec
```

```
Vapex = -0.3 # Potencial Total mínimo, en el vértice de la polarización triangular
```

```
h = 0.5 # s Paso de iteración
```

```
tapex = np.absolute(Vapex)/sr # Tiempo al Potencial Total máximo o del vértice de la polarización triangular.
```

```
tfinal = 2*tapex
```

```
##### PRIMER TRAMO DE LA POLARIZACIÓN
```

```
tida = np.arange(0,tapex+h,h) # el valor de tapex debe estar incluido, por eso se suma "h".
```

```
Vida = -sr*tida
```

```
##### SEGUNDO TRAMO DE LA POLARIZACIÓN
```

```
tvuelta = np.arange(tapex+h, tfinal+h, h)
```

```
Vvuelta = 2*Vapex+sr*(tvuelta)
```

## Apéndices

##### CONTRUCCION DE LA ENTRADA COMPLETA: POLARIZACIÓN TEMPORAL, CONCATENANDO EL PRIMER Y EL SEGUNDO TRAMO DE LA POLARIZACIÓN.

```
t = np.concatenate([tida, tvuelta])
```

```
Vt = np.concatenate([Vida, Vvuelta]) # Se concatenan ambos tramos de la polarización (input).
```

##### CONDICIONES INICIALES E INICIACION DE VARIABLES

```
gamma = math.gamma(1-a)
```

```
k = Y0/gamma          #Y0/(gamma(1-a));
```

```
Rp_0 = ba*bc/(2.3*Icor*(ba+bc))    # Valor inicial de Rp
```

```
dVf_0 = ((-sr*h)/Re)/(k*(h**(-a)) + 1/Re + 1/Rp_0) # Valor inicial de dVf
```

```
suma = 0
```

```
dVf = dVf_0
```

```
lm = len(Vt)
```

Vf = np.zeros(lm) # Las primeras posiciones Vf e If corresponden a sus condiciones iniciales, al ser estas nulas.

# Luego se reemplazaran las siguientes posiciones durante el proceso de calculo.

```
If = np.zeros(lm)
```

```
i = 1
```

```
while i < lm-1:
```

```
    Vf[i] = Vf[i - 1] + dVf
```

```
    Rpi = ba * bc / (2.3 * Icor * (bc * (10 ** (Vf[i] / ba)) + ba * (10 ** (-Vf[i] / bc))))
```

```
    If[i] = Icor * ((10 ** (Vf[i] / ba)) - (10 ** (-Vf[i] / bc)))
```

```

suma = 0

j = 0

while j <= i-1:          #for j=2:i - 1

    #suma = suma + ( Vf[j+1]-Vf[j] )*( ((i+2-k)*h)**(-a) )

    suma = suma + (Vf[j + 1] - Vf[j]) * (((i + 1 - k) * h) ** (-a))

    j = j + 1

dVf = ((Vt[j+1]-Vf[i])/Re-If[i]-k*suma)/(k*(h**(-a))+1/Re+1/Rpi)

i = i + 1

It = (1/Re)*(Vt-Vf)

it = np.absolute(It)

it_mod = it.reshape(lm, 1)

Et_mod = Vt.reshape(lm, 1)

S_mod = np.append(it_mod, Et_mod, axis=1) # Construyo una matriz a partir de los vectores
columna it_mod y Et_mod

#print(S_mod)

return S_mod

```

### 6.4.2.3 Función "calc\_experimental"

```
##PROCESADO Y GRAFICACIÓN EXPERIMENTAL
```

```
import numpy as np
```

```
import pandas as pd
```

```
def calc_experimental(datos_exp, Ec01):
```

```
##### PROCESADO DE DATOS EXPERIMENTALES. CARGA A PARTIR DE UN ARCHIVO DE TEXTO Y CALCULOS
```

```
area = 0.6 * 3.1415 * 3 # área expuesta de la muestra, la cual es cilíndrica (sin tapas).
```

```
Ec = Ec01
```

```
data = pd.read_csv(datos_exp, delimiter="\t", header=None) # Con pandas leo el archivo de texto y lo guardo en "data"
```

```
M = np.array(data) # Hago un array a partir de la matriz "data", usando numpy.
```

```
# Las columnas de interes de M, contando desde "0", son la número "3" (Potenciales) y la número "4" (Corrientes).
```

```
V = M[:, 3].copy() # Se copia la columna número "3", potencial total [V], generando un vector a partir de esta.
```

```
It_expe = M[:, 4].copy() # Se copia la columna número "4", corriente total [A], generando un vector a partir de esta.
```

```
it_expe = (1 / area)*np.absolute(It_expe) # Se copia la columna número "4", la que se divide por el área y se toma valor absoluto. Pues se analizan los datos de la densidad superficial de corriente en valor absoluto.
```

```
l = len(V)

Et_exp = V.reshape(l, 1) # Convierto Et_exp a vector columna

Ec_vec = Ec * (np.ones((l, 1)))

Et_exp_ec = Et_exp - Ec_vec

it_exp = it_expe.reshape(l, 1) # Convierto it_exp a vector columna

# Realizo impresiones sobre las variables anteriores para chequear

S_exp = np.append(it_exp, Et_exp_ec, axis=1) # Construyo una matriz a partir de los vectores
columna it_exp y Et_exp

#print(S_exp)

return S_exp
```

## 6.5 Apéndice E: Código para controlador de temperatura

### 6.5.1 Escritura en el lenguaje para ARDUINO UNO (C++)

```
// Se incluyen las librerías requeridas para el sensor de temperatura DS18B20

#include <OneWire.h>

#include <DallasTemperature.h>

// Se define el pin que vamos a usar con la librería OneWire

#define ONE_WIRE_BUS 2

OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS); //OneWire, al inicio del renglón, declara una instancia de
                                //OneWire. Se le pasa el número de PIN, el 2, como
                                //ONE_WIRE_BUS
                                //oneWire es solo un nombre y se puede cambiar

DallasTemperature sensor(&oneWire);

int ventilador = 5;

int caloventor = 3;

float temperatura;

float temperatura_sup = 25.15;

float temperatura_inf = 24.85;

float temperatura_limite = 25.15;
```

```
float temperatura_ventS = 25.15;

float temperatura_ventI = 24.85;

float temperatura_ventL = 25.15;

void setup() {

  Serial.begin(9600);

  pinMode(calovernor,OUTPUT);

  pinMode(ventilador,OUTPUT);

}

void loop() {

  sensor.requestTemperatures();

  temperatura=sensor.getTempCByIndex(0);

  controlT();

}

void controlT(){

  if (temperatura < temperatura_limite) {

    digitalWrite(calovernor, LOW); //Este relé se active con el PIN digital en LOW

    temperatura_limite = temperatura_sup;

    Serial.println(String(temperatura));

  }

  else{

    digitalWrite(calovernor, HIGH);

    temperatura_limite = temperatura_inf;

    Serial.println(String(temperatura));

  }

}
```

## Apéndices

```
if (temperatura < temperatura_ventL) {  
    digitalWrite(ventilador,HIGH);  
    temperatura_ventL=temperatura_ventS;  
}else{  
    digitalWrite(ventilador,LOW);  
    temperatura_ventL=temperatura_ventI;  
}  
}
```

# 7 Referencias Bibliográficas

- [1] Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radioactivos. Quinto Informe Nacional., (2014). [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/5\\_informe\\_nacional\\_a\\_convencion\\_conjunta-2014.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/5_informe_nacional_a_convencion_conjunta-2014.pdf) (accessed November 7, 2019).
- [2] Convención Conjunta sobre Seguridad en la Gestión del Combustible Gastado y sobre Seguridad en la Gestión de Desechos Radioactivos. Sexto Informe Nacional., (2017). [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/6\\_informe\\_nacional\\_a\\_convencion\\_conjunta-2017.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/6_informe_nacional_a_convencion_conjunta-2017.pdf) (accessed November 7, 2019).
- [3] Ley N° 24.804. Ley de la Actividad Nuclear, (1997). <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/40000-44999/42924/norma.htm> (accessed November 7, 2019).
- [4] Ley N° 25.018, Régimen de Gestión de Residuos Radiactivos (1998), (1998). <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/50000-54999/53767/norma.htm> (accessed November 7, 2019).
- [5] Ley N° 25.279, Ley de Convenciones (2000)., (2000). <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/60000-64999/63894/norma.htm> (accessed November 7, 2019).
- [6] G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz, D.R. Vazquez, Durability of a reinforced concrete designed for the construction of an intermediate-level radioactive waste disposal facility, *J. Nucl. Mater.* 420 (2012). doi:10.1016/j.jnucmat.2011.10.044.
- [7] G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz, D.R. Vazquez, Durability of a reinforced concrete designed for the construction of an intermediate-level radioactive waste disposal facility, in: R.M. Carranza, G.S. Duffó, R.B. Rebak (Eds.), *Sci. Basis Nucl. Waste Manag. XXXV*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 2012: pp. 385–390. doi:10.1557/opl.2012.604.
- [8] G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz, D.R. Vazquez, Evaluation of the Corrosion of a Reinforced Concrete Designed for the Construction of an Intermediate-Level Radioactive Waste Disposal Facility, *Procedia Mater. Sci.* 1 (2012) 215–221. doi:10.1016/j.mspro.2012.06.029.
- [9] N.M. Klein, Susceptibilidad a la corrosión del acero de armaduras en medios conteniendo sulfato, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto de tecnología “Prof. Jorge A. Sabato,” 2017.

## Referencias Bibliográficas

- [10] C. Andrade, I. Martínez, M. Castellote, P. Zuloaga, Some principles of service life calculation of reinforcements and in situ corrosion monitoring by sensors in the radioactive waste containers of El Cabril disposal (Spain), *J. Nucl. Mater.* 358 (2006) 82–95. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.06.015.
- [11] P. Kumar Mehta, P.J.M. Monteiro, La estructura del concreto, in: H. Esqueda Huidobro, R. Huerta Martinez (Eds.), *Concreto Estructura, Propiedades y Mater.*, 1ra ed., Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A. C., Distrito Federal de México, 1998: pp. 13–31.
- [12] L. Fernandez Luco, La durabilidad del hormigón: su relación con la estructura de poros y los mecanismos de transporte de fluidos, in: E.F. Irassar (Ed.), *Durabilidad Del Hormigón Estructural*, Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, La Plata, 2001: pp. 1–45.
- [13] IRAM 50000, Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción., (2000).
- [14] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedefferri, R. Polder, Part I-Properties of Cementitious Materials: Cements and Cement Paste, in: Wiley-VCH (Ed.), *Corros. Steel Concr. Prev. Diagnosis Repair*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004: pp. 1–19.
- [15] M.S.J. Gani, Hydration of cement - setting reactions, in: Chapman & Hall (Ed.), *Cem. Concr.*, 1th ed., Gani, M. S. J., London, 1997: pp. 36–50.
- [16] J. Gálvele, G. Duffó, Degradación del hormigón, in: P. Escobar, M. Rafael, A. Seiler (Eds.), *Degrad. Mater. - Corros. Corros.*, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, 2006: pp. 343–381.
- [17] R.F. Feldman, P.J. Sereda, A New Model for Hydrated Portland Cement and Its Practical Implications, *Eng. J.* 53 (1970) 53–59. <http://web.mit.edu/parmstr/Public/NRCan/rp454.pdf>.
- [18] M.S.J. Giani, Some additives (admixtures) used in mortars and concrete, in: M.S.J. Gani (Ed.), *Cem. Concr.*, 1th ed., Chapman & Hall, London, 1997: pp. 82–99.
- [19] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedefferri, R. Polder, Part I-Properties of Cementitious Materials: Transport Processes in Concrete, in: Wiley-VCH (Ed.), *Corros. Steel Concr. Prev. Diagnosis Repair*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004: pp. 21–48.
- [20] M. Castellote, C. Andrade, C. Alonso, Mecanismos y modelos de transporte de radionucleidos en los hormigones, in: ENRESA-Dirección de Ciencia y Tecnología (Ed.), *Vas Jornadas Investig. y Desarro. En Gestión Residuos Radioact.*, TransEdit, Madrid, 2004: pp. 25–33.
- [21] ASTM C150-04, Standard Specification for Portland Cement, ASTM International, (2004). doi:10.1520/C0150-04.
- [22] R.D. Woodson, *Concrete Portable Handbook*, 1st ed., Elsevier, 2012. doi:10.1016/C2009-0-64403-2.
- [23] V.L. Bonavetti, Hormigones con alto contenido de adiciones, in: E.F. Irassar (Ed.), *Hormigones Espec.*, Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, La Plata, 2004: pp. 97–142.
- [24] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Corrosión electroquímica, in: P. Escobar (Ed.), *Degrad. Mater.*, 1ra ed., Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, 2004: pp. 41–86.
- [25] V. Forker, La doble capa electroquímica, in: J. Bazan (Ed.), *Cinética Electroquímica*, 1st ed.,

- Editorial Universitaria de Buenos Aires, Buenos Aires, 1971: pp. 1–18.
- [26] J.A. Gonzalez Fernandez, Corrosión electroquímica: conceptos fundamentales, in: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Ed.), Control La Corros. Estud. y Medida Por Técnicas Electroquímicas, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989: pp. 23–44.
- [27] I.N. Levine, Electrochemical Systems, in: J.B. Speer, J. Maisel (Eds.), Phys. Chem., 4th ed., McGraw-Hill, Singapur, 1995: pp. 375–420.
- [28] K.J. Vetter, Electrochemical Thermodynamics, in: S. Bruckenstein, B. Howard (Eds.), Electrochem. Kinet. Exp. Asp., ACADEMIC PRESS, New York, 1967: pp. 1–103.
- [29] P.W. Atkins, Equilibrium electrochemistry, in: Oxford University Press (Ed.), Phys. Chem., 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 1990: pp. 244–279.
- [30] R.G. Compton, G.H.W. Sanders, Electrodo Potentials, in: J.A. Dean (Ed.), Ilage's Handb. Chem., 15th ed., Mc. Graw-Hill, Oxford, 1999.
- [31] L.I. Berger, Analytical Chemistry, in: W.M. Haynes (Ed.), Handb. Chem. Phys., 95th ed., CRC PRESS, London, n.d.: pp. 81–8143.
- [32] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Second, National Association of Corrosion Engineers, Huston, 1974.
- [33] D.R. Gabe, The centenary of Tafel's equation, Trans. IMF. 83 (2005) 121–124. doi:10.1179/002029605X50191.
- [34] J.A. Gonzalez Fernandez, Curvas de polarización reales y aparentes: diagramas de Evans, in: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Ed.), Control La Corros. Estud. y Medida Por Técnicas Electroquímicas, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989: pp. 45–70.
- [35] F. Schulz, Corrosión De Materiales Metálicos Embebidos En Hormigón, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto de tecnología "Prof. Jorge A. Sabato," 2014.
- [36] A.A. Sagüés, M.A. Pech-Canul, A.K.M. Shahid Al-Mansur, Corrosion macrocell behavior of reinforcing steel in partially submerged concrete columns, Corros. Sci. 45 (2003) 7–32. doi:10.1016/S0010-938X(02)00087-2.
- [37] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Pasividad de metales, in: J.B. Ediciones (Ed.), Degrad. Mater., 1ra ed., Escobar Patricio (instituto Sabato), Medel Rafael, Seiler Alfredo, Buenos Aires, 2004: pp. 115–122.
- [38] J.A. González Fernández, Aplicaciones de la teoría: Fenómenos de pasivación y evaluación de aleaciones a partir de sus curvas de polarización, in: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Ed.), Control La Corros. Estud. y Medida Por Técnicas Electroquímicas, 1ra ed., Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989: pp. 71–100.
- [39] H.H. Uhlig, The adsorption theory of passivity and the flade potential, Zeitschrift Fur Elektrochemie. 62 (1958) 626–632. doi:10.1002/bbpc.19580620603.
- [40] A. Poursaee, Corrosion of steel bars in saturated Ca(OH)<sub>2</sub> and concrete pore solution, Concr.

## Referencias Bibliográficas

- Res. Lett. 1 (2010) 90–97.
- [41] H.B. Gunay, P. Ghods, O.B. Isgor, G.J.C. Carpenter, X. Wu, Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 195–202. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.014.
- [42] S. Haupt, H.H. Strehblow, Corrosion, Layer Formation, and Oxide Reduction of Passive Iron in Alkaline Solution: A Combined Electrochemical and Surface Analytical Study, *Langmuir*. 3 (1987) 873–885.
- [43] C. Andrade, P. Merino, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, L. Soler, Passivation of Reinforcing Steel in Concrete, *Mater. Sci. Forum.* 192–194 (1995) 891–898. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.192-194.891.
- [44] J.M. Deus, B. Díaz, L. Freire, X.R. Nóvoa, The electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: An Electrochemical Impedance Spectroscopy study of the effect of temperature, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 106–115. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.012.
- [45] R.M. Carranza, M. Chocron, J.R.C. Lacoste, R.E. Gonnet, Passive iron in acid medium. analysis of the anodic current transient under potentiostatic control, *Corros. Sci.* 40 (1998) 2065–2082. doi:10.1016/S0010-938X(98)00095-X.
- [46] K.J. Vetter, Passivity of Metals, in: S. Bruckenstein, B. Howard (Eds.), *Electrochem. Kinet. Exp. Asp.*, 1st ed., ACADEMIC PRESS, New York, 1967: pp. 748–789.
- [47] K.E. Heusler, K.G. Weil, K.F. Bonhoeffer, Die Bedeutung des Flade-Potentials für die Passivität des Eisens in alkalischen Lösungen, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 15 (1958) 149–161. doi:10.1524/zpch.1958.15.1-6.149.
- [48] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, J.-C. Lestrade, H. Takenouti, Passivation of Iron in Sulfuric Acid Medium, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1632. doi:10.1149/1.2404062.
- [49] I. Langmuir, The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids., *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002.
- [50] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, The Growth of Thin Passivating Layers on Metallic Surfaces, *GROWTH THIN Passiv. LAYERS.* 110 (1963) 688–698.
- [51] F. Flade, Beiträge zur Kenntnis der Passivität, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 76 (1911) 513. doi:10.1515/zpch-1911-7640.
- [52] H.H. Uhlig, P.F. King, The Flade Potential of Iron Passivated by Various Inorganic Corrosion Inhibitors, *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 1–7. doi:10.1149/1.2427255.
- [53] T.P. Hoar, The production and breakdown of the passivity of metals, *Corros. Sci.* 7 (1967) 341–355. doi:10.1016/S0010-938X(67)80023-4.
- [54] K.J. Vetter, F. Gorn, Kinetics of layer formation and corrosion processes of passive iron in acid solutions, *Electrochim. Acta.* 18 (1973) 321–326. doi:10.1016/0013-4686(73)80036-2.
- [55] K.J. Vetter, General kinetics of passive layers on metals, *Electrochim. Acta.* 16 (1971) 1923–1937. doi:10.1016/0013-4686(71)85147-2.

- [56] R. Kirchheim, The growth kinetics of passive films and the role of defects, *Corros. Sci.* 29 (1989) 183–190. doi:10.1016/0010-938X(89)90028-0.
- [57] R. Kirchheim, Growth kinetics of passive films, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1619–1629. doi:10.1016/0013-4686(87)90015-6.
- [58] N.F. Mott, The theory of the formation of protective oxide films on metals.—III, *Trans. Faraday Soc.* 43 (1947) 429–434. doi:10.1039/TF9474300429.
- [59] A.A. Sagüés, S. Virtanen, P. Schmuki, Oxygen Reduction on Passive Steel and Cr Rich Alloys for Concrete Reinforcement, in: *Passiv. Met. Semicond. Prop. Thin Oxide Layers*, Elsevier, 2006: pp. 305–310. doi:10.1016/B978-044452224-5/50049-4.
- [60] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrical Circuits*, in: ECS (Ed.), *Electrochem. Impedance Spectrosc.*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008: pp. 61–72.
- [61] J.A. Gonzalez Fernandez, Algunos problemas que presenta el estudio electroquímico de las cinéticas de corrosión muy lentas, in: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Ed.), *Control La Corros. Estud. y Medida Por Técnicas Electroquímicas*, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989: pp. 173–227.
- [62] J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero, C. Andrade, Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates—II. Other electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 25 (1985) 519–530. doi:10.1016/0010-938X(85)90030-7.
- [63] J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero, C. Andrade, Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates—I. polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 25 (1985) 917–930. doi:10.1016/0010-938X(85)90021-6.
- [64] J.A. Gonzalez Fernandez, Métodos electroquímicos cuantitativos de medida de la velocidad de corrosión, in: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Ed.), *Control La Corros. Estud. y Medida Por Técnicas Electroquímicas*, 1ra ed., Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989: pp. 101–134.
- [65] M. Stern, A.L. Geary, Electrochemical Polarization, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56. doi:10.1149/1.2428496.
- [66] J.A. González, A. Cobo, M.N. González, S. Feliu, On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses, *Corros. Sci.* 43 (2001) 611–625. doi:10.1016/S0010-938X(00)00092-5.
- [67] C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, V. Quang Kinh, F. Bourelier, The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique, *Electrochim. Acta.* 24 (1979) 61–65. doi:10.1016/0013-4686(79)80042-0.
- [68] J.A. Gonzalez Fernandez, Evaluación de la corrosión en el hormigón armado, in: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (Ed.), *Control La Corros. Estud. y Medida Por Técnicas Electroquímicas*, 1ra ed., Consejo Nacional de Investigaciones Científicas, Madrid, 1989: pp. 323–365.
- [69] P. Vagn Nygaard, Non-destructive electrochemical monitoring of reinforcement corrosion, PhD Thesis. Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark, 2009.

## Referencias Bibliográficas

- [70] N.S. Berke, M.C. Hicks, Predicting Chloride Profiles in Concrete, *Corros. Int.* 50 (1994) 234–239.
- [71] M.T. Liang, K.L. Wang, C.H. Liang, Service Life prediction of Reinforced concrete Structures, *Cem. Concr. Res.* 99 (1999) 1411–1418.
- [72] ASTM C876-09. Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, (2009) 1–6. doi:10.1520/C0876-09.2.
- [73] CYTED Red DURAR, Fundamentos Generales de Corrosión, in: O. Troconis de Rincon, A. Romero de Carruyo, C. Andrade, P. Helene, I. Díaz (Eds.), *Man. Inspección, Evaluación y Diagnostico Corros. En Estructuras Hormig. Armado*, 1ra ed., CYTED Red DURAR, 1998: pp. 17–66.
- [74] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedefferri, R. Polder, Part II-Mechanisms of Corrosion: General Aspects, in: Willey-VCH (Ed.), *Corros. Steel Concr. Prev. Diagnosis Repair*, 1st ed., Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004: pp. 71–77.
- [75] J.P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete. Understanding, investigation and repair*, 1st ed., E&FN Spon, London, England, 1997.
- [76] M. Raupach, Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete—Part I, *Mater. Struct.* 29 (1996) 174–184. doi:10.1007/bf02486163.
- [77] K. Venu, K. Balakrishnan, K.S. Rajagopalan, A potentiokinetic polarization study of the behaviour of steel in NaOH-NaCl system, *Corros. Sci.* 5 (1965) 59–69. doi:10.1016/S0010-938X(65)90108-3.
- [78] D.A. Hausmann, Steel corrosion in concrete -How does it occur?, *Mater. Prot.* 6 (1967) 19–23.
- [79] V.K. Gouda, Corrosion and Corrosion Inhibition of Reinforcing Steel: I. Immersed in Alkaline Solutions, *Br. Corros. J.* 5 (1970) 198–203. doi:10.1179/000705970798324450.
- [80] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro, Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1047–1055. doi:10.1016/S0008-8846(00)00265-9.
- [81] G.K. Glass, N.R. Buenfeld, The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1001–1013. doi:10.1016/S0010-938X(97)00009-7.
- [82] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedefferri, R. Polder, Part II-Mechanisms of Corrosion: Chloride-induced Corrosion, in: Willey-VCH (Ed.), *Corros. Steel Concr. Prev. Diagnosis Repair*, 1st ed., Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004: pp. 91–108.
- [83] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro, Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1047–1055. doi:10.1016/S0008-8846(00)00265-9.
- [84] P. Novak, R. Mala, L. Joska, Influence of pre-rusting on steel corrosion in concrete, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 589–593. doi:10.1016/S0008-8846(01)00459-8.
- [85] J.A. González, E. Ramírez, A. Bautista, S. Feliu, The behaviour of pre-rusted steel in concrete, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 501–511. doi:10.1016/S0008-8846(96)85037-X.
- [86] J.A. González, J.M. Miranda, E. Otero, S. Feliu, Effect of electrochemically reactive rust layers

- on the corrosion of steel in a  $\text{Ca(OH)}_2$  solution, *Corros. Sci.* 49 (2007) 436–448. doi:10.1016/j.corsci.2006.04.014.
- [87] J. Avila-Mendoza, J.M. Flores, U.C. Castillo, Effect of Superficial Oxides on Corrosion of Steel Reinforcement Embedded in Concrete, *CORROSION*. 50 (1994) 879–885. doi:10.5006/1.3293478.
- [88] K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, Doctoral Thesis, Lund University, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Building Materials, 1982.
- [89] W. López, J.A. González, Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 368–376. doi:10.1016/0008-8846(93)90102-F.
- [90] W. Morris, A. Vico, M. Vazquez, S. de Sanchez, Corrosion of reinforcing steel evaluated by means of concrete resistivity measurements, *Corros. Sci.* 44 (2002) 81–99. doi:10.1016/S0010-938X(01)00033-6.
- [91] W. Morris, A. Vico, M. Vázquez, Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4447–4453. doi:10.1016/j.electacta.2004.05.001.
- [92] G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1283–1294. doi:10.1016/0010-938X(91)90048-T.
- [93] C. Alonso, C. Andrade, J.A. González, Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 687–698. doi:10.1016/0008-8846(88)90091-9.
- [94] M. Saleem, M. Shameem, S.E. Hussain, M. Maslehuddin, Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of Portland cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 209–214. doi:10.1016/0950-0618(95)00078-X.
- [95] C. Prepared by Andrade, C. Alonso, J. with contributions from Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo, B. Elsener, Recommendations of RILEM TC-154-EMC: “Electrochemical techniques for measuring metallic corrosion” Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct.* 37 (2004) 623–643. doi:10.1617/13952.
- [96] W. Morris, E.I. Moreno, A.A. Sagüés, PRACTICAL EVALUATION OF RESISTIVITY OF CONCRETE IN TEST CYLINDERS USING A WENNER ARRAY PROBE, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1779–1787.
- [97] M. Raupach, Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete—Part 2, *Mater. Struct.* 29 (1996) 226–232. doi:10.1007/BF02485944.
- [98] G.S. Duffó, S.B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2746–2751. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.04.001.
- [99] I. Martínez, C. Andrade, Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 545–554. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.05.007.

## Referencias Bibliográficas

- [100] G. Duffo, D. Vázquez, E. Gómez, Electrical resistivity and oxygen flow in the corrosion of steel embedded in mortar, in: EUROCORR 2017 - Annu. Congr. Eur. Fed. Corros. 20th Int. Corros. Congr. Process Saf. Congr. 2017, 2017.
- [101] E.D. Gomez, Efecto de la Resistividad de la Matriz y el Contenido de Oxígeno en la Corrosión de Estructuras de Hormigón Armado, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, 2017.
- [102] W.K. Green, Steel reinforcement corrosion in concrete – an overview of some fundamentals, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 55 (2020) 289–302. doi:10.1080/1478422X.2020.1746039.
- [103] A. Köliö, M. Honkanen, J. Lahdensivu, M. Vippola, M. Pentti, Corrosion products of carbonation induced corrosion in existing reinforced concrete facades, *Cem. Concr. Res.* 78 (2015) 200–207. doi:10.1016/j.cemconres.2015.07.009.
- [104] C. Andrade, M.C. Alonso, Values of Corrosion Rate of Steel in Concrete to Predict Service Life of Concrete Structures, in: G. Cragnolino, N. Sridhar (Eds.), *Appl. Accel. Corros. Tests to Serv. Life Predict. Mater.* ASTM STP 1194, ASTM International, Philadelphia, 1994: p. 282.
- [105] C. Andrade, M.C. Alonso, Values of Corrosion Rate of Steel in Concrete to Predict Service Life of Concrete Structures, in: G. Cragnolino, N. Sridhar (Eds.), *Appl. Accel. Corros. TESTS to Serv. LIFE Predict. Mater.*, ASTM International, MIAMI, 1992: pp. 282–295.
- [106] CYTED Red DURAR, Descripción de Métodos y Ensayos, in: O. Trocónis de Rincón, A. Romero de Carruyo, C. Andrade, P. Helene, I. Díaz (Eds.), *Man. Inspección, Evaluación y Diagnóstico Corros. En Estructuras Hormigón Armado*, CYTED Red DURAR, 1988: pp. 85–136.
- [107] C. Andrade, M. Keddani, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C.M. Rangel, H. Takenouti, Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 3905–3912. doi:10.1016/S0013-4686(01)00678-8.
- [108] M. Sánchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 7634–7641. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.012.
- [109] G. Duffó, W. Morris, I. Raspini, C. Saragovi, A study of steel rebars embedded in concrete during 65 years, *Corros. Sci.* 46 (2004) 2143–2157. doi:10.1016/j.corsci.2004.01.006.
- [110] G.S. Duffó, M. Reinoso, C.P. Ramos, S.B. Farina, Characterization of steel rebars embedded in a 70-year old concrete structure, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 111–117. doi:10.1016/j.cemconres.2011.08.003.
- [111] L. Li, A.A. Sagüés, Chloride Corrosion Threshold of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions—Open-Circuit Immersion Tests, *Corros. Int.* 57 (2001).
- [112] C. Andrade, J.A. González, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Mater. Corros.* 29 (1978) 515–519. doi:10.1002/maco.19780290804.
- [113] J.A. Gonzalez, J.S. Algaba, C. Andrade, Corrosion of Reinforcing Bars in Carbonated Concrete, *Br. Corros. J.* 15 (1980) 135–139. doi:10.1179/bcj.1980.15.3.135.

- [114] J.A. González, C. Andrade, Effect of Carbonation, Chlorides and Relative Ambient Humidity on the Corrosion of Galvanized Rebars Embedded in Concrete, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 21–28. doi:10.1179/000705982798274589.
- [115] C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso, J.A. Gonzalez, The determination of the corrosion rate of steel embedded in concrete by the polarization resistance and AC impedance methods, in: V. Chacker (Ed.), *Corros. Eff. Stry Curr. Tech. Eval. Corros. Rebars Concr. ASTM Spec. Tech. Publ. 906*, ASTM International, Philadelphia, 1984: pp. 43–63.
- [116] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328. doi:10.1016/0950-0618(95)00044-5.
- [117] A.A. Sagüés, S.C. Kranc, E.I. Moreno, Evaluation of Electrochemical Impedance with Constant Phase Angle Component from the Galvanostatic Step Response of Steel in Concrete, *Electrochem. Acta.* 41 (1996) 1239–1243.
- [118] CIRSOC201. Reglamento Argentino de estructuras de hormigón., (2005).
- [119] ASTM C 305. Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency., (2004) 99.
- [120] ASTM D1125-95. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water 1., (2005) 1–7.
- [121] G.S. Duffó, S.B. Farina, C.M. Giordano, Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1010–1020. doi:10.1016/j.electacta.2008.08.025.
- [122] J. Meixner, Thermodynamische Erweiterung der Nachwirkungstheorie, *Zeitschrift für Phys.* 139 (1954) 30–43. doi:10.1007/BF01375407.
- [123] IRAM 1534. Hormigón de Cemento Pórtland. Preparación y curado de probetas para ensayos en laboratorio., (1985).
- [124] IRAM 1546. Hormigón de Cemento Pórtland. Método de ensayo de compresión., (1992).
- [125] IRAM 1553. Hormigón de Cemento Pórtland. Preparación de probetas cilíndricas y testigos cilíndricos, para ensayo de compresión., (1983).
- [126] IRAM 1871. Hormigón. Método de ensayo para determinar la capacidad y la velocidad de succión capilar de agua del hormigón endurecido., (2004).
- [127] Norme Suisse SIA 262/1. Construction en béton – Spécifications complémentaires, Annexe E: Perméabilité à l'air dans les Structures., (2003) 30–31.
- [128] G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz, D.R. Vazquez, Durabilidad de un Hormigón Armado Candidato para la Construcción del Repositorio de Residuos Radioactivos de Nivel Bajo y Medio de Actividad, in: AATH (Ed.), *Reun. Anu. La Asoc. Argentina Tecno. Nucl. 2013*, Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Buenos Aires, 2013: pp. 1–9.
- [129] J.R. Galvele, G.S. Duffó, Picado y corrosión por rendijas, in: P. Escobar, M. Rafael, A. Seiler (Eds.), *Degrad. Mater.*, 1st ed., Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, 2006: pp. 167–210.

## Referencias Bibliográficas

- [130] J.A. González, C. Andrade, C. Alonso, S. Feliu, Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 257–264. doi:10.1016/0008-8846(95)00006-2.
- [131] J.E. Torres Ramírez, Desarrollo de Sensores de Corrosión de Estructura de Hormigón Armado, Basados en el Principio de Par Galvánico, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de San Martín, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, 2020.
- [132] R. Liu, L. Jiang, J. Xu, C. Xiong, Z. Song, Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions, *Constr. Build. Mater.* 56 (2014) 16–20. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.01.030.
- [133] G. Markeset, R. Myrdal, Modelling of reinforcement corrosion in concrete - State of the art, COIN Project report 7 - 2008, Oslo, 2008.
- [134] C. Andrade, M.C. Alonso, J.S. Gonzalez, An Initial Effort to Use the Corrosion Rate Measurements for Estimating Rebar Durability, in: N. Berke, V. Chaker, D. Whiting (Eds.), *Corros. Rates Steel InConcrete*. ASTM STP 1065., ASTM International, Philadelphia, 1990: pp. 29–37.
- [135] A.A. Sagüés, S.C. Kranc, E.I. Moreno, An Improved Method for Estimating Polarization Resistance from Small-Amplitude Potentiodynamic Scans in Concrete, *CORROSION*. 54 (1998) 20–28. doi:10.5006/1.3284824.
- [136] M. Akhoondan, A.A. Sagüés, Comparative Cathodic Behavior of ~9% Cr and Plain Steel Reinforcement in Concrete, *CORROSION*. 68 (2012) 045003-1-045003–10. doi:10.5006/0010-9312-68-4-4.
- [137] S.R. De Groot, P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, Willey, New York, 1962.
- [138] I.D. Raistrick, D.R. Franceschetti, J.R. Macdonald, Theory, in: E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), *Impedance Spectrosc. Theory, Exp. Appl.*, 2nd ed., Wiley, 2005: pp. 27–79. doi:10.1002/0471716243.
- [139] D. Vazquez, G. Duffó, Monitoring reinforcement corrosion of concretes designed for nuclear facilities, *Rev. Mater.* 23 (2018). doi:10.1590/S1517-707620180002.0383.
- [140] A. V. Oppenheim, A.S. Willsky, S. Hamin Nawab, Señales y sistemas, in: P.E. Roig Vázquez (Ed.), *Señales y Sist.*, 2a ed., Pearson-Prentice Hall Hispanoamérica S. A., México, 1998: pp. 1–73.
- [141] A. V. Oppenheim, R.W. Schafer, J.R. Buck, Señales y sistemas en tiempo discreto, in: I. Capella (Ed.), *Tratamiento Señales En Tiempo Discret.*, 2a ed., Prentice Hall Iberia, Madrid, 2000: pp. 9–94.
- [142] A. V. Oppenheim, A.S. Willsky, S. Hamin Nawab, La transformada de Laplace, in: P.E. Roig Vázquez (Ed.), *Señales y Sist.*, 2a ed., Pearson-Prentice Hall Hispanoamérica S. A., Distrito Federal de México, 1998: pp. 654–740.
- [143] H.G. Proakis, D.G. Manolakis, Señales y sistemas discretos en el tiempo, in: M. Martín-Romo (Ed.), *Trat. Digit. Señales*, 4a ed., Pearson Education S. A., Madrid, 2007: pp. 37–130.
- [144] A. V. Oppenheim, A.S. Willsky, S. Hamin Nawab, Sistemas lineales invariantes en el tiempo, in: P.E. Roig Vázquez (Ed.), *Señales y Sist.*, 2a ed., Pearson-Prentice Hall Hispanoamérica S. A.,

- Distrito Federal de México, 1998: pp. 74–176.
- [145] S. Goldman, Transient Solutions of Circuit Problems by Means of the Laplace transformation, in: W.L. Everitt (Ed.), *Transform. Calc. Electr. Transients*, 5th ed., Prentice-Hall, Inc.; Englewood Cliffs, N. J., USA, 1955: pp. 57–95.
- [146] A. V. Oppenheim, A.S. Willsky, S. Hamin Nawab, La transformada continua de Fourier, in: P.E. Roig Vázquez (Ed.), *Señales y Sist.*, 2a ed., Pearson-Prentice Hall Hispanoamérica S. A., Distrito Federal de México, 1998: pp. 284–357.
- [147] M.E. Orazem, B. Tribollet, Time-Constant Dispersion, in: ECS (Ed.), *Electrochem. Impedance Spectrosc.*, 1st ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2008: pp. 233–263.
- [148] D.G. Zill, M.R. Cullen, *Ecuaciones diferenciales con problemas en la frontera*, 8va ed., Cengage Learning, Distrito Federal de México, 2006.
- [149] A.A. Sagüés, S.C. Kranc, E.I. Moreno, Evaluation of electrochemical impedance with constant phase angle component from the galvanostatic step response of steel in concrete, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 1239–1243. doi:10.1016/0013-4686(95)00476-9.
- [150] S. Goldman, Some Fundamental Concepts and Relations in Circuit Theory, in: W.L. Everitt (Ed.), *Transform. Calc. Electr. Transients*, 5th ed., Prentice-Hall, Inc.; Englewood Cliffs, N. J., USA, 1955: pp. 97–128.