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

Corrosión de materiales metálicos embebidos en mortero ^(*)

por Ing. Fátima M. Schulz Rodríguez

Directores

Dr. Gustavo Duffó y Dra. Silvia Farina

^(*) Tesis para optar al título de *Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Materiales*

República Argentina

2014

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
CENTRO DE INFORMACIÓN CAC

*El corazón del inteligente adquiere sabiduría,
y el oído de los sabios busca la ciencia.
(Proverbios 18:15)*

Corrosión de materiales metálicos embebidos en mortero

En estructuras ingenieriles, diferentes metales como acero al carbono, acero inoxidable, aluminio, cobre, cinc y plomo, entran en contacto con diversos materiales de construcción fabricados principalmente con cemento. Por otro lado, para la inmovilización de residuos radiactivos de nivel medio de actividad, que contienen algunos de estos metales, se utilizan frecuentemente formulaciones hechas con cemento. A pesar de que la corrosión del acero al carbono en hormigón ha sido estudiada ampliamente, existe poca información sobre el comportamiento frente a la corrosión de los otros metales cuando están en contacto con materiales cementíceos. El objetivo del presente trabajo es comparar la susceptibilidad a la corrosión del cobre, plomo, aluminio, cinc, acero inoxidable AISI 304 y acero al carbono SAE 1040, cuando están en contacto con mortero, con y sin la presencia de especies agresivas. En los ensayos se utilizaron probetas de mortero en donde fueron embebidas barras de los metales. Además, las probetas fueron contaminadas con cloruro en diferentes concentraciones y expuestas a diferentes condiciones: sumergidas en solución 3,5 % m/m de NaCl, ambiente de laboratorio con 45% de humedad relativa (HR) y en cámara de curado (98% HR). Durante 3,3 años se monitorearon periódicamente los parámetros de potencial de corrosión, resistencia de polarización y resistividad eléctrica del mortero. Después del período de exposición, se realizaron ensayos gravimétricos para comparar las velocidades de corrosión reales de los metales con las obtenidas electroquímicamente, con el fin de obtener la constante "B" de la ecuación de Stern-Geary. Fue posible establecer un ranking de los materiales en cuanto a su resistencia a la corrosión en mortero, que si bien depende del ambiente al que fueron expuestos, en líneas generales muestra que el acero inoxidable AISI 304 es el más resistente de todos los materiales ensayados mientras que el aluminio es el que en la mayoría de los sistemas presenta el peor comportamiento. Se encontró que la velocidad de corrosión instantánea determinada a partir de la medición de la resistencia de polarización por la técnica del pulso

galvanostático provee resultados consistentes con la técnica gravimétrica en la mayoría de los sistemas. La presente tesis demuestra que la medición de la resistencia de polarización es una herramienta no destructiva válida para conocer la velocidad de corrosión instantánea de la mayoría de los metales que se encuentran embebidos en mortero, técnica que hasta el presente sólo había sido empleada en aceros de diversos tipos.

Palabras claves: corrosión, mortero, aluminio, cobre, plomo, acero al carbono, acero inoxidable, cinc.

Corrosion of metallic materials embedded in mortar

In structural engineering, different metals such as carbon steel, stainless steel, aluminium, copper, zinc and lead get into contact with very different mineral building materials, and those produced with cement, play an important role. Besides, several formulations made with cements are frequently used in the immobilisation of Intermediate Level Radioactive Waste containing some of these metals. In spite of the fact that the corrosion of carbon steel in cementitious materials has been extensively studied, few data concerning the corrosion behaviour of other metals in contact with concrete or mortar have been published. The aim of the present work is to compare the corrosion susceptibility of several metallic materials: copper, lead, aluminium, zinc, AISI 304 stainless steel and SAE 1040 carbon steel, when they are in contact with mortar, with and without the presence of aggressive species. The specimens used in the tests are mortar prisms where bars of metals under study were embedded. In addition, these specimens were contaminated with chloride ions in different concentrations and exposed to different conditions: immersed in a solution of 3.5 wt.% NaCl; laboratory environment with a relative humidity (RH) of 45% and curing chamber (98% RH). The electrochemical parameters normally used to characterize the corrosion behaviour of reinforcing steel in concrete were monitored periodically for 3.3 years. These parameters are the corrosion potential, the polarization resistance and the electrical resistivity of mortar. After the exposure time, weight loss determinations were performed to compare the real corrosion rate of the metals with the electrochemical results in order to obtain the constant "B" of the Stern-Geary equation. It was possible to establish a ranking of materials in terms of their corrosion resistance in mortar. The results indicate that aluminium shows the major corrosion attack in all the systems studied and that stainless steel exhibits the best performance in all conditions tested. It was found that the instantaneous corrosion rate determined from the measurement of the polarization resistance by the galvanostatic pulse technique, provided results that are consistent with the gravimetric technique in

most systems. The present work shows that, even though it has been used so far only in various types of steels, the measurement of the polarization resistance is a valid non-destructive tool to determine instantaneous corrosion rates of most metals which are embedded in mortar.

Keywords: corrosion, mortar, aluminium, copper, lead, carbon steel, stainless steel, zinc.

Índice

CAPÍTULO 1. Introducción	1
1.1 De la antigüedad a la actualidad de los metales	1
1.2 Hormigón	4
1.3 Hormigón y metales	9
1.4 Corrosión de metales en contacto con hormigón	11
Referencias	15
 CAPÍTULO 2. Metales	 17
2.1 Aluminio	17
2.2 Cinc	21
2.3 Acero	25
2.4 Plomo	27
2.5 Cobre	30
2.6 Acero Inoxidable	32
Referencias	37
 CAPÍTULO 3. Fundamentos de la corrosión metálica	 39
3.1 Deterioro por corrosión	39
3.2 Formas de corrosión	45
3.3 Corrosión de metales en contacto con mortero	46
3.3.1 Factores involucrados en el proceso de corrosión de metales en contacto con mortero	46
3.3.2 Variables y parámetros de control de la corrosión de materiales metálicos embebidos en mortero	52
3.4 Objetivos del presente trabajo	58
Referencias	60
 CAPÍTULO 4. Procedimientos experimentales	 63
4.1 Materiales	63
4.1.1 Materiales metálicos	63
4.1.2 Mortero	65

4.2 Métodos	67
4.2.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro	67
4.2.1.1 Electroodos	67
4.2.1.2 Soluciones empleadas en las curvas de polarización	68
4.2.1.3 Curvas de polarización potenciodinámicas	68
4.2.2 Ensayos en mortero	71
4.2.2.1 Probetas	71
4.2.2.2 Condiciones de exposición para los especímenes	76
4.2.2.3 Monitoreo de parámetros electroquímicos	77
4.2.2.4 Ensayos gravimétricos	82
4.2.2.5 Caracterización de los productos de corrosión formados	85
4.2.3 Determinación de parámetros de transporte en el mortero	87
4.2.3.1 Resistencia eléctrica y resistividad del mortero	87
4.2.3.2 Coeficientes de carbonatación y de difusión de cloruro	89
Referencias	93
 CAPÍTULO 5. Resultados	97
5.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro	97
5.1.1 Aluminio	98
5.1.2 Cinc	99
5.1.3 Acero SAE 1040	101
5.1.4 Plomo	102
5.1.5 Cobre	104
5.1.6 Acero Inoxidable AISI 304	105
5. 2. Ensayos en mortero	107
5.2.1 Aluminio	109
5.2.1.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización	109
5.2.1.2 Ensayos gravimétricos	115
5.2.1.3 Caracterización por microscopia electrónica y por difracción de rayos X	119
5.2.2 Cinc	139
5.2.2.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización	139
5.2.2.2 Ensayos gravimétricos	145
5.2.2.3 Caracterización por microscopia electrónica y por difracción de rayos X	147

5.2.3 Acero SAE 1040	163
5.2.3.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización	163
5.2.3.2 Ensayos gravimétricos	169
5.2.3.3 Caracterización por microscopia electrónica y por difracción de rayos X	171
5.2.4 Plomo	185
5.2.4.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización	185
5.2.4.2 Ensayos gravimétricos	191
5.2.4.3 Caracterización por microscopia electrónica y por difracción de rayos X	193
5.2.5 Cobre	211
5.2.5.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización	211
5.2.5.2 Ensayos gravimétricos	217
5.2.5.3 Caracterización por microscopia electrónica y por difracción de rayos X	219
5.2.6 Acero inoxidable AISI 304	231
5.2.6.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización	231
5.2.6.2 Ensayos gravimétricos	237
5.2.6.3 Caracterización por microscopía electrónica	239
5.3. Determinación de parámetros de transporte en el mortero	250
5.3.1 Resistividad eléctrica del mortero	250
5.3.2 Ensayos de carbonatación	252
5.3.3 Difusión de cloruro	258
 CAPÍTULO 6. Análisis y Discusión	 263
6.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro	263
6.1.1 Aluminio	264
6.1.2 Cinc	267
6.1.3 Acero SAE 1040	273
6.1.4 Plomo	277
6.1.5 Cobre	280
6.1.6 Acero inoxidable AISI 304	284
6.1.7. Comparación de los materiales metálicos en SPS y en $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	287
6.2. Ensayos en mortero	290

	Indice
6.2.1 Aluminio	291
6.2.2 Cinc	303
6.2.3 Acero SAE 1040	314
6.2.4 Plomo	324
6.2.5 Cobre	333
6.2.6 Acero Inoxidable AISI 304	342
6.2.7. Comparación entre los diferentes materiales metálicos estudiados	350
6.3. Parámetros de transporte en el mortero	361
Referencias	370
 CAPÍTULO 7. Conclusiones	377
Epílogo	379

Publicaciones y presentaciones a congresos

Congresos

13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales. SAM-CONAMET. Puerto Iguazú., Misiones, Argentina. 2013.

Corrosión de materiales metálicos embebidos en mortero. Fátima M. Schulz, Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina.

XI SAM/CONAMET 2011. Rosario, Argentina. Octubre 2011.

Resistencia a la corrosión de materiales metálicos de uso comercial en contacto con mortero. G.S. Duffó, S.B. Farina, F.M. Schulz R

XI IBEROMET, CONAMET/SAM 2010. Viña del Mar, Chile. Noviembre 2010.

Corrosión de materiales metálicos embebidos en hormigón. Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, Fátima Schulz

Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Concepción del Uruguay. Entre Ríos, Argentina. Agosto 2010.

Corrosión de Materiales Metálicos embebidos en hormigón. Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina, Fátima Schulz.

Revistas con referato

Procedia Materials Science.

Corrosion resistance of commercial metallic materials in contact with mortar.

F.M. Schulz R., G.S. Duffó and S.B. Farina. Procedia Materials. 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011. Volume 1, 2012, Pages 243–250.

Agradecimientos

Una tesis es llevada a cabo por el tesista, pero a la vez, representa siempre un trabajo logrado gracias a la colaboración de numerosas personas. Por tal motivo quisiera reconocer y expresar mi gratitud sincera a:

- **Gustavo Duffó y Silvia Farina**, que son excelentes directores, y porque además de estar siempre presentes, son un estímulo y ejemplo personal, por la calidad humana y profesional que han mostrado a lo largo de todos estos años de trabajo.
- **Claudio Lafont, Damián Vázquez, Rodrigo Pérez**, que han colaborado eficientemente en los detalles técnicos para la fabricación de las probetas.
- **Adriana Domínguez, Gonzalo Zbihlei**, del grupo de Microscopía, por mostrar siempre buena predisposición como compañeros de trabajo y por la colaboración para realizar todas las micrografías que fueron necesarias.
- **Carlos Ararat Iribargüen, Manuel Iribarren, Rodolfo Peréz**, del grupo de Difusión, por su importante colaboración para realizar los ensayos de difusión de cloruro en mortero.
- **Cecilia Albornoz, Alicia Petragalli, Daniel Vega**, por sus colaboraciones en los análisis de difracción de rayos X, así como por las orientaciones técnicas que fueron de gran ayuda para la interpretación de resultados.
- **Jorge Acosta, el hacker**, por todas las veces que ayudó incondicionalmente para resolver todo tipo de problemas, principalmente informáticos.
- **Carolina Hurtado Noreña**, por sus consejos y explicaciones en diversos temas, más específicamente en difracción de rayos X.
- **Ana Florencia Forte Giacobone**, por colaborar siempre con buena predisposición y en especial para conseguir reactivos cuando hicieron falta para las experiencias.
- **Pablo Favilla**, por compartir sus conocimientos técnicos que ayudaron a realizar tareas con mayor eficiencia.
- **Sebastián Müller, Evelina Linardi y Dennis Valdez**, mis compañeros de oficina, quienes siempre mostraron una actitud de colaboración frente a cualquier situación en la que fue necesaria su ayuda.
- **Al grupo corrosión**, por su compañía y colaboración constante.

Un reconocimiento especial a los que hacen posible la realización de este doctorado:

A los profesores y personal del Instituto Sabato y del Centro Atómico Constituyentes, al Conicet, a la Comisión Nacional de Energía Atómica, por los esfuerzos que realizan para mantener este sistema de educación, investigación y formación de profesionales; a todos ellos gracias.

En lo personal, quisiera agradecer de corazón a todos aquellos que me acompañaron, brindándome la contención que todos necesitamos para superar etapas de la vida:

A mi familia, a mi mamá Julia, a Hermann, Nadir y Narella, quienes desde la distancia nunca me dejan sola.

A Aldo Filippo Giudice, por darme fortaleza e inspiración diaria, por su compañía sincera.

A Gloria Toledo, por su amistad incondicional.

A mis amigos y compañeros: Carolina H., Jorge A., Evelina L., Sebastián M., Damián V., Ana Florencia G., Carlitos A., Maia L., Zaira C., Guillermo A., Maité O., Patricia C., Francesca M., Mariano K., Edgar H., Pedro F., Juan B., Dennis V., Rodrigo R., Cecilia A., Martín R., Mabel G., Silvia F., Juan C., Adriana D., Natalia Z., Daina T., Alejandra M., Ana María P. C., Abner A. y Adry T., Natalia G., Noelia C., Silvia Z., Marcela S., Mauricio R., por su compañía, amistad, por todos los momentos compartidos en estos años, a quienes los recordaré siempre con gratitud y afecto.

Corrosión de materiales metálicos embebidos en mortero

En base al objetivo principal de la presente tesis, de evaluar la corrosión de metales en contacto con mortero, el trabajo se desarrolla en siete capítulos. En el primer capítulo se presenta una introducción en donde se describen los materiales metálicos (aluminio, cinc, aceros al carbono e inoxidable, plomo y cobre) y el hormigón, así como los problemas de corrosión que puedan surgir cuando ambos materiales entran en contacto. En el capítulo 2, se realiza una descripción general de cada uno de los seis materiales metálicos estudiados. En el capítulo 3 se presentan los fundamentos teóricos sobre el tema de corrosión de metales y en contacto con mortero/hormigón. En el capítulo 4 se describe la parte experimental. En el capítulo 5 se muestran todos los resultados obtenidos para cada uno de los metales y en el capítulo 6 se presenta el análisis y discusión de los resultados. Finalmente, en el capítulo 7 se escriben las conclusiones del trabajo.

El desarrollo experimental se basa en ensayos realizados en mortero y en soluciones que simulan las condiciones del mortero. Se aplican técnicas utilizadas habitualmente en los estudios de corrosión (curvas de polarización, resistencia de polarización lineal y pulso galvanostático), a fin de evaluar parámetros indicadores del proceso corrosivo. Los parámetros medidos a lo largo del tiempo son el potencial de corrosión, resistencia a la polarización y la resistencia eléctrica del mortero. Por otro parte, se analiza la resistencia al ingreso de especies agresivas en el mortero, como el dióxido de carbono y el ión cloruro. Cabe destacar que los ensayos llevados a cabo son a mediano plazo, donde los parámetros se han medido por un tiempo promedio de tres años.

CAPÍTULO 1

1. Introducción

1.1 De la antigüedad a la actualidad de los metales

El hombre ha habitado la Tierra desde hace miles de años, mucho antes de que los pueblos comenzaran a utilizar materiales metálicos. Se sabe que durante la Edad de Piedra, las únicas herramientas disponibles fueron trozos de madera, huesos, piedras o conchas de mar; mientras que los metales fueron conocidos y puestos en servicio gradualmente a partir del año 6500 AC, aproximadamente.

Los pueblos antiguos empezaron a usar sólo aquellos metales que estaban disponibles sin minería o tratamiento químico, por ejemplo, trozos de oro nativo, plata, cobre y extraños trozos de hierro meteórico. Los artículos de hierro de origen meteórico pueden ser fácilmente identificados por su contenido de níquel. Algunos de estos metales, además de presentar ventajas de ser resistentes y de elevada dureza, tenían la propiedad de ser dúctiles. Sin embargo, se encontraban sólo en pequeñas cantidades como para tener alguna importancia y ser considerados relevantes [1].

La historia precisa de cómo fueron los orígenes de la extracción y metalurgia se han perdido con el paso del tiempo. La mayoría de los descubrimientos de metales probablemente hayan sido accidentales; por ejemplo, por el calentamiento con fuego de alguna roca especial o mineral en una atmósfera reductora. El cobre, plomo y estaño estuvieron entre los primeros metales obtenidos de esta manera [1].

Con el progreso de la civilización, el cobre metálico fue producido en primitivos hornos por reducción de sus minerales. Se cree que fue el primer metal producido por el hombre cerca del 4000 AC. Sin embargo, éste fue lentamente reemplazado por el bronce, el cual es una aleación de cobre conteniendo cerca del 10% de estaño, fácil de fundir y moldear. Según lo registrado en la bibliografía, una de las formas en que se producía el bronce era por reducción de una mezcla de mineral de cobre con mineral de estaño. Este período de la civilización llegó a ser conocido como la Edad de Bronce [2].

El hierro llegó a ser utilizado mucho más tarde que el cobre, a pesar de que los minerales de hierro son más abundantes que los de cobre y casi tan fáciles de fundir. Es probable que esto se deba al hecho de que el cobre puede ser forjado en frío, mientras que el hierro debe ser forjado en caliente. La Edad de Hierro comenzó alrededor del 2000 AC.

Posteriormente, otros dos metales llegaron a ser conocidos: el plomo y el mercurio. El número total de metales conocidos en la Edad Antigua eran siete: cobre, oro, plata, estaño, hierro, plomo y mercurio; conocidos como los siete metales de la antigüedad. Hay varias razones que justifican la temprana aparición de estos metales y una de las principales razones es su disponibilidad al estado nativo. Por ejemplo, los óxidos de cobre, hierro, estaño y plomo son rápidamente reducidos a 800 °C, temperatura que podía ser alcanzada fácilmente [2].

Durante el Imperio Romano, además de los siete metales mencionados anteriormente, se utilizó el latón (aleación de cobre con cinc), preparado por fusión de un mineral de cobre y un mineral conocido como calamina o hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Cuando el Imperio colapsó en el siglo V DC, las actividades mineras se deterioraron debido a la falta de un poder organizacional central [2].

En la Edad Media, se desarrolló la producción del cinc metálico. La descripción del proceso fue encontrada en un libro hindú, escrito cerca del

1200 DC. El nuevo metal platinado fue producido calentando indirectamente calamina con materia orgánica. El vapor de cinc desprendido era enfriado y recuperado en un condensador. En el año 1300 DC aproximadamente, los hindúes reconocieron que el cinc era un nuevo metal, el octavo metal conocido por el hombre hasta esa época [2]. En la **Tabla 1.1** se muestra un resumen de la aparición en la historia de los metales y metaloides [2].

Tabla1.1. Resumen de la historia del Descubrimiento de Metales y Metaloides [2].

Metales antiguos (4000 AC – siglo V)	Metales medievales (siglos VI – XVII)	Metales del siglo XVIII	Metales del siglo XIX			Metales del siglo XX	
Fe Cu Ag Sn Au Hg Pb	Zn As Sb Bi	Be Ti Cr Mn Co Ni Y Zr Mo Te Pt U	Li Na B Mg Al Si K Ca Sc V Ga Ge Se Rb Nb	Ru Rh Pd Cd In Cs Sr Ba La Ta W Os Ir Tl Po	Ra Ce P Nd Sm Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Th	Tc Hf Re Fr Pm Eu Lu Pa Np	Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

En general, la química básica de la obtención de los metales de uso tecnológico es bastante simple, pero el problema es hacer el trabajo a escala industrial para que sea económicamente rentable. Una vez resuelto el problema de elevar la producción a gran escala, aparece un nuevo problema: cuando el metal se expone a un ambiente natural tenderá a volver a su estado original, es decir sufrirá **corrosión**. Como ejemplo podemos citar el caso del acero que se corroe a pocas horas de haber finalizado su fabricación [2]. Sobre este fenómeno se hará particular hincapié en el capítulo III.

1.2 Hormigón

Como se ha descrito en la sección anterior, desde sus inicios, los metales fueron introducidos de diferentes maneras como materiales que permitieron el progreso y desarrollo de la humanidad. Además de los materiales metálicos, el hombre también ha empleado materiales cerámicos, provenientes de minerales presentes en la naturaleza.

El francés B.F. Bélidor (1698-1761) utilizó por primera vez el término hormigón (*beton*, en alemán), para denominar a un lodo que se va espesando hasta la solidificación [3]. En el área de obras civiles, con el fin de encontrar materiales con propiedades cementantes y que confieran estabilidad a las estructuras, se han probado diferentes mezclas de minerales. Se fabricaban pastas que se endurecían pero que tenían poca resistencia y durabilidad. Finalmente se alcanzó como resultado lo que hoy es de uso masivo y mundial, conocido como hormigón, llegando a ser el material no metálico más empleado en el desarrollo de las construcciones.

El hormigón, una especie de roca creada por el hombre, por su naturaleza, es un sistema heterogéneo constituido esencialmente por una matriz endurecida en la que se sitúan internamente fragmentos de rocas [4]. Desde el enfoque de la Ciencia de los Materiales, se define al hormigón como un material compuesto, poroso y heterogéneo. Está formado por una pasta de cemento con partículas dispersas de materiales denominados agregados y una red de poros capilares. Los agregados pueden ser inertes, pero de acuerdo a su petrografía pueden reaccionar con los álcalis del cemento, originando tensiones y fisuras en el hormigón (por ejemplo, en la denominada *reacción álcali-agregado*). En otras palabras, el hormigón es una mezcla adhesiva de cemento y agua que mantiene adheridos a los agregados. Posee una alta resistencia a las tensiones de compresión, pero esta característica se

contrapone a su baja resistencia a la tracción, del orden de ocho veces menor.

Aunque el hormigón es considerado un material heterogéneo, la homogeneidad es un aspecto importante en la estructura final del hormigón. Mientras más homogénea sea la mezcla, mejores propiedades mecánicas y mayor durabilidad tendrá el hormigón. En su estado inicial, la mezcla es un líquido viscoso, que luego fragua cambiando abruptamente su viscosidad y pasando del estado líquido al sólido. Posteriormente, el sistema se somete al curado que posibilita el proceso de endurecimiento, otorgando humedad y temperatura al hormigón. Durante el tiempo de curado, se produce el aumento de la resistencia mecánica de la pasta endurecida [4], [5]. A esta estructura que se forma, debe sumarse la presencia de un volumen variable ocupado por huecos que conforman una red de poros interconectados [6]. Esta red de poros se conecta formando capilares en donde se aloja una solución alcalina. Esta solución alcalina, producto de la hidratación del cemento, está formada por hidróxidos de calcio, sodio y potasio y alcanza valores de pH entre 12,5 y 14. La conectividad de los poros va disminuyendo con el tiempo y como consecuencia va aumentando la resistividad eléctrica del hormigón [4], [5].

La estructura final del hormigón es muy variable y depende de las características fisicoquímicas y dosificación de los componentes empleados en su elaboración (áridos, cemento, agua, aditivos, adiciones), el procedimiento de preparación y el tipo de curado.

Además del hormigón, se puede definir otro material fabricado con cemento conocido como mortero, que consiste en una mezcla de cemento, agua y agregado fino (arena). El mortero se diferencia del hormigón por no contener agregados gruesos y, por ello, en general, para una misma relación agua/cemento, tiene una menor resistencia mecánica que el hormigón.

El componente y materia prima principal para el hormigón y/o mortero, es el cemento. El cemento más antiguo es el cemento Pórtland que fue creado y patentado por un constructor inglés llamado Joseph Aspdin, en 1824. Actualmente, se fabrica a partir de la molienda del clínker de cemento con adición de yeso u otro sulfato cálcico, hasta alcanzar una gran finura. El clínker de cemento es fabricado a partir de la fusión parcial de una mezcla de caliza (carbonato de calcio) y arcilla (silicatos de aluminio) [3], [6]. El clínker de cemento está formado por cuatro fases principales que se detallan en la **Tabla 1.2**. Las proporciones de cada fase varían en función del tipo de cemento que se desee fabricar.

Tabla 1.2. Compuestos químicos presentes en el Cemento Pórtland Normal [6], [7].

Nombre	Fórmula	Notación Corta	% en masa
Silicato tricálcico(*)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C ₃ S	45 - 60
Silicato dicálcico(*)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C ₂ S	5 - 30
Aluminato tricálcico(*)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C ₃ A	6 - 15
Ferroaluminato tetracálcico(*)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C ₄ AF	6 - 8
Yeso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C $\bar{\text{S}}$ H ₂	3 - 5

(*)Constituyentes de las cuatro fases principales del clínker

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 [8], 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 C₃A.

La composiciones típicas de estos tipos de cementos se muestran en la **Tabla 1.3**, [9]. En la última edición de la norma ASTM C150, del año 2012, se incluyen dos clases más de cementos dentro del Tipo II: Tipo II (MH) y Tipo II (MH)A, que consideran los aspectos de un moderado calor de hidratación y la necesidad de incorporar aire.

Tabla 1.3. Composiciones estimadas del cemento Portland.

Tipos de Cementos	C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF
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

Fuente: Appendix I, USGS: Background Facts and Issues Concerning Cement and Cement Data, by Hendrik G. van Oss [9].

En la República Argentina, el sub comité de cementos del Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM) se encarga de formular normas que establecen una clasificación para los diferentes tipos de cementos. Las normas IRAM vigentes utilizadas en el ámbito local, y que corresponden a la IRAM 50000:2010¹, segunda edición 2010-04-12, son las siguientes:

¹ IRAM 50000:2010: Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción.

1. IRAM 50000:2010: Cemento. Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción. Contempla los componentes de los cementos para uso general basados en clinker de cemento Pórtland. Los cementos para uso general son aquéllos aptos para aplicaciones estructurales y que también pueden ser utilizados en aplicaciones no estructurales en la construcción. La norma establece los tipos, la nomenclatura correspondiente y la composición de los cementos, especificando su composición porcentual, **Tabla 1.4.**

2. IRAM 50001:2010: Cemento. Cemento con propiedades especiales. Especifica los requisitos que deben cumplir los cementos con propiedades especiales, para emplearlos en aplicaciones de características particulares, **Tabla 1.5.**

Tabla 1.4. Tipos de cementos para uso general contemplados en la norma IRAM 50000:2010

Tipo de cemento	Nomenclatura
Cemento Pórtland normal	CPN
Cemento Pórtland con "filler" calcáreo	CPF
Cemento Pórtland con escoria	CPE
Cemento Pórtland compuesto	CPC
Cemento Pórtland puzolánico	CPP
Cemento de alto horno	CAH

Tabla 1.5. Cementos especiales contemplados en la norma IRAM 50001:2010

Denominación	Nomenclatura
De Alta Resistencia Inicial	ARI
Altamente Resistente a los Sulfatos	ARS
Moderadamente Resistente a los Sulfatos	MRS
De Bajo Calor de Hidratación	BCH
Resistente a la Reacción Álcali-Agregado	RRAA
Blanco	B

1.3 Hormigón y metales

Sin duda alguna, el uso más relevante del hormigón es en el área de las construcciones. Por su fácil trabajado y buena resistencia mecánica fue posible edificar obras de gran envergadura, como enormes represas hidroeléctricas, estadios, puentes y edificios, entre otras. La combinación de metales con materiales cementantes como el hormigón, ha sido clave en el avance de las obras de ingeniería en general. Se ha logrado que las buenas propiedades de ambos materiales se potencien para mejorar la resistencia y la durabilidad de las construcciones. Una muestra clara de esto es el hormigón armado, donde el hormigón es reforzado con barras de acero para mejorar su resistencia mecánica, en especial a tracción. Asimismo, es muy común emplear metales en la fabricación de cañerías, marcos de puertas y ventanas, paredes, etc., que entran en contacto con el hormigón y/o mortero.

Además de ser empleado en el área de construcciones, también se puede destacar la utilidad del cemento para inmovilizar materiales que son clasificados como residuos radioactivos². Estos residuos radioactivos se generan en las centrales nucleares, mayoritariamente durante su desmantelamiento y en otras aplicaciones de carácter nuclear.

La inmovilización de desechos radioactivos utilizando una matriz de cemento se ha practicado ampliamente durante muchos años en numerosos países, siendo implementado por primera vez aproximadamente en el año 1982 [10]. El cemento presenta una serie de ventajas para esta aplicación; entre ellas su bajo costo y su fácil manejo. Su densidad relativamente elevada proporciona formas de desechos con un considerable grado de autoblandaje, reduciendo de este modo los requisitos de blindaje adicional de los bultos [11].

²Se define como residuo radioactivo a todo material conteniendo o contaminado con radionucleídos, con valores de actividad tales que exceden las restricciones establecidas por la Autoridad Regulatoria Nuclear para su descarga en el ambiente y para el cual no se prevé ningún uso ulterior.

Los cementos son capaces de producir un acondicionamiento mecánicamente seguro y también proporcionar un entorno químico que tiende a ligar fuertemente los iones metálicos como hidróxidos, con muy bajos valores de movilidad [10].

Según el plan de gestión de residuos radioactivos de la Comisión Nacional de Energía Atómica de la República Argentina [12], uno de los mayores volúmenes de residuos radioactivos se tendrá cuando se produzca el cierre y desmantelamiento de centrales nucleares que hayan cumplido su vida útil; y, dependiendo del estado de agregación de estos residuos, una de las medidas para su acondicionamiento será encapsularlos en matrices de cemento. Los metales que pueden estar presentes entre los residuos radioactivos son: acero de las armaduras de los hormigones estructurales; chatarras de acero de tuberías, equipos y componentes estructurales; chatarras de aluminio y aleaciones diversas; componentes de aluminio de los elementos combustibles; etc.

Otros residuos considerados como peligrosos son los metales pesados, los que también pueden ser inmovilizados por medio de la cementación, tal como ocurre con el plomo o residuos de la metalurgia del cinc [13], [14].

Es importante tener en cuenta la correcta selección y combinación de materiales, así como tomar las medidas adecuadas a fin de evitar problemas que surgen por diferencias en las características y propiedades de los materiales que se ponen en contacto. La corrosión es una de las causas más comunes de deterioro de los metales o de los sistemas metal-hormigón, y es motivo de estudio en este trabajo de tesis.

1.4 Corrosión de metales en contacto con hormigón

El hormigón es compatible con un gran número de materiales. Como prueba de esto es suficiente observar, por ejemplo, cualquier instalación industrial para ver cómo el hormigón ha resistido a los efectos de muchos materiales con los que se lo ha puesto en contacto, o líquidos agresivos que se han derramado sobre su superficie. Sin embargo, desde otro enfoque, existen materiales metálicos de construcción que se corroen y deterioran cuando están en contacto o embebidos en hormigón. La corrosión de estos metales es debida al medio alcalino o, de manera contraria, a la pérdida de la alcalinidad que en algunos casos actúa como medio protector. Esta alcalinidad propia e intrínseca del hormigón es imposible de evitar porque corresponde a la composición química de los cementos en general.

La corrosión es una de las formas más comunes de degradación de metales. Uno de los primeros en mencionar este problema, y del que se tenga registro, fue el filósofo romano Plinio el Viejo (23 – 79 DC), quien escribió acerca del "*ferrum currumpitur*" o hierro dañado. Plinio describió el fenómeno de la corrosión que tenía lugar en la superficie de los metales. También mencionaba medidas de protección, como por ejemplo, el uso de óleos sobre objetos de bronce. Mucho más recientemente (1675 DC), aparece Robert Boyle con estudios sobre corrosividad, y de ahí en adelante lo han seguido numerosos científicos como Galvani, Volta, Faraday, Tafel, Evans, Hoar y muchos más. Uno de los primeros libros modernos sobre el tema fue publicado en 1910 por Cushman y Gardner bajo el título de *Corrosion and preservation of iron and steel* [15].

En general, la corrosión de metales se define como un proceso espontáneo, donde se producen en forma simultánea una serie de reacciones químicas o electroquímicas, convirtiéndose el metal, desde su forma elemental a otros compuestos.

Como regla habitual, las fases sólidas de los materiales de construcción no atacan a los metales [16]. Un ataque por corrosión sólo es posible si: 1) los capilares, canales o cavidades que existen en los materiales de construcción contienen agua libre que actúa como camino iónico y 2) existe la presencia del oxígeno (o alguna otra especie oxidante) necesario para sostener la reacción de oxidación, que debe ser capaz de difundir a la superficie del metal a través de la red de poros del mortero u hormigón [17]. Además, otra condición necesaria para que ocurra la corrosión es la destrucción de la película pasiva que forman ciertos metales. Esta película pasiva es la que disminuye la velocidad de oxidación y así el deterioro por corrosión [16].

En las estructuras ingenieriles, desde un punto de vista técnico y de la corrosión, juegan un importante rol el contacto entre metales y materiales de construcción que son fabricados con cemento y yeso [16]. El efecto de la corrosión sobre el hormigón está relacionado con la aparición de fisuras y delaminación. Esto es debido a que, como en general, los productos de corrosión son de mayor volumen que el metal que los originó, se generan tensiones de tracción que fisuran al hormigón. En cuanto a las armaduras, la corrosión produce la disminución de sección resistente de las barras y la pérdida de adherencia hormigón-acero que confiere sustento al concepto del hormigón armado.

En el caso del hormigón en contacto con metales, algunos materiales metálicos se corroerán tan severamente que un intento de prevenir la corrosión será de poca ayuda. En cambio, en otros materiales se puede evitar o retrasar siguiendo algunas reglas. De la bibliografía sobre corrosión de metales, se infiere que ciertos materiales metálicos no deberían ser colocados, embebidos o en contacto con hormigón, a menos hasta que la posibilidad de corrosión haya sido investigada y evaluada [17].

El comportamiento frente a la corrosión que sufren determinados metales cuando son embebidos en hormigón, dependerá de cuán bien se sigan las prácticas de construcción y diseño. Por ejemplo, en el caso del hormigón

armado, el acero de las armaduras normalmente no se deteriora por corrosión, debido a la formación de una película protectora. Esta película se forma por una reacción electroquímica del metal en contacto con el medio alcalino del hormigón. Sin embargo, se han evidenciado severos problemas de corrosión, siendo considerada unas de las principales causas de deterioro de las estructuras [17]. La corrosión en el hormigón armado es un problema que no sólo afecta la integridad estructural de edificios, dado que causa agrietamientos en el hormigón y reducción de espesor en las armaduras, que pueden comprometer la seguridad de las personas que lo habitan y de terceros.

A pesar de que no siempre se comportan como un material resistente a la corrosión, los aceros al carbono son ampliamente utilizados como materiales de refuerzo en estructuras de hormigón armado. Esto es debido no solamente a su bajo costo, sino también a que en muchas condiciones de servicio, presentan una baja velocidad de degradación por corrosión debido a la formación de productos de corrosión insolubles que los protegen. Sin embargo, en aquellas áreas donde estos productos no se adhieren al sustrato o se rompe la película formada, los agentes agresivos pueden alcanzar la superficie metálica y producir corrosión. Una manera de evitar el deterioro de los refuerzos del hormigón armado es usar otros materiales más resistentes a la corrosión, por ejemplo el acero inoxidable y el acero galvanizado, con lo cual se encarece la construcción. Además, existen alternativas constructivas (tecnológicas) para evitar la corrosión de las armaduras de acero de acuerdo al medio de exposición y a la vida útil prevista para la estructura.

Por otro lado, en las construcciones en general, también otros metales no ferrosos que están en contacto o empotrados en el hormigón, están sometidos a procesos corrosivos que frecuentemente conducen a su degradación. Por ejemplo, en la conducción de fluidos domiciliarios e industriales se utilizan cañerías de plomo. Aunque el plomo ha dejado de ser usado en el caso de distribución de agua para consumo humano por sus efectos nocivos para la salud, todavía se encuentran construcciones en la cual el transporte de agua

potable se efectúa por cañerías de este metal. Asimismo, en los casos de transporte de fluidos donde sea necesaria una buena transferencia de calor se emplean tuberías de cobre. También el aluminio es otro metal muy utilizado en las construcciones, principalmente para fabricar perfiles, aberturas y paredes, entre otros. Se han encontrado antecedentes bibliográficos que mencionan los problemas de corrosión que pueden tener el cinc, aluminio y plomo cuando entran en contacto con hormigones frescos. En el caso del cobre en contacto con mortero u hormigón no se deberían presentar problemas, salvo situaciones en que están presentes iones cloruro [16], [18].

Con referencia al tema de cementación de residuos radioactivos, se encuentran en la bibliografía investigaciones enfocadas a evaluar los problemas de corrosión que pudieran surgir en el momento de poner en contacto desechos metálicos de la industria nuclear con cemento [10]. También se han realizado estudios sobre la susceptibilidad de recipientes metálicos de almacenamiento que contendrán residuos radioactivos cementados [19], [20].

La mayoría de los materiales arriba mencionados son resistentes a la corrosión por la formación de una delgada capa de óxido protectora, que inhibe la degradación y que es estable en determinadas condiciones. Pero cuando se producen cambios que inestabilizan la pasividad, estos metales reaccionan con el medio formando productos de corrosión que se disuelven o no se adhieren, perdiendo el efecto protector que cumple la capa pasiva.

Por lo tanto, en base a la problemática planteada, el objetivo del presente trabajo es estudiar el comportamiento frente a la corrosión del acero SAE 1040, acero inoxidable AISI304, cinc, plomo, cobre y aluminio cuando están en contacto con mortero u hormigón.

Referencias

- [1] P. Domone and J. M. Illston (Editores). "Construction materials: their nature and behavior". Cuarta Edición. TA403.C636. Spon Press. Abingdon, England, (2010), p. 53.
- [2] F. Habashi. "Hitos en la Historia de la Metalurgia. Revista Minerales". Instituto de Ingenieros de Minas de Chile. (Santiago, Chile), 56. 240, (2001), p. 13-17.
http://works.bepress.com/fathi_habashi/53. Consultado en enero del 2012.
- [3] F. Keil. "Cemento. Fabricación, propiedades, aplicaciones". Editores Técnicos Asociados, S.A., España, (1973).
- [4] J. R. Galvele, G.S. Duffó. "Degradación de Materiales I - Corrosión. Monografía Tecnológica N°3". Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)-Instituto Sabato. Argentina, (2006).
- [5] AATH. "Ese material llamado hormigón". Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH). Argentina, (2012).
- [6] Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH). "Durabilidad del Hormigón Estructural". Argentina, (2001).
- [7] H.F.W. Taylor. *La Química de los Cementos*. Enciclopedia de la Química Industrial, Volumen 1. Ediciones URMO, España, (1978).
- [8] ASTM C150-04. "Standard Specification for Portland Cement". Volumen 04.01. American Society of Testing and Materials, Philadelphia.
- [9] R. D. Woodson. "Concrete. Portable Handbook". First Edition. Butterworth-Heinemann. Elsevier. USA, (2011).
- [10] N. Stevens , E. Tsasoglou, E. Onumonu. "Mechanistic Investigation of Internal Corrosion in Nuclear Waste Containers Over Extended Time Periods". Eurocorr 2008. Managing Corrosion for Sustainability. European Federation of Corrosion. Event N° 299.
- [11] V.M. Efremenkov. "Gestión de desechos radiactivos en centrales nucleares. Reseña de los tipos de desechos de actividad baja e intermedia y de los métodos existentes para su tratamiento". Boletín del OIEA, 31, 4, (1989), p. 37 -42.
- [12] Comisión Nacional de Energía Atómica de la República Argentina. "Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR). Gestión de los Residuos Radiactivos y de los Combustibles Gastados de la República Argentina". Informe al Honorable Congreso de la Nación. Ejercicio 2011.
<http://www.cnea.gov.ar/pdfs/seguridad/Informe2011-final-revisado.pdf>. Consultado en marzo del 2012.

- [13] A. Mací AS, S. Goñi, A. Guerrero y E. Fernández. "Inmovilización/solidificación de residuos tóxicos y peligrosos en matrices de cemento". Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC). Materiales de Construcción, 49, 254, España, (1999). <http://materconstrucc.revistas.csic.es>.
- [14] A. Solano Marín. Tesis Doctoral: "Movilización de metales pesados en residuos y suelos industriales afectados por la hidrometalurgia del cinc". Universidad de Murcia. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, (2005).
- [15] P. R. Roberge. "Corrosion Engineering. Principles and Practice". McGrawHill. United States of America, (2008).
- [16] U. Nürnberger. "Corrosion of metals in contact with mineral building materials". Otto-Graf-Journal, 12, (2001), p. 69-80.
- [17] The Aberdeen Group. "Corrosion and Concrete". Publication #C640035. Copyright ©1964.
http://www.concreteconstruction.net/images/Corrosion%20and%20Concrete_tcm45-344558.pdf . Consultado en octubre del 2012.
- [18] Portland Cement Association. "Corrosion of nonferrous metals in contact with concrete". (1969),
http://www.copper.org/applications/plumbing/techcorner/pdf/corrosion_nonferrous_metals_contact_concrete.pdf. Consultado en enero del 2013.
- [19] G. S. Duffó S. B. Farina, F. M. Schulz, F. Marotta. "Corrosion susceptibility of steel drums containing cemented intermediate level nuclear wastes". Journal of Nuclear Materials, 405, 3, (2010), p. 274-279.
- [20] G. S. Duffó S. B. Farina, F. M. Schulz. "Corrosion of steel drums containing cemented ion-exchange resins as intermediate level nuclear waste". Journal of Nuclear Materials, 438, 1-3, (2013), p. 116-125.

CAPÍTULO 2

2. Metales

En el presente capítulo se efectuará una breve reseña de las características más relevantes de los metales estudiados en este trabajo.

2.1 Aluminio

Con un consumo anual de 35 millones de toneladas, el aluminio es el líder en la metalurgia de los materiales no ferrosos [1]. En la **Figura 2.1** se pueden observar datos de la creciente producción de aluminio desde el año 1970 en adelante, obtenidos del Instituto Internacional del Aluminio [2].

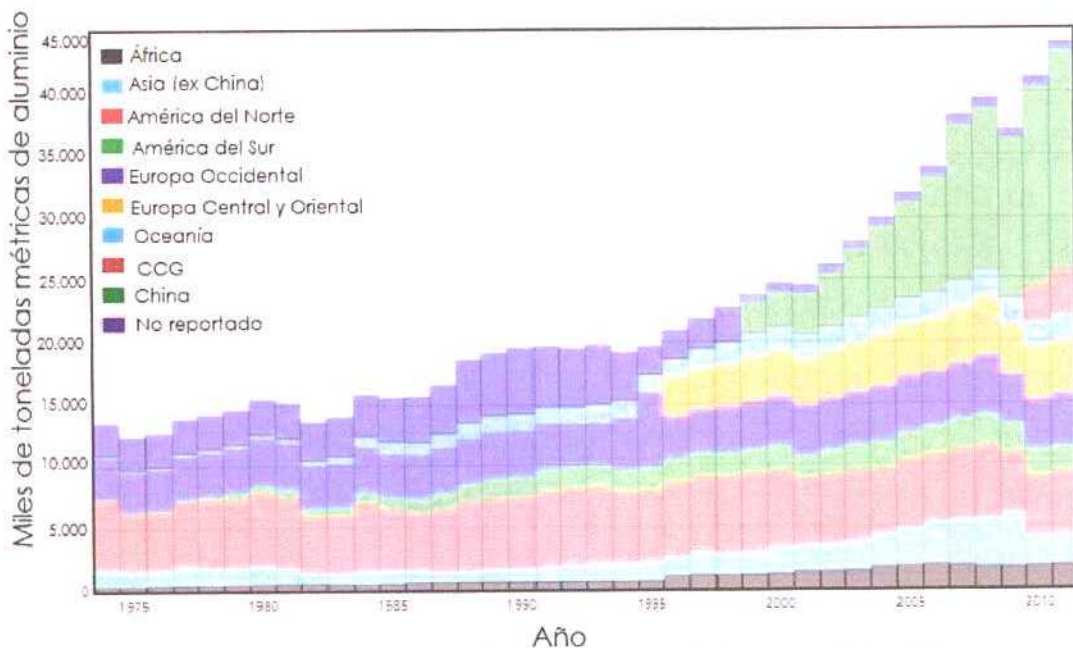


Figura 2.1. Producción anual de aluminio [2].

El desarrollo de aplicaciones para el aluminio y sus aleaciones, así como el sostenido aumento en su consumo puede ser atribuido a varias de sus propiedades ventajosas: baja densidad, buena conductividad térmica y conductividad eléctrica, conveniencia para tratamientos superficiales, resistencia a la corrosión, diversidad de aleaciones, diversidad de semi-productos, ventajas funcionales de extrusión y fundición y facilidad de reciclaje, entre otras [1].

La metalurgia del aluminio está condicionada por su especial carácter electroquímico. Se manifiesta en la gran afinidad del elemento por los no metales, como por el ejemplo el cloro y el oxígeno. Actualmente, la materia prima para su producción es casi exclusivamente la *bauxita*¹ con una riqueza, en masa de aluminio, del 20% al 30%. El aluminio se obtiene hoy, en casi todo el mundo, por un proceso en dos fases: en una primera etapa se aísla el óxido de aluminio puro de la materia prima, que en general es la bauxita, por el método de Bayer, disgregando la materia prima con soda cáustica y precipitando el hidróxido de aluminio de la disolución mediante cristalización provocada. En una segunda etapa se tiene la obtención del metal, que tiene lugar mediante una electrólisis del óxido puro disuelto en una fusión de criolita, según el principio de Hall-Heroult [3].

En la actualidad, el aluminio es el segundo metal más común, después del acero, a estar expuesto a la intemperie en todo clima y zonas geográficas. La resistencia del aluminio a la corrosión atmosférica ha sido un tema de investigación muy importante y, aproximadamente desde el año 1930, ha atraído gran atención por parte de expertos en corrosión que trabajan con los productores de aluminio más importantes de Europa y América del Norte.

Muchos de los materiales no metálicos que están en contacto con el aluminio durante y después de una construcción, contienen hidróxidos de

¹ *Bauxita: productos de erosión, procedentes de rocas madres silicatoaluminicas. Están constituidas por una mezcla de hidróxido de aluminio (hirargilita-gibbsita, bohemita y diasporita AlOOH), óxidos de hierro, óxidos de titanio, así como ácido silícico (caolinita, cuarzo).*

calcio o magnesio, que son alcalinos, y cuando se trata de un medio con humedad, pueden causar ataque generalizado sobre el aluminio.

Desde el punto de vista químico el aluminio es uno de los metales más activos. Muchas aleaciones de aluminio son aún más susceptibles a la corrosión en hormigón que el aluminio puro. En el caso del aluminio en hormigón hay dos factores que pueden resultar en una corrosión severa, suficiente para causar un extensivo deterioro del metal [4]. Uno de dichos factores es la alcalinidad, que ataca activamente al aluminio. Si el hormigón es secado antes de estar en contacto con el aluminio, y se mantiene seco después de ponerlo en contacto con el aluminio, no debería haber corrosión o, en el peor de los casos, una mínima corrosión. Sin embargo, si el aluminio es embebido en hormigones como conductos en pisos de losas, estas precauciones serán casi imposibles de tomar y la corrosión muy probablemente ocurrirá [4].

El segundo factor de importancia es el contenido de halogenuros en el hormigón. El aluminio es muy reactivo con los halogenuros, como por ejemplo el cloruro de calcio que puede estar presente en los componentes de la matriz de cemento. Se deben tomar las precauciones correspondientes para tener la seguridad de que no se adiciona cloruro de calcio como contaminante de los componentes del hormigón. Se debe evitar el desarrollo de la actividad electrolítica, porque esto elevaría la velocidad de corrosión. Normalmente, es una buena idea proveer un recubrimiento sobre cualquier objeto de aluminio que estará en contacto con hormigón. Cementos con altos contenidos de alúmina tienden a no atacar al aluminio porque se forma un óxido de aluminio hidratado, y este film parece ser estable en ese medio [4].

Por otra parte, varias décadas de experiencia en el uso de aluminio en construcciones, industria naval, obras públicas, etc.; demuestran su buen comportamiento frente a la corrosión atmosférica y en contacto con agua. Sin embargo, el uso de aluminio en construcciones ha presentado algunos problemas y manifestado la necesidad de mantenimiento [1]. Se han

reportado casos de fallas y fisuras en estructuras de hormigón a causa de la corrosión de ductos de aluminio, producidos por la presencia de elevadas cantidades de cloruro de calcio en la mezcla de cemento [5]. En los casos en los que el espesor de recubrimiento era escaso, la estructura sufría fallas catastróficas por las fisuras del hormigón originadas por productos de corrosión. Cuando el recubrimiento era de mayor espesor, la estructura colapsaba interiormente [6].

Además, cuando el hormigón que está en estado fresco, entra en contacto con el aluminio, puede haber evolución de hidrógeno gaseoso, que queda alojado en la estructura. Esto puede aumentar la porosidad del hormigón y favorecer la penetración de agentes corrosivos [7].

En la reacción inicial entre el aluminio y hormigón también se genera una película protectora sobre la superficie del metal, que es insoluble y que resiste ataques posteriores. Este tipo de materiales de carácter alcalino, como lo es el hormigón, con contenidos de hidróxido de calcio y/o magnesio, causan sólo un ataque superficial o leve, de los cuales la mayoría ocurre durante el estado inicial de exposición [8].

Cuando algunos metales están embebidos parcialmente en hormigón, pueden sufrir corrosión acelerada donde el metal intersecta la superficie expuesta del hormigón. Este efecto no es usualmente importante para el aluminio, pero se debe tener una especial consideración para proteger la superficie de contacto o cavidades entre el aluminio y el hormigón, lo que puede atrapar contaminantes ambientales. En algunos casos ocurre corrosión galvánica cuando el aluminio está en contacto con metales más nobles, como por ejemplo el acero [8].

Debido a los problemas que se presentaban en las construcciones que utilizaban aluminio se comenzaron a realizar investigaciones en el tema a partir de mediados del siglo XX. Las principales informaciones que se han encontrado

en la bibliografía hacen referencia a estudios realizados en el período comprendido entre los años 1950 y 1970, aproximadamente [4], [5], [6]. Gran parte de otras investigaciones fueron realizadas en diferentes épocas, debidas a la implementación del aluminio en las construcciones de barcos, equipos industriales como intercambiadores de calor, transporte de fluidos, construcción de aviones, pero no al uso de aluminio en construcciones civiles.

2.2 Cinc

El cinc es el vigésimo tercer elemento en abundancia relativa en la corteza terrestre, constituyendo el 0,013 %; bastante pequeña comparada con la abundancia del aluminio de 8,13 % y la del hierro de 5,0 %. Sin embargo, el cinc, respecto a la producción y consumo mundial, se ubica en cuarto lugar, siguiendo al hierro, aluminio y cobre [9].

Las propiedades de resistencia mecánica y dureza del cinc en estado puro, son mayores respecto a otros metales, como por ejemplo las del estaño o plomo, pero apreciablemente menores que las del aluminio o cobre. El cinc puro no puede ser usado en situaciones donde se necesite soportar cargas o mayor esfuerzo debido a su baja resistencia al creep; resistencia que puede ser incrementada con el agregado de aleantes.

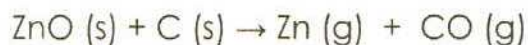
El principal mineral de cinc de uso comercial es el *sulfuro de cinc* o *esfalerita*, también denominado *blenda*. Además de la blenda, existen otros minerales a partir de los que se obtiene este metal, los que se detallan en la **Tabla 2.1** [10], [11].

Como el sulfuro de cinc no puede reducirse directamente para obtener el cinc, es preciso recurrir a una tostación previa a una temperatura de 900 °C aproximadamente. Ello lleva consigo la eliminación parcial del azufre y la conversión del metal en óxido de cinc o en una mezcla de óxido y sulfato de cinc [10].

Tabla 2.1. Materias primas o menas para la obtención del cinc [10].

Nombre	Fórmula	% Cinc
Esfalerita (blenda)	ZnS	67,0
Calamita	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SiO}_4$	54,2
Smithsonita	ZnCO_3	52,1
Zincita	ZnO	80,3
Franklinita	$(\text{ZnO}, \text{MnO}).\text{Fe}_2\text{O}_3$	6 - 18

Hay dos métodos principales de extracción del cinc. En el método pirometalúrgico, después de la tostación del sulfuro, el óxido de cinc (ZnO) obtenido es reducido por una reacción con carbono, a una temperatura cercana a los 1200 °C. El cinc evoluciona como un gas bajo vacío y es rápidamente enfriado en un condensador con el fin de evitar la reacción inversa [12].



El otro método de producción es el electrolítico, donde es posible obtener cinc con pureza del 99,99 %. El ZnO se disuelve en ácido sulfúrico, se purifica la solución y luego se realiza un proceso electrolítico donde se hace pasar una corriente eléctrica a través de la solución, causando la deposición del cinc sobre los cátodos [12].

Entre los diversos usos del cinc se pueden mencionar los siguientes [9]: recubrimientos, aleaciones de fundición, como elemento aleante en el latón y otras aleaciones, aleaciones forjadas de cinc, óxidos de cinc, compuestos de cinc. Cerca de la mitad del cinc que se produce es utilizado como recubrimiento. Existen varios tipos de recubrimientos de cinc, que se clasifican en función de la composición o aleación del recubrimiento y del método empleado en la aplicación del mismo [13].

Debido a su elevada resistencia a la corrosión atmosférica y en otros ambientes, una de las aplicaciones más importantes del cinc son los recubrimientos sobre estructuras de acero como medio de protección contra la corrosión; lo que se conoce comúnmente como acero galvanizado [13]. El buen comportamiento del cinc como recubrimiento es debido a su habilidad de formar una película densa y adherente de productos de corrosión cuando está en contacto con la atmósfera siendo esta barrera insoluble en agua y erosiona muy lentamente a lo largo del tiempo [14]. Como consecuencia de la formación de esta película protectora, la velocidad de corrosión es considerablemente más baja que la de los materiales ferrosos, en algunos casos de 10 a 100 veces menor, dependiendo de la atmósfera en donde se encuentre el metal.

Las propiedades del cinc y su posición en la serie galvánica de metales (**Tabla 2.2**), hacen que el recubrimiento de cinc provea una barrera física que evita el contacto del acero con el medio; además cumple la función de ánodo de sacrificio en caso de que exista una discontinuidad en el recubrimiento o superficie [9].

Tabla 2.2. Disposición de metales y aleaciones en la serie galvánica [14].

Electronegativo/Anódico o menos noble
Magnesio
Cinc
Aluminio
Cadmio
Acero
Plomo
Estaño
Níquel
Latón
Bronce
Cobre
Aleaciones de Níquel – Cobre
Acero Inoxidable (estado pasivo)
Plata
Oro
Platino
Electropositivo/Catódico o más noble

El cinc usualmente no es considerado como un metal útil para medios ácidos o fuertemente alcalinos. Por lo general, la corrosión del cinc aumenta para medios con pH de 6 a 12. Sin embargo esto no debe tomarse como una regla fija [8].

Las piezas galvanizadas con cinc pueden estar embebidas en el hormigón ya que la capa de cinc es bastante delgada y cualquier corrosión resultante no será una problemática para el hormigón. Los objetos sólidos de cinc, sin embargo, no deben ser embebidos en el hormigón sin una cubierta protectora porque el hormigón probablemente se fisure y hasta pueda llegar a romperse, especialmente bajo condiciones húmedas [4].

En las construcciones que utilizan acero galvanizado, el metal que está en contacto directo con el medio es el cinc. En algunos casos el acero galvanizado es utilizado para refuerzos de estructuras de hormigón, por ejemplo, en aquellos casos en los que se espera que ocurra un importante descenso del pH por carbonatación. En la actualidad, se conocen la mayoría de las circunstancias que delimitan la estabilidad del galvanizado en contacto con el hormigón. Por ejemplo, el pH de la fase acuosa encerrada en los poros del hormigón y el espesor de la capa de galvanizado, son dos parámetros claves para obtener una adecuada durabilidad [9].

Se han informado casos de corrosión y perforación de las planchas corrugadas galvanizadas utilizadas como encofrados permanentes en cubiertas y tableros de puentes de hormigón. Los daños reportados se limitan principalmente a los hormigones con cantidades apreciables de cloruros y a las regiones en las cuales circulan soluciones que contienen cloruros sobre las planchas galvanizadas [7].

2.3 Acero

Acero es la palabra utilizada para nombrar las aleaciones con base hierro, que tienen como aleante al carbono en cantidades que van desde 0,1 % hasta 2,1 %, aproximadamente. Por lo general, cuando se estudian las propiedades y comportamiento del acero se toma como metal de estudio al hierro.

Entre los elementos en la corteza terrestre, el hierro tiene una abundancia aproximada del 5,0 %, ubicándose en cuarto lugar, después del oxígeno, silicio y aluminio. La materia prima para la obtención del metal son los óxidos de hierro en general, que en la naturaleza se encuentran mezclados con otras impurezas (ganga) como CaCO_3 (ganga básica) o SiO_2 (ganga ácida). La mezcla de los óxidos de hierro con la ganga es conocido como mineral de hierro, material de partida para la extracción del hierro [15].

Los minerales de hierro pueden ser de diferentes tipos, dependiendo del estado de oxidación del hierro y de las impurezas presentes. Los compuestos más importantes se detallan en la **Tabla 2.3** [15]:

Tabla 2.3. Compuestos presentes en la materia prima para la obtención del hierro, [15].

Nombre	Fórmula	Contenido de hierro
Magnetita (magnético)	Fe_3O_4	60- 70 %
Hematita (óxido rojo)	Fe_2O_3	70 %
Limonita (óxido pardo)	$\text{FeO}(\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$	60 %
Siderita (óxido espático)	FeCO_3	30 – 40 %

La producción del acero (aleación de hierro y carbono) se lleva a cabo en los altos hornos. El acero puede ofrecer un muy amplio rango de prestaciones, gracias a la gran cantidad de técnicas de producción y procesos de manufacturación que pueden ser aplicados. Sin duda alguna, el acero ocupa el primer lugar en la lista de los materiales metálicos por su producción y

uso. Las buenas propiedades del acero y su costo son dos factores por los cuales es difícil competir e introducir otros tipos de materiales en su reemplazo.

El acero es el material dominante en innumerables áreas y productos metálicos terminados. Las estructuras de acero se emplean en puentes, edificios, ingeniería mecánica, plantas industriales en general, industria automotriz, transportes y sistemas de rieles, industria petrolera, etc.

En la industria se fabrican diferentes grados de aceros variando la composición de los mismos, obteniéndose así distintas propiedades para las aplicaciones correspondientes. Para la nomenclatura de los aceros existen varias normas. La norma AISI/SAE² es una de las más utilizadas en Estados Unidos y en América en general. El sistema AISI/SAE utiliza cuatro dígitos para designar a los aceros al carbono y aceros aleados. Los dos últimos dígitos indican el contenido de carbono, en centésimas de porcentaje. Para aceros al carbono el primer dígito es el número 1. Los aceros al carbono corrientes se designan 10xx, por ejemplo el acero SAE 1040 es un acero al carbono con 0,40% de carbono.

Dentro del área de construcciones, una de las aplicaciones más importantes del acero es como material de refuerzo del hormigón. Las armaduras metálicas confieren al hormigón mayor resistencia a la tracción, conformando así un material compuesto donde las fibras de refuerzo son las armaduras y la matriz la pasta de cemento. En el hormigón armado, la corrosión de las armaduras metálicas es una de las principales causas de deterioro y disminución de la vida útil de las estructuras. En determinados medios, el acero de las armaduras pierde su condición pasiva y se corroe, dando origen a productos de corrosión voluminosos que fisuran el hormigón [16]. Por tal motivo, se han ido implementando otros tipos de aleaciones para fabricar armaduras de refuerzo, como por ejemplo armaduras galvanizadas o

² **AISI:** American Iron and Steel Institute.

SAE: Society of Automotive Engineers.

de acero inoxidable, o se utilizan armaduras de acero recubierto por resinas epoxídicas.

El proceso de corrosión de las armaduras en hormigón tiende a crear condiciones que incrementan la velocidad de ataque. Esto está directamente relacionado con el hecho de que varios productos de corrosión son de mayor volumen que el metal en su estado inicial; y este incremento de volumen causa tensiones que conducen a fisuras en el hormigón. Estas fisuras, a su vez, facilitan el ingreso de especies del medio que producen una mayor velocidad de ataque [8].

En lo referente a residuos nucleares, restos de acero, provenientes de las diferentes partes de una central nuclear, son materiales que formarán parte de los residuos radioactivos activados o contaminados y que, probablemente, serán cementados para su disposición final. Entre éstos se puede mencionar chatarras de acero como tuberías, equipos y componentes y partes estructurales.

2.4 Plomo

Debido a la facilidad con que algunos minerales de plomo se reducen por el carbono y el óxido de carbono, cabe pensar que el plomo se descubrió hace varios miles de años. El plomo era uno de los pocos metales que se conocían en el mundo antiguo, y algunas de las primeras aplicaciones del mismo aún siguen subsistiendo. Los romanos lo empleaban en fontanería; los chinos revestían las arquetas para guardar el té con este metal y las balas de las armas de fuego primitivas estaban hechas de plomo. Por su parte, los egipcios usaban este metal en el esmaltado cerámico y existe una imagen de plomo que tiene una antigüedad de 6000 años. Los fenicios ya trabajaban los yacimientos de plomo de la Península Ibérica en el 2000 AC y los yacimientos de Grecia se encontraban en plena producción 500 años antes de la era cristiana [10].

El plomo es un metal de muy baja abundancia relativa en la Tierra. Es muy brillante, pero al contacto del aire se oscurece debido a la formación de una capa de óxido y carbonato. Es un metal muy maleable, poco tenaz y conocido por su gran resistencia a la corrosión. Otra ventaja de este metal es la facilidad con que se puede laminar, extrusar, soldar y moldear [17].

Las menas de plomo pueden dividirse en menas de sulfuro y menas de óxidos. La *galena* o *sulfuro plumboso* (PbS), es el mineral más corriente y para la metalurgia del plomo se parte de este mineral. Existen varios métodos para la obtención de plomo. Uno de los más usados es el de tostación previa de la mena, aglomeración y fundición en hornos de cuba u hornos rotatorios [10].

Desde hace muchos años que se conoce la elevada resistencia a la corrosión del plomo, lo que incrementó el uso de este metal. La fabricación de ácido sulfúrico en gran escala fue posible por las cámaras y recipientes de plomo. En la construcción de equipos para la producción, transporte, almacenaje y empleo de muchas sustancias químicas corrosivas también se utiliza el plomo. Sin embargo el plomo no ofrece resistencia satisfactoria frente a otros ácidos como el acético, fórmico y clorhídrico, entre otros [17].

Probablemente, una de las aplicaciones históricas más interesante del plomo, fue el uso general que le dieron los romanos a este metal para construir tuberías de conducción de agua. Los tubos de plomo romanos se hacían doblando gruesas chapas de plomo, obtenidas en molde, y uniendo los bordes por fusión [17]. Las tuberías de plomo fueron empleadas durante mucho tiempo, pero en la actualidad se han dejado de utilizar por los efectos nocivos a la salud.

El principal uso del plomo en los últimos años es en baterías de plomo, que representa el 75 % del consumo mundial reportado en 2003. Otras áreas de aplicación del plomo son en la industria nuclear, en municiones de armamentos, revestimiento de cables y aditivos de gasolina [18].

El cambio más significativo en el patrón de uso general durante el período 1970-2003 es que las baterías representan una parte cada vez mayor del total, mientras que la fracción empleada en la fabricación de revestimiento de cables y de aditivos de la gasolina ha disminuido. El plomo como pigmento en pinturas se ha interrumpido en los países desarrollados, pero se sigue utilizando en algunos países en desarrollo, especialmente en entornos industriales [18].

En relación al comportamiento del plomo frente a la corrosión también se puede agregar que el plomo ha tenido un exitoso servicio en medios expuestos al agua y a la atmósfera. En ambientes subterráneos, miles de kilómetros de cables recubiertos con plomo y tuberías de plomo, han presentado un buen desempeño alrededor de todo el mundo. Casos de corrosión severa en tubos y recubrimientos de cable son, por lo general, una excepción más que la regla. Sin embargo, existen condiciones donde ciertos factores estimulan la corrosión del plomo y que se deben tener en cuenta. Estos factores son: acoples galvánicos, aireación diferencial, alcalinidad, corrientes de fuga, microorganismos, etc. [8].

Se ha encontrado corrosión severa en cables recubiertos con plomo que habían sido instalados en conductos o túneles de hormigón bajo cursos de agua. El análisis de las aguas reveló la presencia de altos contenidos de hidróxido de calcio e hidróxido de sodio, que llevaban el pH del agua a valores entre 10,9 a 12,2, el cual ha resultado ser un factor agresivo para el plomo [8]. Esto demuestra que el plomo es susceptible a la corrosión en medios con elevada alcalinidad.

2.5 Cobre

El cobre es el metal de mayor producción y consumo después del acero y del aluminio. Se presenta en la corteza terrestre comúnmente como sulfuros de cobre-hierro y minerales de sulfuro de cobre, como por ejemplo *calcopirita* (CuFeS_2), *bornita* (Cu_5FeS_4) y *calcocita* (Cu_2S). Otras fuentes para la extracción de cobre son los minerales oxidados (carbonatos, óxidos, hidrox-silicatos, sulfatos), pero éstos en menor cantidad. Una tercera fuente para obtener cobre son las chatarras o materiales de residuos de cobre y aleaciones de cobre, constituyendo el 10 – 15 % de la producción minera [19].

Alrededor del 80 % de los minerales utilizados para obtener cobre son los sulfuros de cobre-hierro y sulfuros de cobre. Estos minerales no se disuelven fácilmente en soluciones acuosas, por lo tanto la gran mayoría del proceso de extracción es pirometalúrgica. De manera general, el cobre puro se extrae por los procesos de concentración, fundición y refinación [19].

Los minerales de sulfuros de cobre se trituran, aíslan y concentran por medio de flotación. Luego, se separa una espuma que contiene el metal deseado. Esta espuma se lleva a fundición donde se obtiene una mata, que es una mezcla con un contenido de cobre de hasta el 70% y el resto impurezas. Esta mezcla pasa por el proceso de refinación para obtener finalmente el cobre puro [17], [19].

La producción y consumo del cobre ha aumentado exponencialmente en el siglo XX debido al uso masivo en aplicaciones eléctricas, **Figura 2.2**. El cobre es un excelente conductor de la electricidad y el calor, además de ser resistente a la corrosión. Con él se fabrican fácilmente cables, tubos, láminas y objetos en general de fácil unión. Sus características de conductividad térmica, conductividad eléctrica y su resistencia a la corrosión son las propiedades más explotadas para las diferentes aplicaciones, **Figura 2.3, Tabla 2.4**.

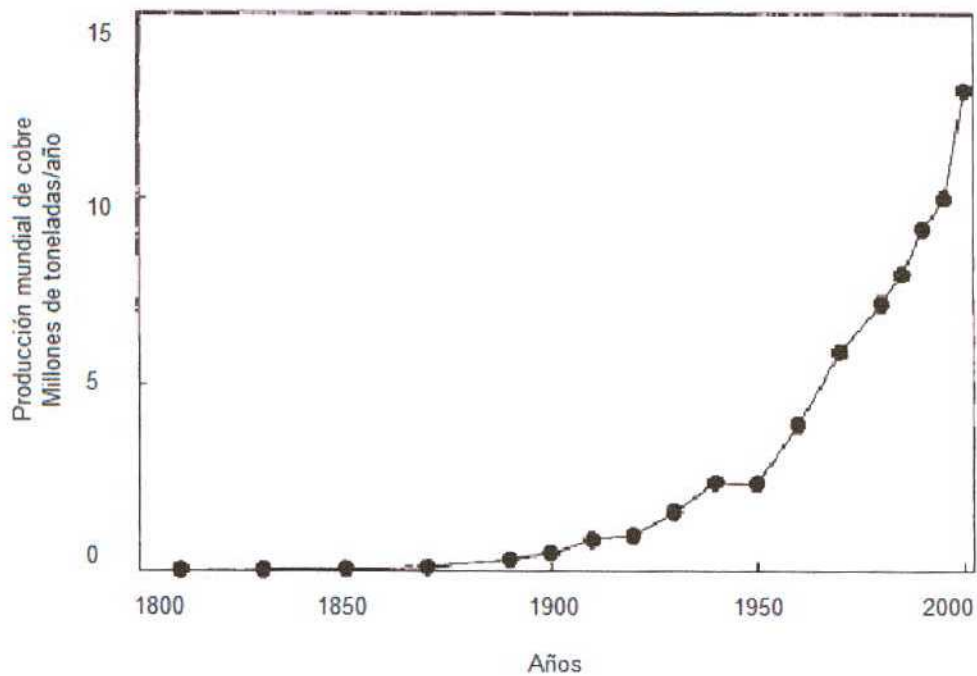


Figura 2.2. Producción minera mundial de cobre en los siglos XIX y XX [20], [21].

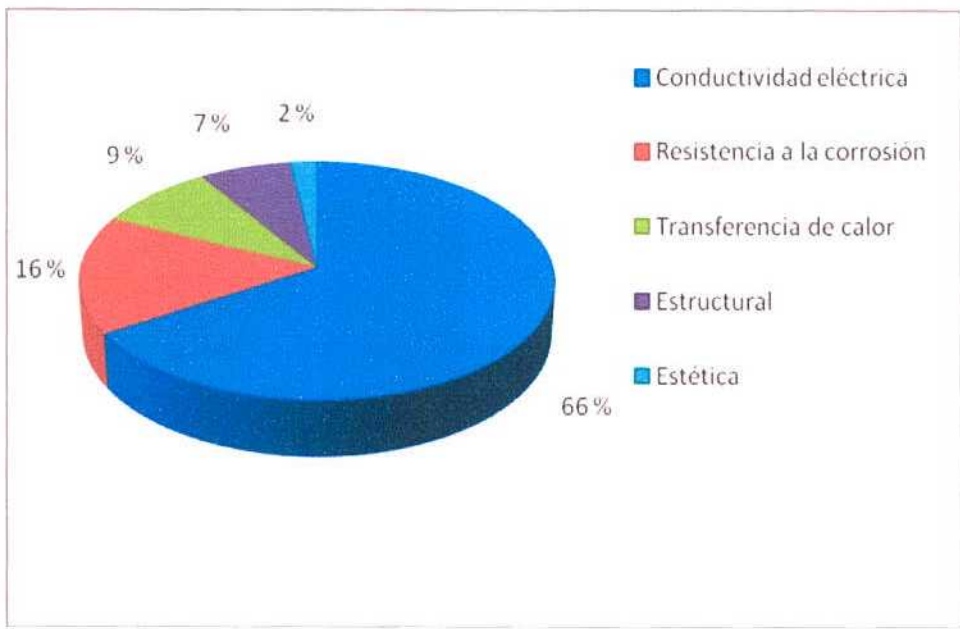


Figura 2.3. Distribución del aprovechamiento de las propiedades del cobre en los Estados Unidos en el año 2010. Fuente: Copper Development Association Inc., [22].

Tabla 2.4. Distribución de las aplicaciones del cobre [19], [21].

Aplicación	% del total
Construcción de edificios	40
Productos eléctricos y electrónicos	25
Maquinarias industriales y equipamientos	14
Equipamientos de transporte	11
Bienes de consumo	10

El principal consumo de cobre es en la forma de cobre puro (99,45 - 99,99+%), representando alrededor del 70% del consumo total. También se utiliza en forma de aleaciones, siendo las más utilizadas el latón (cobre - cinc) y el bronce (cobre - estaño) [10], [19].

El cobre presenta una excelente resistencia a la corrosión en numerosos medios. Sin embargo, el metal puro y sus aleaciones son susceptibles a corroerse cuando están presentes compuestos derivados del amonio (NH_4^+). En medios alcalinos como el hormigón, el cobre podría presentar una corrosión generalizada [8].

2.6 Acero Inoxidable

A medida que a los aceros se les agrega cromo como aleante, la resistencia a la corrosión de la aleación se incrementa progresivamente debido a la formación de una delgada película protectora o capa pasiva de óxido de cromo (Cr_2O_3). Con la adición de alrededor de 12% Cr, los aceros adquieren muy buena resistencia a la corrosión atmosférica y es la cantidad mínima de cromo que debe ser incorporado al acero base para que pueda ser designado como acero inoxidable [23].

Pocos aceros inoxidables contienen más de 30% de Cr o menos de 50 % de Fe. También se adicionan otros elementos que incluyen al níquel,

molibdeno, cobre, titanio, aluminio, silicio, niobio, nitrógeno, azufre y selenio, con el fin de mejorar propiedades particulares. El carbono normalmente está presente en cantidades menores a 0,03%, aunque puede alcanzar valores de hasta 1% en algunos casos [24].

Sin embargo, de todos los tipos de aceros, los grados de acero inoxidable son los más diversos y complejos en términos de composición, microestructura y propiedades mecánicas. Dada esta situación, no es sorprendente que los aceros inoxidables sean encontrados en una muy amplia variedad de aplicaciones que van desde la química, farmacéutica, industrias diversas, obras civiles y aplicaciones domésticas, entre otras [23].

Como ya fue mencionado, los grados de aceros inoxidables cubren un amplio rango, lo que resulta en una inmensa variedad de microestructuras y propiedades. Existen cinco grandes grupos de aceros inoxidables, clasificados de acuerdo a su microestructura [8]:

- Ferríticos.
- Austeníticos.
- Martensíticos.
- Dúplex.
- Endurecidos por precipitación.

Las formas más comunes para designar a los aceros inoxidables son las siguientes [8]:

a) American Iron and Steel Institute (AISI): es la designación más común. La mayoría de los grados se denominan con tres dígitos, 200, 300 o 400 y en algunos casos con una o dos letras como sufijos para especificar alguna modificación en particular de la composición.

b) Unified Numbering System (UNS): fue introducida en los años 70 para proveer una lista sistemática de aleaciones metálicas. Estas designaciones normalmente no son suficientes para especificar aceros inoxidables. Para realizar una compra de material, se debería consultar algún otro tipo de especificación, como por ejemplo la designación ASME (American Society for

Testing and Materials). Otros tipos de sistemas de designación son utilizados de acuerdo a estándares de cada país. En general estos sistemas son similares a los ya mencionados más arriba.

La producción mundial de acero inoxidable se vio afectada por la crisis mundial de los últimos años. Sin embargo, el crecimiento de la producción continúa aumentando y en el año 2011 se alcanzó la cifra de 32,1 toneladas métricas de producción anual [25]. En la **Figura 2.4** se puede observar cómo China juega un importante papel en la producción del acero inoxidable: en cinco años prácticamente ha triplicado su participación en el mercado mundial.

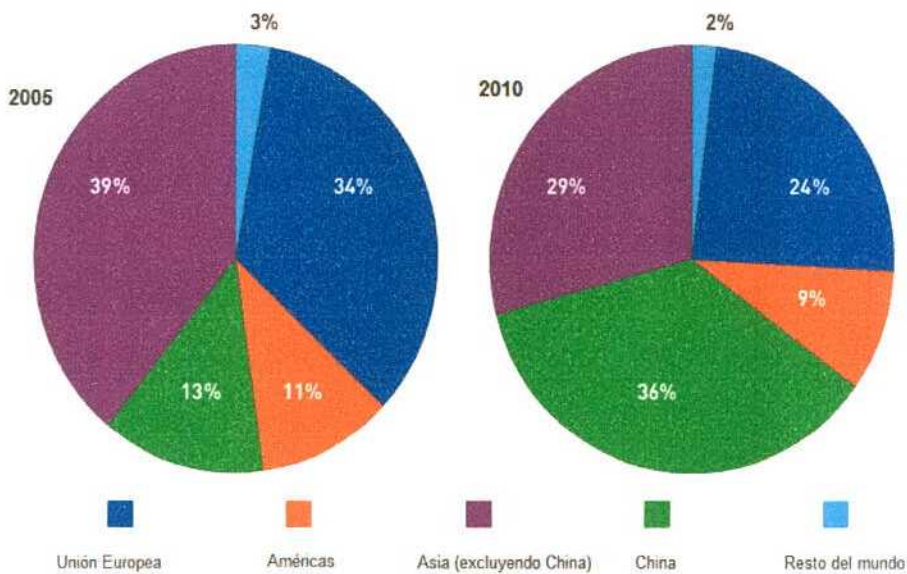


Figura 2.4. Participación regional en la producción de acero inoxidable en los años 2005 (izquierda) y 2010 (derecha) [25].

El mecanismo de protección contra la corrosión del acero inoxidable, difiere de los aceros al carbono y aleaciones, y de la mayoría de los otros metales, motivo por el cual su utilización ha ido creciendo más rápidamente en comparación a otros materiales metálicos, **Figura 2.5**. El mecanismo de protección es por la formación de una capa de óxidos, que separa al metal del medio. El grado de protección de esta capa de óxidos depende de su espesor, coherencia, adherencia y la difusividad de oxígeno a través de la

misma. El acero inoxidable forma una delgada película pasiva que tiene características muy distintas a la capa de óxidos que forman los demás materiales. Aunque todavía existen discrepancias sobre el mecanismo de formación de la película pasiva, ésta es una película continua, nanoporosa, insoluble, y que cuando se rompe se autoregenera en presencia de oxígeno [8].

La pasividad del acero inoxidable ocurre bajo ciertas condiciones del ambiente en que esté expuesto. Si la película pasiva se destruye en un ambiente donde no puede regenerarse, entonces las velocidades de corrosión pueden ser tan altas como la de un acero al carbono [8].

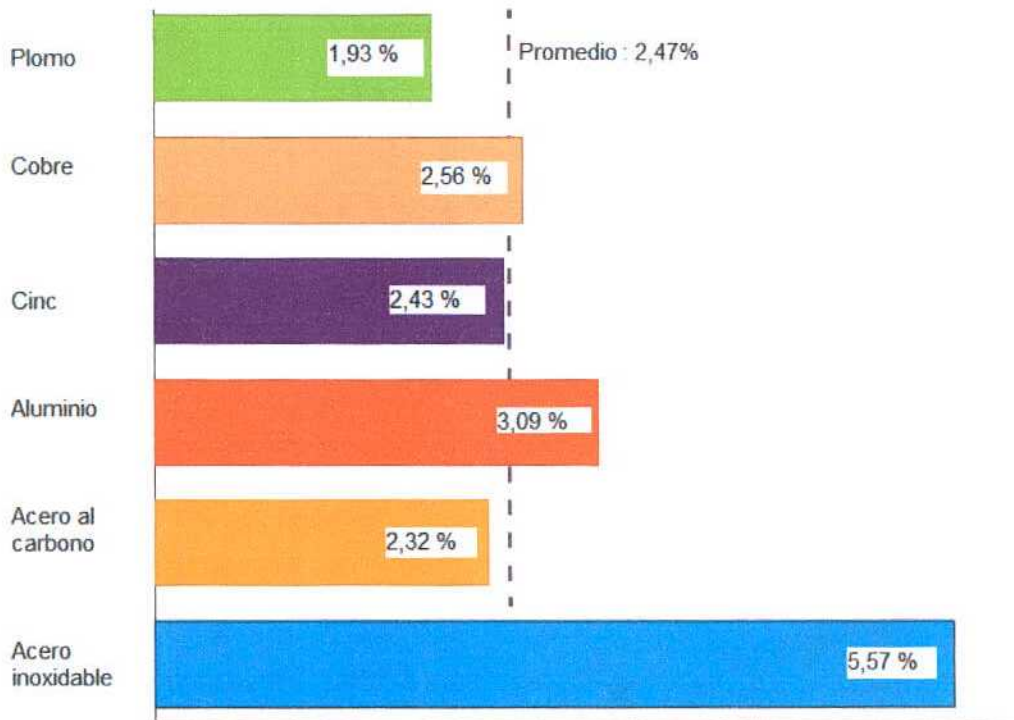


Figura 2.5. Tasa de crecimiento anual compuesta de los principales metales, en %/año, período: 1980 – 2010 [25].

En el ámbito de las construcciones, se tiene registro de que el primer uso del acero inoxidable como material de refuerzo fue en el año 1941, en la construcción del muelle "El Progreso" en la península del Yucatán, Golfo de

México (**Figura 2.6**), y el cual hasta el día de hoy sigue en pie. Fue construido con acero inoxidable de la época, equivalente al actual AISI 304 [26].

Así, el acero inoxidable se ha empleado como material alternativo al acero al carbono, para fabricar armaduras que se utilizan en los hormigones armados. Esto es con el fin de aumentar la vida útil de las estructuras y minimizar los enormes gastos de mantenimiento y reparación ante los problemas de corrosión. Sin embargo, el alto costo del acero inoxidable es claramente el motivo por el cual su uso como material para la fabricación de barras de refuerzo no es masivo y, fundamentalmente porque si se aplica en el diseño las recomendaciones técnicas prescriptas en reglamentos, como por ejemplo el CIRSOC – 202-05 y se ejecutan correctamente en obra, pueden alcanzarse resultados satisfactorios empleando armaduras de acero para construcción.



Figura 2.6. Muelle fiscal de Progreso Castro, península del Yucatán. Primer registro de obra construida con refuerzos de acero inoxidable (1941) [26].

Referencias

- [1] C. Vargel. "Corrosion of Aluminium". Publishing Editor David Sleeman, Elsevier Ltd., Oxford, (2004).
- [2] <http://www.world-aluminium.org/statistics/#histogram> Consultado en agosto del 2012.
- [3] Editorial Reverté. "Manual del Aluminio Vol. I". Segunda Edición. Revisado por Pedro Coca. Barcelona, España, (2004).
- [4] The Aberdeen Group. "Corrosion and Concrete". Publication #C640035. Copyright© (1964).
http://www.concreteconstruction.net/images/Corrosion%20and%20Concrete_tcm45-344558.pdf Consultado en octubre del 2012.
- [5] G. E. Monfore and Borje Ost. "Corrosion of Aluminum Conduit in Concrete". Journal of the Portland Cement Association Research and Development Laboratories, 7, 1, (1965), p10 – 22.
- [6] The Aberdeen Group. "The aluminum and concrete controversy". Publication C650369 Copyright © (1965), <http://www.concreteconstruction.net>. Consultado en noviembre del 2012.
- [7] ACI 210.2R-01. "Guía para la Durabilidad del Hormigón". Setiembre de 2000, American Concrete Institute. United States of America. Copyright © (2001)
- [8] ASM Handbook. The Materials Information Society. "Corrosion". Volume 13. Ninth Edition. ASM INTERNATIONAL, United States of America, (1987).
- [9] X. Gregory Zhang. "Corrosion and Electrochemistry of Zinc". Plenum Press, New York, (1996).
- [10] J. L. Bray. "Metalurgia extractiva de los metales no ferrosos". Ediciones Interciencia, Madrid. Primera edición española, (1962).
- [11] Publicaciones de las Naciones Unidas. "Atlas de los productos básicos". Copyright © Fondo común para los productos básicos, (2004).
- [12] H. S. Ray, A. Ghosh. "Principles of Extractive Metallurgy". Second Edition. New Age International Limited. New Dehli, (1991)
- [13] <http://www.zinc.org> "Hot dip galvanized reinforcing steel a concrete investment". Consultado en Diciembre del 2012.
- [14] St. R. Yeomans. "Galvanised Steel Reinforcement in Concrete". Elsevier, Printed in The Netherlands, (2004).
-

- [15] Stahlinstitut VDEh, Düsseldorf. "Steel Manual. Steel Institute" Verlag StahleisenGmbH, Düsseldorf, Germany. (2007)
- [16] M. Á. Climent Llorca, P. Garcés Terradillos, E. Zornoza Gómez. "Corrosión de Armaduras en Estructuras de hormigón armado". Editorial Club Universitario. Alicante, España, (2008).
- [17] F.R. Morral, E. Jimeno, P. Molera. "Metalurgia General. Tomo II". Editorial Reverté. Barcelona, España, (2004).
- [18] PNUMA. Programa de Naciones Unidas para el medio ambiente. "Análisis del flujo del comercio y revisión de prácticas de manejo ambientalmente racionales de productos conteniendo cadmio, plomo y mercurio en América Latina y el Caribe". Diciembre 2010.
http://www.unep.org/hazardoussubstances/Portals/9/Lead_Cadmium/docs/Trade_Reports/LAC/Trade_report_LAC_Spanish_and_English.pdf Consultado en enero del 2013.
- [19] W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger and A.K. Biswas. "Extractive Metallurgy of Copper". Fourth Edition. Pergamon. USA. Copyright ©(2002).
- [20] A. Butts. Copper. "The Science and Technology of the Metal, its Alloys and Compounds". Reinhold Publishing Corp., New York, NY, (1954).
- [21] USGS. United States Geological Survey. "Historical statistics for mineral commodities-copper". Tabulated by Porter, K.E. and Edelstein, D.L. 2002.
<http://minerals.usgs.gov/minerals/>. Consultado Enero 2013.
- [22] Copper Development Association Inc.
http://www.copper.org/resources/market_data/homepage.html. Consultado en enero del 2013.
- [23] D.T. Lewellyn and R.C. Hudd. "Steels: Metallurgy and Applications". Third Edition. Butterworth-Heineamann, Oxford, Worbun, England, (1998).
- [24] ASM International Handbook Committee. Joseph R. Davis. "ASM Speciality Handbook. Stainless Steels". ASM International, Materials Park, Ohio, (1994).
- [25] ISSF International Stainless Steel. Stainless Steel in figures 2012.
<http://www.worldstainless.org>. Consultado en enero 2013.
- [26] G. Gedge. "Rationale for using stainless steel reinforcement in the UK construction industry". Artículo presentado en el International Stainless Steel Forum-7, Berlín. Diciembre de 2003.

CAPÍTULO 3

3. Fundamentos de la corrosión metálica

3.1 Deterioro por corrosión

Corrosión es el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con el medio que lo rodea [1]. La corrosión de metales en ambientes acuosos es casi siempre de naturaleza electroquímica. Como resultado, el metal o elementos de la aleación cambian su estado de oxidación, resultando productos de corrosión que podrían ser especies solubles o productos sólidos. En cualquiera de los casos la energía del sistema es menor y el metal tiende a convertirse en una forma de menor energía [2], [3], es decir, se produce un proceso inverso al de obtención del metal puro.

Las reacciones electroquímicas involucradas son del tipo oxidación-reducción, las que pueden ser representadas por una celda electroquímica conformada por los electrodos y el medio conductor. Estas reacciones implican una transferencia de electrones y ocurren sobre las superficies de los metales, que son llamados electrodos. El medio acuoso conductor en contacto con los metales es el electrolito. El electrodo donde se produce la reacción de oxidación es el ánodo (reacciones anódicas) y donde se produce la reducción es el cátodo (reacciones catódicas).

Cuando el metal está sufriendo reacciones de oxidación, se pueden presentar dos comportamientos característicos: el estado activo o el estado pasivo. En el estado activo las velocidades de reacción son altas y los productos de corrosión por lo general son solubles y/o pocos protectores, favoreciendo el deterioro por corrosión. En cambio, cuando el metal está en un

estado pasivo, las velocidades de corrosión son bajas debido a la formación de una delgada película de compuestos insolubles. Esta capa insoluble reduce y limita los valores de densidad de corriente, protegiendo al material del daño por corrosión. Por ejemplo, en el caso del hierro, el espesor de la película protectora es del orden de 20 a 50 Angstroms [4].

Como resultado de estas reacciones, la interfaz electrodo-electrolito adquiere una estructura especial donde la separación de cargas genera una diferencia de potenciales eléctricos. Gracias a esta diferencia de potencial que se genera, es posible definir un potencial de electrodo. La diferencia de potencial es uno de los parámetros más importantes en cuanto a la termodinámica y cinética de la corrosión [2].

Cada metal, cuando está en un estado de equilibrio, adquiere un determinado valor de potencial eléctrico denominado potencial de equilibrio (E_{eq}), que depende de las condiciones del medio como la temperatura y la concentración de iones. Cuando la concentración de especies iónicas es 1 M y la temperatura de 25 °C, el potencial que adquiere el metal es conocido como potencial estándar o normal (E°). Esto llevó a formular la conocida tabla de potenciales normales de electrodos (**Tabla 3.1**), medidos respecto de un electrodo de referencia común llamado electrodo normal de hidrógeno (ENH). Para cualquier otra condición que no sea la estándar o normal, el potencial de equilibrio (E_{eq}) se obtiene a partir del potencial normal según la ecuación de Nerst (**3.1**):

$$E_{eq} = E^\circ + (RT/nF) \ln ([oxid]/[red]) \quad (3.1)$$

donde E° (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 Faraday (96500 C/mol) y [oxid] y [red] son las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente [4].

Cuando el metal es llevado a un potencial mayor al de equilibrio, las especies oxidadas son las estables favoreciéndose la oxidación. Mientras que para situaciones por debajo del potencial de equilibrio, las especies reducidas son más estables favoreciéndose el proceso de reducción.

Tabla 3.1. Potenciales normales de electrodo, respecto al electrodo normal de hidrógeno [4].

Reacción	E°/Volts
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,870
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,720
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,342
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1,630
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,372
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045

La corrosión puede ser expresada por un balance de masa en términos electroquímicos. La corriente total que fluye en dirección catódica, debe ser igual y opuesta en signo a la corriente total anódica. Si se puede medir, esta corriente es un indicador de la velocidad del proceso de corrosión y por lo tanto la velocidad de pérdida de metal. Esta corriente es conocida como corriente de corrosión I_{corr} , y la cantidad de metal corroído está relacionada con ella a través de la ley de Faraday (3.2) [1], [2]:

$$I_{\text{corr}} = nFw/Mt \quad (3.2)$$

donde I_{corr} se expresa en amperios por unidad de área, t es el tiempo (s), n el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, M el peso atómico del metal (g/mol) y w la masa del metal corroído en gramos por segundo y por unidad de área.

Cabe mencionar dos observaciones importantes. En primer lugar, varias reacciones catódicas pueden ocurrir simultáneamente generando la corrosión del metal. Por ejemplo, la corrosión del hierro en una solución ácida puede producirse por la reducción del oxígeno y la reducción del protón simultáneamente. También, cuando están involucradas aleaciones complejas, el proceso de corrosión podría ser la suma de más de un proceso de disolución. En segundo lugar, las áreas de los sitios anódicos (A_a) y catódicos (A_c) podrían ser muy diferentes. Sin embargo, a pesar de que las corrientes anódicas (I_a) y catódicas (I_c) deben ser iguales, las densidades de corrientes (I/A) respectivas pueden ser diferentes [2].

En general el dato práctico de mayor interés es la velocidad de corrosión en unidades de longitud por unidad de tiempo, que permite tener una idea del avance de la corrosión sobre la superficie metálica en un determinado tiempo de servicio de la estructura. Para obtener la velocidad de corrosión basta con dividir la pérdida de peso por unidad de tiempo y área del metal (w), en la ecuación (3.2), por la densidad del material.

Cuando se presenta un proceso de corrosión, como se describió anteriormente, la corriente neta que circula en el sistema es cero, ya que las corrientes anódicas y catódicas son iguales y de signo contrario. Por lo tanto para cuantificar la corriente de corrosión, se deben aplicar diferentes técnicas electroquímicas. Básicamente estas técnicas se basan en polarizar los electrodos y consisten en llevar al metal fuera del estado de equilibrio en el que

se encuentra con el medio. La variación de potencial causado por una corriente neta aplicada o extraída de un electrodo medida en voltios, es lo que comúnmente se denomina polarización y la magnitud de esta variación es denominada sobrepotencial (ΔE) [1]. La representación gráfica de la variación de la densidad de corriente en función del sobrepotencial se conoce como curvas de polarización, **Figura 3.1**. Las curvas de polarización pueden ser anódicas o catódicas, dependiendo si el potencial aplicado es mayor o menor al potencial de corrosión, respectivamente.

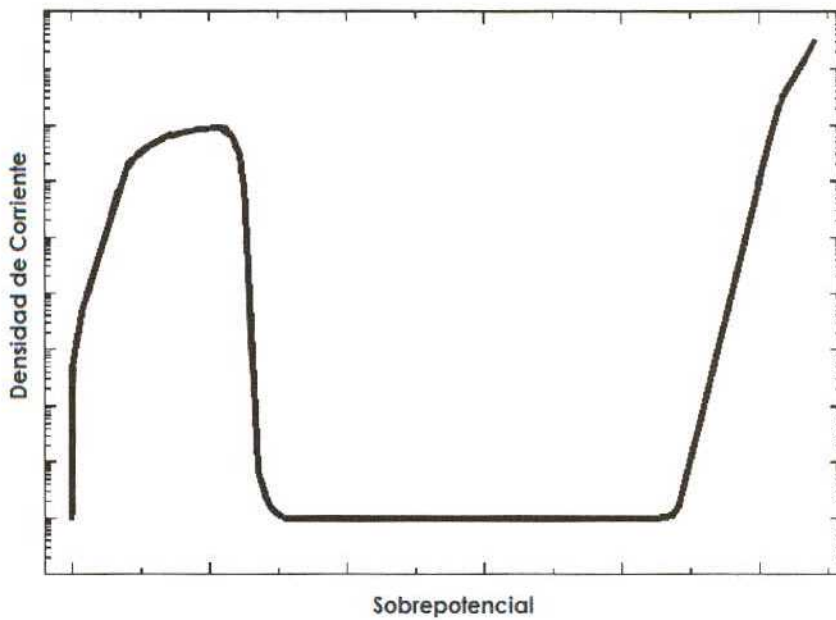


Figura 3.1. Representación esquemática de una curva de polarización de un material que presenta transición activo-pasivo.

Si se superponen las curvas de polarización anódica y catódica en un diagrama sobrepotencial (ΔE) vs. logaritmo de la corriente ($\log[I]$), se obtienen los diagramas de Tafel, **Figura 3.2**. El potencial de corrosión (E_{corr}) corresponde al punto de intersección de estas curvas [5].

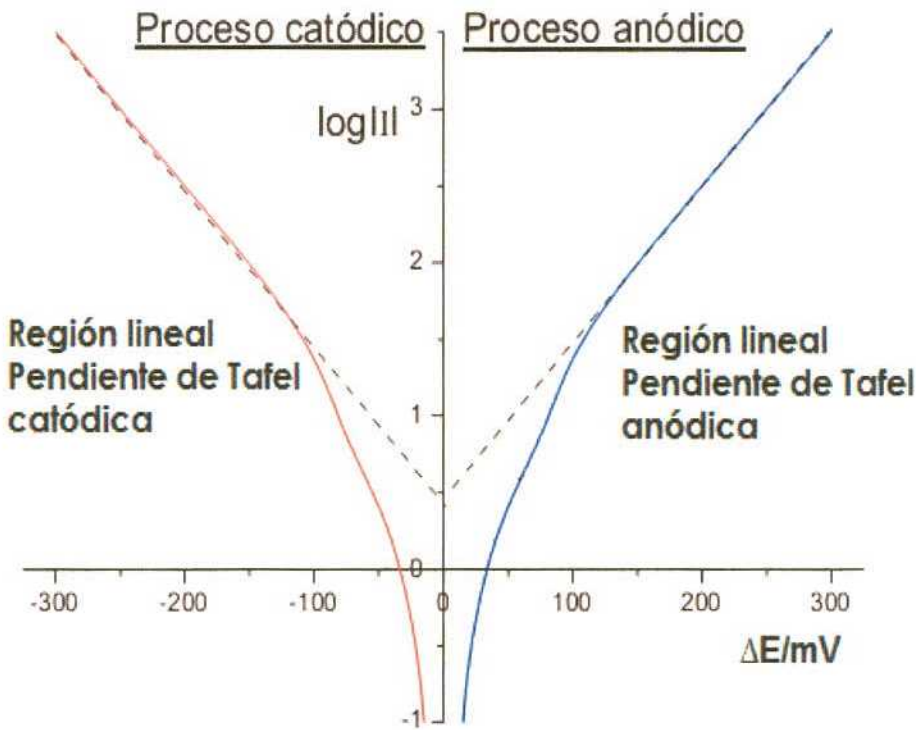


Figura 3.2. Representación de diagramas de Tafel.

Una de las maneras más comunes de determinar si un metal es susceptible a la corrosión en un determinado medio, es analizar el comportamiento electroquímico del mismo; es decir, analizar la variación o respuesta de la corriente del sistema ante variaciones del potencial eléctrico. Estas variaciones se representan en las curvas de polarización, las que además suministran información sobre las zonas de pasivación y activación, formación y destrucción de películas protectoras sobre metales, en diferentes electrolitos de poder oxidante variable [5]. Los ensayos de curvas de polarización son considerados ensayos destructivos, porque llevan al material a una situación de potenciales muy oxidantes, por lo tanto no se aplican como técnicas de monitoreo, pero sí como técnicas de caracterización electroquímica.

3.2 Formas de corrosión

La corrosión puede manifestarse de diferentes maneras, y algunos ataques son más agresivos y peligrosos que otros. Una de las clasificaciones más comunes es la presentada por Fontana y Greene [6], basada en características visuales de la morfología de ataque. También se pueden dividir en grupos de acuerdo a la forma de evaluación e identificación (visual, equipos suplementarios o microscopía) [7], [8]. Otra clasificación es la presentada en el ASM Handbook [2], donde se establecen categorías en función del mecanismo de ataque. Igualmente Galvele y Duffó [4] presentan una clasificación de los procesos de corrosión según el medio donde se desarrolla el proceso o según su morfología:

Según el medio:

Corrosión Química

Corrosión Electroquímica

Según la forma:

Corrosión uniforme

Corrosión Localizada: Microbiológica

Picado

Rendijas

Intergranular

Fisurante o bajo tensión

Fretting

Erosión-corrosión y cavitación

Fatiga

Dealeado

Filiforme

En el caso de metales embebidos en hormigón, no se presentan todas las formas de corrosión arriba mencionadas. Por ejemplo, en aceros de armaduras embebidas en hormigón, las formas más comunes de corrosión son la corrosión

uniforme, localizada por picado o corrosión bajo tensión (esto es válido para estructuras pre y pos tensadas). La corrosión uniforme se genera cuando se produce una ruptura de la película pasiva por el descenso del pH del medio. La corrosión localizada puede ser debida a la presencia de iones cloruro que despasivan localmente al acero, generando picaduras, o que en presencia de tensiones (hormigones pre y postensados) producen el fenómeno de corrosión bajo tensión [4].

3.3 Corrosión de metales en contacto con mortero

La corrosión involucra la interacción entre el metal o aleaciones con el ambiente y está afectada por las propiedades del material y las condiciones del medio, siendo las variables más importantes [2]: el pH del medio (acidez o basicidad); el poder de oxidación (potencial de oxidación); la temperatura (transferencia de calor); la velocidad (flujo de fluidos) y la concentración de especies agresivas (compuestos presentes en la solución). Cuando un metal está en contacto con un medio como el mortero, puede deteriorarse por corrosión, siempre y cuando se cumplan las siguientes condiciones: el metal debe estar despasivado (para la reacción anódica), debe existir un camino iónico a través del mortero (conductividad iónica), y debe estar presente el oxígeno (para la reacción catódica).

3.3.1 Factores involucrados en el proceso de corrosión de metales en contacto con mortero

La red capilar del hormigón o mortero, que contiene una solución alcalina, es el camino para el ingreso de los agentes externos que favorecen la corrosión. Por la complejidad del sistema heterogéneo, los diversos ambientes en que puede estar localizado el hormigón y el servicio que preste, podrían enumerarse una gran cantidad de factores que favorecen la corrosión.

Teniendo en cuenta el objetivo de este trabajo, se describirán a continuación los factores más significativos que tienen influencia sobre el proceso corrosivo.

Acidez o basicidad del medio, pH.

Una herramienta útil al momento de interpretar el estado electroquímico de un metal es el diagrama de Pourbaix. En este diagrama se especifican las zonas de estabilidad de las especies químicas, en función del potencial eléctrico y el pH del medio; es decir, determina las zonas de pasividad, corrosión e inmunidad para un dado valor de potencial y pH (**Figura 3.3**). Como se puede ver, la acidez o alcalinidad del medio es un factor importante en el desarrollo del proceso de corrosión. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los diagramas de Pourbaix [9] indican el estado del metal que es termodinámicamente estable para esas condiciones, pero no da información alguna respecto de la cinética con que se desarrolla el proceso. En la **Figura 3.4**, se puede observar de manera general el efecto del pH del medio sobre la velocidad de corrosión en los metales de interés [10].

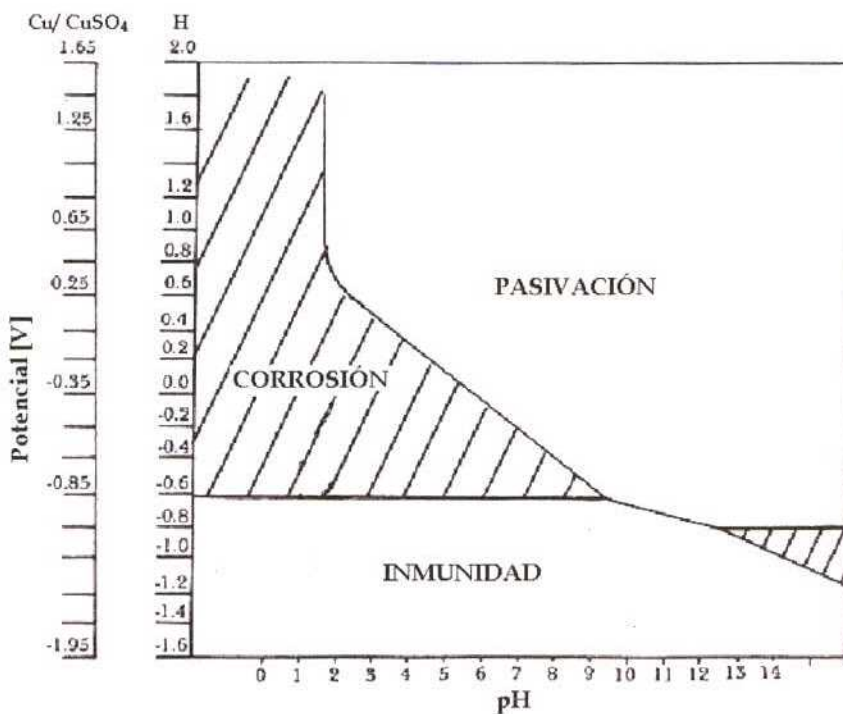


Figura 3.3. Ejemplo del diagrama de Pourbaix, potencial-pH para el sistema agua-hierro a 25°C, [9].

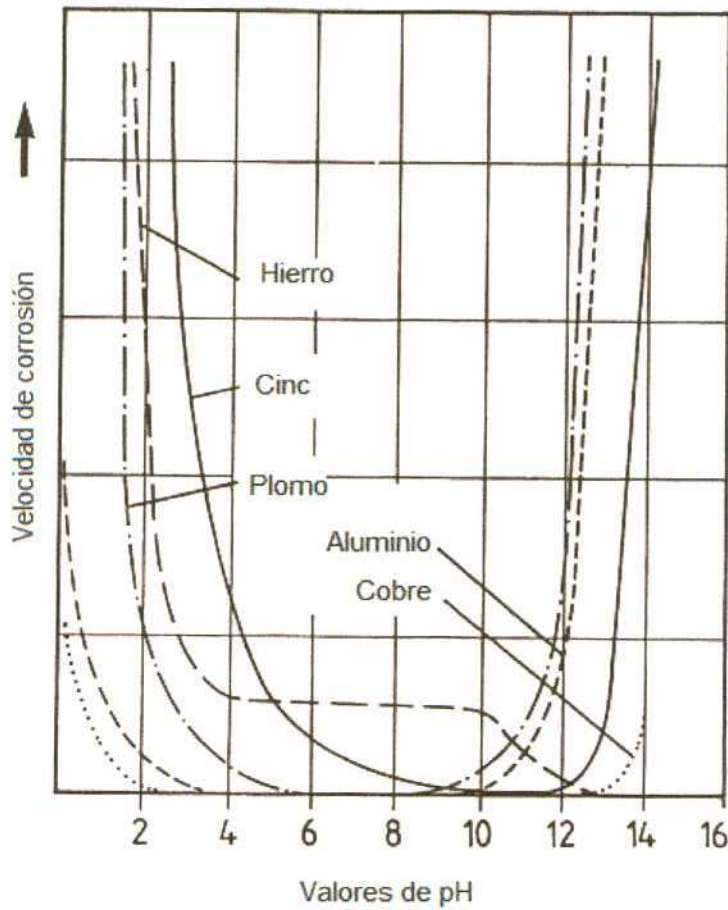


Figura 3.4. Velocidad de corrosión (unidades arbitrarias) en función del pH, para varios metales de uso habitual en construcciones [10].

Humedad ambiental y oxígeno

La presencia de agua es imprescindible para la corrosión en medios neutros y alcalinos, por intervenir en el proceso de reducción del oxígeno. Además, el agua es necesaria para la movilidad de los iones a través del electrolito. El contenido de agua en los poros del hormigón o mortero es función de la humedad relativa (HR) del ambiente, e influye directamente en el contenido de agua en los poros del hormigón o mortero. La humedad en los poros es la que afecta los procesos de corrosión. Se debe tener en cuenta que la velocidad con que la mezcla cementícea pierde agua es mucho menor que la velocidad con que absorbe agua a causa de la existencia de tensiones capilares. Este fenómeno de retención de agua, puede verse acrecentado cuando están presentes iones cloruros en la mezcla debido al carácter

higroscópico del mencionado ión. En general se distinguen tres condiciones de humedad en los poros del hormigón: baja HR, alta HR, y un estado de poros saturados de humedad. Por otro lado, para que se produzca corrosión también es condición necesaria la presencia de oxígeno, que es el agente oxidante que ingresa desde el exterior, difunde por la red de poros y llega hasta el metal que se encuentra embebido en el hormigón o mortero. El estado en donde la disponibilidad de oxígeno es máxima es cuando los poros están húmedos pero sin saturación (que se produce cuando la HR es alta), ya que se ha comprobado experimentalmente que la velocidad de corrosión del metal es mayor cuando los poros contienen agua con una HR alrededor del 50 %, debido a que el oxígeno llega fácilmente y la resistividad es suficientemente baja [11], [12].

Permeabilidad y capilaridad

La permeabilidad está relacionada con la resistencia del hormigón al ingreso de un flujo por diferencia de presión. La capilaridad se refiere al ingreso de un líquido a través de la red de poros del hormigón, por acción de la tensión superficial. Ambas propiedades dependen principalmente de la porosidad del hormigón, la cual está determinada por la relación agua/cemento (a/c) con la que se lo construyó. Las mezclas con relación a/c menores a 0,4 son usadas generalmente en ambientes severos, por ser de baja porosidad y de alta alcalinidad [11]. A mayor porosidad se facilita que ingresen especies que pueden resultar agresivas para el metal embebido en el hormigón.

Especies agresivas

El ión cloruro y el dióxido de carbono son los dos principales agentes conocidos por sus efectos deletéreos sobre el sistema hormigón-metal.

1. Cloruros: Los iones cloruro son causantes de ataque localizado en una gran cantidad de metales. Se encuentran cuatro mecanismos de transporte para el ingreso de los mismos a una estructura de hormigón, que se diferencian

en la fuerza impulsora. Ellos son: difusión (diferencia de concentración), permeación (diferencia de presión hidráulica), migración (diferencia de potencial eléctrico) y capilaridad (diferencia en el contenido de humedad) [13]. En el hormigón, los cloruros pueden estar en alguno de los siguientes estados:

Libres: Los cloruros permanecen disueltos en la solución de los poros y se movilizan en el interior del hormigón por difusión u otros mecanismos. Son los más peligrosos y responsables de la corrosión por poseer movilidad suficiente. De una muestra de hormigón, los cloruros libres son aquellos solubles en agua.

Ligados: Los cloruros están unidos física o químicamente a la fase sólida del hormigón, sin posibilidad de moverse. Principalmente el aluminato tricálcico (C_3A) y el silicato cálcico hidratado (CSH), componentes de la pasta endurecida, tienen capacidad por reacción química de almacenar y fijar cloruros. El C_3A reacciona con los cloruros para formar monocloroaluminato hidratado o sal de Friedel ($C_3AH_{10}.CaCl_2$) y tricloroaluminato hidratado ($C_3AH_{32}.3CaCl_2$) según las siguientes reacciones [14], [15]:



La unión física de los cloruros se produce mediante el fenómeno de adsorción. El principal sólido responsable de la adsorción 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 mineral fuerte. Se debe tener en cuenta que, si bien los cloruros ligados no inducen a la corrosión, pueden ser liberados bajo ciertas circunstancias.

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.

2. Dióxido de carbono (CO₂): El gas CO₂ proveniente de la atmósfera se disuelve en la humedad presente en los poros, 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, que cambia de alcalino a valores más cercanos a la neutralidad ($\text{pH} \leq 9$) [16]. El proceso descrito es conocido como carbonatación. La disolución del dióxido de carbono y formación de los carbonatos se representa por las correspondientes reacciones químicas de formación del ácido **(3.5)** y su posterior neutralización **(3.6)**, en presencia del agua y del hidróxido [17]:



Ácido Carbónico



Ac. Carbónico Hidróxido de Calcio Carbonato de Calcio

El frente carbonatado avanza en el hormigón con la consecuente reducción de alcalinidad y pH del medio, efecto que podría afectar la estabilidad de las películas pasivas que protegen a ciertos metales [17]. El proceso de difusión del CO₂ 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 (relacionado con la relación a/c).

Uno de los parámetros más importante en lo que respecta a la carbonatación es la humedad ambiental, que es crítica cuando está comprendida entre 60% y 70% [18]. Esto se debe a que con alta humedad se saturan los poros y no se produce la difusión del CO₂, porque los capilares están llenos de agua; mientras que para baja humedad, no es posible la disolución del dióxido de carbono ni se produce la reacción **(3.5)** [11], [17].

3.3.2 Variables y parámetros de control de la corrosión de materiales metálicos embebidos en mortero

La diferencia de potencial que se crea entre el metal y su medio genera una circulación de corriente, que produce cambios en el sistema, los que se ven reflejados en las mediciones de variables de control. Estas variables de interés para evaluar el proceso corrosivo, se describen a continuación.

3.3.2.1 Potencial de corrosión

El potencial de corrosión (E_{corr}) permite evaluar el estado termodinámico del metal. Con la lectura del potencial de corrosión y con ayuda de los diagramas de Pourbaix, se puede predecir si el metal está en un estado activo, o pasivo o de inmunidad. En las mediciones de potenciales de corrosión realizadas en trabajos relacionados al tema de corrosión de metales en hormigón, el electrodo de referencia comúnmente empleado es el de cobre/sulfato de cobre saturado (ECSC), **Figura 3.4**. Esto es debido a su fácil fabricación y a su robustez para ser utilizado en tareas de campo. Estos valores de potenciales pueden referirse posteriormente al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

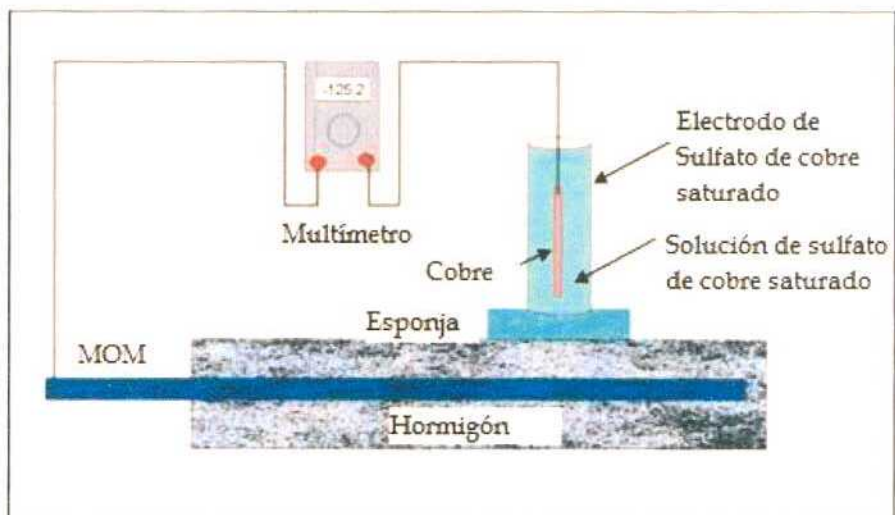


Figura 3.4. Esquema del electrodo de cobre/sulfato de cobre (ECSC).

3.3.2.2 Densidad de corriente de corrosión

El método de resistencia de polarización para determinar la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) fue desarrollado por Stern y Geary en 1957 [19] basado en el trabajo de Wagner y Traud (1938) [20], puntapié inicial de la electroquímica moderna. El desarrollo del trabajo parte de la conocida relación cinética propuesta por Butler-Volmer [4], [21], para describir el comportamiento corriente-potencial, y que se muestra en la ecuación (3.7),

$$I = I_{corr} \left\{ \exp \frac{2,3\eta}{ba} - \exp \frac{-2,3\eta}{bc} \right\} \quad (3.7)$$

donde I es la densidad de corriente que circula, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, η el sobrepotencial aplicado (medido respecto al potencial de corrosión del sistema) y ba y bc son las pendientes de Tafel, que representan las pendientes de las curvas anódica y catódica, respectivamente [4]. Para pequeños sobrepotenciales, la ecuación (3.7), puede ser escrita de forma lineal, obteniéndose la ecuación (3.8):

$$I = I_{corr} \cdot 2,3 \cdot \eta \left(\frac{1}{ba} + \frac{1}{bc} \right) \quad (3.8)$$

A partir de la derivada parcial de la densidad de corriente (I) respecto de η ($\partial I / \partial \eta$), de la ecuación (3.8), cuando $\eta \rightarrow 0$, se obtiene como resultado la ecuación (3.9), [4], [12].

$$\frac{\partial I}{\partial \eta} = I_{corr} \cdot 2,3 \cdot \left(\frac{1}{ba} + \frac{1}{bc} \right) \quad (3.9)$$

Por otro lado, la resistencia de polarización se define como la pendiente de la curva de polarización al potencial de corrosión, ecuación (3.10), [4].

$$\left. \frac{\partial I}{\partial \eta} \right|_{\eta=0} = \frac{1}{R_p} = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (3.10)$$

donde ΔI es la variación de densidad de corriente y ΔE la variación de potencial respecto al potencial de corrosión.

Relacionando la ecuación (3.10), que define la resistencia de polarización, con la (3.11) se obtiene [4], [12]:

$$\frac{1}{R_p} = I_{corr} \cdot 2,3 \cdot \frac{(ba + bc)}{ba \cdot bc} \quad (3.11)$$

Esta variable R_p indica el comportamiento electroquímico del metal en las cercanías al potencial de corrosión. La resistencia de polarización es inversamente proporcional a la corriente de corrosión, por lo tanto, la magnitud de R_p da una idea de la corriente de corrosión que circula en el sistema. Para el caso de metales como el acero en contacto con hormigón, valores de R_p del orden de $1 \cdot 10^5 - 1 \cdot 10^7 \Omega \text{cm}^2$ son considerados elevados y en consecuencia pueden ser asociados con bajos valores de velocidad de corrosión [22].

De la ecuación (3.11), se obtiene el valor de la densidad de corriente de corrosión como:

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3.12)$$

donde la constante $B = (ba \cdot bc) / [2,3(ba + bc)]$ se obtiene de valores tabulados de acuerdo al material y al sistema al que está expuesto, o a partir de las pendientes de Tafel [4] o a través de la correlación entre ensayos de pérdida de peso y las mediciones de R_p . Esta constante B es conocida como la constante de Stern-Geary, es un parámetro dependiente de las constantes de Tafel que relaciona la intensidad de corriente con la resistencia de polarización, ecuación (3.12). En el caso de acero de refuerzo, Andrade y col. [23] determinaron por comparaciones con ensayos de pérdida de peso, que el

valor de la constante B para el acero en el hormigón en estado pasivo es de 52 mV y para el estado activo es de 26 mV [24].

3.3.2.3 Pérdida de peso y velocidad de corrosión

Cuando el metal se corroe pierde masa a consecuencia de las reacciones de formación de los productos de corrosión. Además, el valor de pérdida de peso es una medida real y directa que determina la cantidad de metal que ha reaccionado. Si se determina esta pérdida de peso del material por unidad de tiempo y área (w), es factible determinar la velocidad de corrosión del metal (v), conociendo la densidad del mismo (δ) [4]:

$$v = w / \delta \quad (3.13)$$

3.3.2.4 Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica (ρ) es importante para describir el grado de humedad o saturación del mortero. En el hormigón o mortero, la resistividad es función principalmente del agua contenida en la mezcla, del tipo de cemento y de la relación a/c, entre otros factores. En los hormigones recién fabricados la resistividad es baja y a medida que transcurre el tiempo va aumentando debido al proceso de hidratación (las reacciones consumen agua y reducen la porosidad). Todo se basa en el transporte de los iones en la microestructura porosa y tortuosa del hormigón. En general, un incremento de resistividad se asocia a una disminución en la velocidad de corrosión [16]. Los valores de resistividad, varían entre 1000 a 100000 $\Omega \cdot \text{cm}$, y como se indicó son función del grado de humedad. Un hormigón seco en horno presenta valores de hasta $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que uno saturado en agua alrededor de $10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ [25].

La resistividad se obtiene indirectamente a partir de mediciones de la resistencia eléctrica (R_s) del mortero. Además, este valor también se utiliza para

realizar las correcciones por caída óhmica en las mediciones de resistencia de polarización. Entre la resistividad y la resistencia eléctrica existe una relación lineal que puede expresarse como:

$$\rho = k \cdot R_s \quad (3.14)$$

donde ρ es la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$), k es el factor de celda (cm) y R_s es la resistencia de la probeta (Ω). El factor k , depende de la geometría del sistema, por lo tanto su valor se debe obtener experimentalmente para cada caso particular [26].

3.3.2.5 Coeficientes de carbonatación y de difusión de cloruro

Los coeficientes de carbonatación (k_{CO_2}) y de difusión de cloruro (D_{ef}) corresponden a una medida de la velocidad de avance del frente carbonatado y del ión cloruro en el mortero, respectivamente. Estos datos son difíciles de determinar de manera precisa en el hormigón, debido a su característica heterogénea, y dependen principalmente del tipo de mezcla cementícea utilizada. Los coeficientes permiten estimar si las especies agresivas han llegado hasta el metal para un cierto tiempo, y si están influyendo sobre los procesos de corrosión.

Para determinar la velocidad del proceso de carbonatación k_{CO_2} 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 una constante de carbonatación (k_{CO_2}), [12]:

$$X_{\text{CO}_2} = k_{\text{CO}_2} \cdot t^{1/2} \quad (3.15)$$

La constante k_{CO_2} por lo general se expresa en unidades de $\text{mm} \cdot \text{año}^{-1/2}$.

Al igual que en el proceso de carbonatación, para el cálculo del coeficiente de difusión de cloruro hay varios modelos. Es posible estimarlo con

bastante precisión a través del modelo basado en el coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}). Este modelo se comporta siguiendo las leyes de Fick¹ y se fundamenta en el movimiento de partículas debido a un gradiente de concentración de la especie en cuestión, en este caso, los cloruros libres [13].

El cloruro difunde dentro del hormigón a través de un proceso no estacionario, donde la concentración (C) cambia para cada tiempo (t) y en cada punto (X). Para este sistema, con la simplificación de que la difusión es unidimensional, se aplica la segunda ley de Fick que tiene la forma [13], [27]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (3.16)$$

El perfil de concentración de cloruros en el hormigón y el coeficiente de difusión D_{ef} , se obtienen a partir de la resolución de la ecuación (3.16) bajo condiciones de contorno de pared semi-infinita y las siguientes consideraciones:

- Concentración constante en la superficie.
- El coeficiente D_{ef} es constante.
- El hormigón es homogéneo, y el contenido inicial de cloruro está uniformemente distribuido.
- Se desprecian los efectos de sorción química o física.

Teniendo en cuenta estas simplificaciones, la solución de la ecuación (3.16) se representa por la ecuación [13]:

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_o} = \text{erf} \frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_{ef} * t}} \quad (3.17)$$

¹ Adolf Eugen Fick (1829-1901), médico alemán que trabajó e investigó sobre las funciones matemáticas y leyes aplicables a los procesos difusivos. En 1970, Collepari et al., aplicaron las leyes de Fick a la difusión de cloruros en el hormigón.

donde C_x es la concentración de cloruro a la distancia x (cm), t tiempo (s); C_s es la concentración de cloruro en la superficie o primera capa del hormigón; C_0 es la concentración inicial de cloruro que podría estar presente en el hormigón o mortero y D_{ef} es el coeficiente de difusión efectivo (cm^2/s).

3.4 Objetivos del presente trabajo

El objetivo principal de esta tesis es evaluar el comportamiento de diversos metales frente a la corrosión cuando están en contacto con hormigón y/o mortero, apuntando a los casos de estructuras civiles, así como también a los casos de cementación de residuos radioactivos que incluyen piezas metálicas.

Los metales pueden estar en contacto con hormigón cuando forman partes estructurales en obras civiles (acero de construcción, acero galvanizado y acero inoxidable) o constituyen materiales para cañerías, aberturas y otros accesorios (aluminio, cobre, plomo). Por otro lado, existen residuos radioactivos provenientes principalmente del cierre de centrales nucleares y de combustibles gastados, (principalmente aluminio, acero y sus aleaciones), que pueden ser inmovilizados en mortero para su disposición final. Las técnicas que se utilizan a lo largo del trabajo permiten obtener parámetros que evalúan el desempeño de los metales en estudio cuando están en contacto con hormigón. Es de destacar que en el presente trabajo se emplea como material cementíceo al mortero, pero los resultados obtenidos podrían ser extrapolados al caso del hormigón.

De forma más específica, como objetivos particulares se pueden citar los siguientes:

- Evaluar el comportamiento frente a la corrosión del acero SAE 1040, acero inoxidable AISI 304, cinc (simulando acero galvanizado), plomo, cobre y aluminio; cuando están embebidos en morteros fabricados con cemento Pórtland.
- Establecer la influencia del medio ambiente sobre el proceso corrosivo trabajando con morteros contaminados con cloruros y/o carbonatados.
- Caracterizar la resistencia del mortero empleado a la penetración de agentes agresivos existentes en el medio ambiente, en particular los iones cloruros y el dióxido de carbono.
- Determinar la naturaleza de los productos de corrosión generados por los procesos de corrosión.
- Realizar ensayos de pérdida de peso con el objeto de validar los resultados electroquímicos y determinar la aplicabilidad de estos casos reales.

Por lo tanto, se espera obtener información acerca del comportamiento frente a la corrosión del acero al carbono de construcción (AISI 1040), acero inoxidable (tipo AISI 304), cinc (simulando acero galvanizado), aluminio, plomo y cobre cuando están en contacto con mortero con diferentes contenidos de especies agresivas. Los resultados obtenidos en esta investigación contribuirán a establecer la incidencia de los factores que afectan al proceso de corrosión en las estructuras compuestas por hormigón y materiales metálicos. Estos resultados serán útiles para las personas vinculadas al área de la construcción como también en el área de seguridad nuclear para la disposición de residuos. Se espera que las conclusiones obtenidas contribuyan a tomar medidas que permitan prevenir problemas de corrosión desde el momento del diseño de estructuras y garantizar una mayor durabilidad.

Referencias

- [1] H. H. Uhlig. "Corrosión y Control de Corrosión". Traducido por Eduardo Aguilar. Ediciones URMO. Bilbao, España, (1970).
- [2] ASM Handbook. The Materials Information Society. "Corrosion". Volume 13. Ninth Edition. ASM INTERNATIONAL, United States of America, (1987).
- [3] U. R. Evans. "An Introduction to Metallic Corrosion". 3rd Edition, Edward Arnold, ASM, Metals Park, Ohio, (1981).
- [4] J. R. Galvele, G.S. Duffó. "Degradación de Materiales I - Corrosión. Monografía Tecnológica N°3". Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)-Instituto Sabato. Argentina, (2006).
- [5] L. Bilurbina Alter, F. Liesa Mestres, J. I. Iribarren Laco. "Corrosión y protección". Editorial Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España. (2003)
- [6] M.G. Fontana and N.D. Greene. "Corrosion Engineering". MacGraw Hill, (1967).
- [7] Dillon C.P. "Forms of Corrosion: Recognition and Prevention". Houston Tex., Nace International, (1991).
- [8] P. R. Roberge. "Corrosion Engineering. Principles and Practice". McGrawHill. United States of America, (2008).
- [9] M. Pourbaix. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". NACE International Cebelcor. Second English Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston TX, (1974).
- [10] U. Nürnberger. "Corrosion of metals in contact with mineral building materials". Otto-Graf-Journal, 12, (2001), p. 69-80.
- [11] DURAR, Red Temática XV.B . "Durabilidad de la armadura. Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado". CYDET, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el desarrollo, (1997).
- [12] L. M. Gassa. "Mecanismos de Corrosión de Armaduras Empotradas en Hormigón. Técnicas de Evaluación". Jornadas, Laboratorio de Ensayos Multidisciplinarios para la Investigación Tecnológica (LEMIT), AATH, Argentina, (2004).
- [13] E. Poulsen, L. Mejlbro. "Diffusion of Chloride in Concrete. Theory and Application". Modern Concrete Technology 14. Taylor & Francis. Milton Park, Abingdon, Oxon, United Kingdom, (2005).
- [14] N. S. Berke and M. C. Hicks. "Predicting Chloride Profiles in Concrete". Corrosion-NACE International, 50, 3, (1994), p. 234-239.

- [15] M.T. Liang, K.L. Wang, C.H. Liang. "Service Life prediction of Reinforced concrete Structures". Cement and Concrete. Research 29, (1999), p. 1411-1418.
- [16] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedersen, R. Polder. "Corrosion of Steel In Concrete. Prevention, Diagnosis, Repair". WILEY-VCH. Verlag GmbH and Co. KGa, Weinheim, Alemania, (2000).
- [17] J. P. Broomfield. "Corrosion of Steel in Concrete. Understanding, investigation and repair". E&FN Spon, London, England. (1997).
- [18] A. Bentur, S. Diamond, N. S. Berke. "Steel Corrosion in Concrete: Fundamentals and Civil Engineering Practice". E&FN Spon, London, England, (1997)
- [19] M. Stern and A. L. Geary. "Electrochemical Polarization". Journal of the Electrochemical Society. 104 (1957), p 56-63.
- [20] C. Wagner and W. Traud (2006). "On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed Electrodes", with a Perspective by F. Mansfeld. Corrosion, 62, 10, (2006), p. 843-855.
- [21] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy. "Electroquímica moderna. Volumen 1". Editorial Reverté S.A. Versión española por Dr. D. José Beltrán. Barcelona, España, (1978), Capítulo 1.
- [22] F. M. Schulz Rodríguez. "Evaluación de barreras ingenieriles para la construcción del repositorio de residuos radiactivos de media actividad". Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, Argentina, (2009), Capítulo 4.
- [23] C Andrade and C. Alonso. "Corrosion rate monitoring in the laboratory and on site". Construction and Building Materials, 10, 5, (1996), p. 315-328.
- [24] J. A. Gonzalez Fernandez. "Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España, (1989).
- [25] D. A. Whiting and M. A. Nagi. "Electrical Resistivity of Concrete. A literature Review". R&D Serial N° 2457, PCA, Skokie- Illionis, USA, (2003).
- [26] W. Morris, E.I. Moreno and A.A. Sagüés. "Practical evaluation of resistivity of concrete in test cylinders using a wenner array probe". Cement and Concrete Research, 26, 12, (1996), p. 1779-1787.
- [27] F. Dymont, M. Iribarren, R. Perez, S. Balart. "Difusión en Sólidos". Maestría en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Instituto de Tecnología Prof. Jorge Sabato - Universidad Nacional de San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, (2002).

CAPÍTULO 4

4. Procedimientos experimentales

En el presente capítulo se describen los materiales empleados y el proceso de fabricación de las diferentes probetas utilizadas en los ensayos; así como también los procedimientos seguidos en las diversas técnicas aplicadas para la medición de variables. De manera previa a la descripción de los ensayos realizados, se pasará a describir brevemente los materiales utilizados.

4.1 Materiales

4.1.1 Materiales metálicos

Los materiales metálicos ensayados son: acero inoxidable AISI 304, acero al carbono SAE 1040, cinc, plomo, cobre y aluminio de pureza comercial. A partir de varillas comerciales se cortaron barras de 5 mm de diámetro y 60 mm de longitud, **Figura 4.1**. Todas las barras fueron desengrasadas con acetona y pesadas antes de ser utilizadas en los ensayos. La composición de los materiales se describe en la **Tabla 4.1**.



Figura 4.1. Barras de los metales y aleaciones ensayadas. De izquierda a derecha: aluminio, cinc, acero SAE 1040, plomo, cobre y acero inoxidable AISI 304.

Tabla 4.1. Composición química porcentual de los materiales utilizados en los experimentos.

Aluminio (%)										
Si	Mn	Cu	Fe	Mg	Ni	Sn	Pb	Ti	Cr	Zn
1,10	<0,006	<0,005	0,24	0,79	0,03	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,02
Cinc (%)										
Sn	Pb	Fe	Ni	Al	Mn	Cu	Cd	Mg		
<0,005	0,03	<0,005	<0,005	<0,01	<0,001	<0,005	<0,001	0,001		
Acero SAE 1040 (%)										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo			
0,39	0,30	0,66	0,007	0,005	0,04	0,02	<0,003			
Plomo (%)										
Sn	Al									
<0,005	<0,01									
Cobre (%)										
Sn	Pb	Zn	Fe	Mn	Ni	Al	Sb			
0,03	<0,01	0,007	0,015	<0,004	0,012	<0,03	0,005			
Acero Inoxidable 304 (%)										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo			
0,06	0,47	1,41	0,008	0,007	18,90	8,30	0,37			

4.1.2 Mortero

El mortero utilizado consistió en una mezcla de cemento, agua y arena. La misma fue preparada utilizando una mezcladora COSACOV¹, **Figura 4.2**, que cumple las especificaciones técnicas de las normas ASTM² y AASHTO³. En la preparación se utilizó Cemento Pórtland Compuesto (con filler calcáreo/escoria) CPC 40 Loma Negra, arena graduada tamiz n° 30 según norma ASTM C 778-2 [1] (**Tabla 4.2**,) y agua de calidad analítica (Milli-Q®). Previamente, la arena fue secada en horno para eliminar la humedad y luego tamizada. La relación agua/cemento (a/c) empleada fue 0,6 y la relación arena/cemento 3:1. La elevada relación a/c se utilizó para conferir mayor porosidad al mortero y de esta manera facilitar el ingreso de especies causantes de la corrosión como una forma de acelerar el proceso. Los pasos en la elaboración de la mezcla, según norma ASTM C-305 [2], son los siguientes:

1. En el recipiente de la mezcladora se coloca el agua.
2. Se agrega el cemento y se mezcla durante 30 segundos a baja velocidad (62 rpm).
3. Se agrega la arena en 30 segundos, mientras se mezcla a baja velocidad.
4. Se detiene la mezcladora, se pasa a velocidad media (125 rpm) durante 30 segundos.
5. Se detiene y se deja reposar la mezcla durante 90 segundos. Durante los primeros 15 segundos se raspan las paredes del recipiente para desprender el material que queda adherido.
6. Se mezcla durante 1 minuto a velocidad media.

¹ MEZCLADORA DE MORTERO. ASTM C-305 / AASHTO T-162. Mezcladora motorizada con bol de acero inoxidable de 4,75 litros de capacidad, donde una paleta adecuada ejerce acción de mezclado planetaria que permite que todos los componentes queden perfectamente combinados. http://www.cosacov.com.ar/index.php?sec=c_mezcladoras.htm

² American Society for Testing and Materials

³ American Association of State Highway and Transportation Officials



Figura 4.2. Imágenes de la mezcladora de mortero COSACOV, empleada en la fabricación de las probetas.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos en los ensayos de tamización por vibración* para caracterizar el tipo de arena.

Tamiz N°	% Retenido	% Acumulado
16	0,3	0,3
20	1,1	1,4
30	4,0	5,4
40	14,6	20,0
50	18,9	38,9
100	52,1	91,0

* Métodos utilizados: ASTM C 136/01, ASTM C778/02

4.2 Métodos

Para evaluar los diversos parámetros de interés, los ensayos experimentales se dividen en tres grupos, los que se describen a continuación:

4.2.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro

4.2.2 Ensayos en mortero

4.2.3 Determinación de parámetros de transporte en el mortero

Los ensayos mencionados en los puntos 1 y 2 fueron diseñados con el fin de analizar el comportamiento frente a la corrosión de los metales en contacto con materiales cementíceos (mortero) y medios alcalinos (SPS). En el punto 3 se evalúa la resistencia del mortero al ingreso de especies agresivas.

4.2.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro

Para caracterizar electroquímicamente a los metales, sin interferencia del mortero, se han realizado curvas de polarización en diversas soluciones.

4.2.1.1 Electroodos

Las barras metálicas de 5 mm de diámetro y 60 mm de longitud, ya descritas anteriormente, se utilizaron como electrodos de trabajo en los ensayos de caracterización del metal por medio de curvas de polarización. Las barras se pintaron con pintura Revesta 400 (epoxy autoimprimante de muy altos sólidos), para mantener la parte lateral aislada. Se dejó una de las bases sin aislar como superficie expuesta con un área de $0,196 \text{ cm}^2$, **Figura 4.3**. La superficie a ensayar fue desbastada sucesivamente con papeles esmeriles de malla 240, 320, 400, 600, 1000 y 1500.

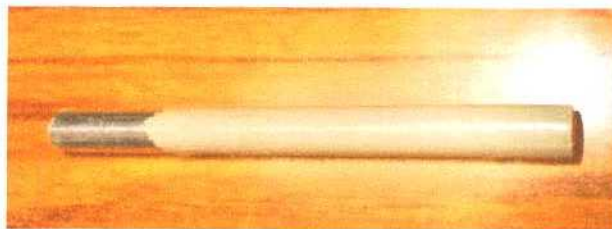


Figura 4.3. Barra metálica utilizada para las curvas de polarización, aislada lateralmente con pintura epoxy. El área expuesta de reacción corresponde a una de las superficies de las bases.

4.2.1.2 Soluciones empleadas en las curvas de polarización

Soluciones simuladas de poro de hormigón

Para las curvas de polarización se utilizó una solución saturada en hidróxido de calcio con el agregado de 7,4 gr/L de NaOH y 35,6 gr/L de KOH, que simula la solución en los poros del hormigón (SPS) [3]. El pH⁴ de la solución es de 13,5. Además, se utilizaron también soluciones SPS con el agregado de cloruro (en forma de NaCl) en diferentes concentraciones: 0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m.

Soluciones que simulan medio carbonatado

Asimismo, para evaluar mediante curvas de polarización, el comportamiento de los metales en un hormigón o mortero carbonatado, se empleó una solución mezcla de carbonato y bicarbonato de sodio de composición Na_2CO_3 0,1 M – NaHCO_3 0,3 M y cuyo pH es de 9,5 [4].

4.2.1.3 Curvas de polarización potenciodinámicas

Para caracterizar el comportamiento electroquímico de las barras se trazaron curvas de polarización en medios que simulan la solución alcalina presente en los poros del mortero. Se emplearon soluciones SPS pura y SPS contaminada con cloruro, así como también soluciones de carbonato y bicarbonato que simulan un mortero carbonatado.

⁴ El pH de la solución fue medido con cinta indicadora de pH, Alkalit pH 7,5-14, Merck.

Como equipo de medición se utilizó un potenciostato-galvanostato un Autolab PGSTAT 30 y el programa GPES Versión 4.9.006G (**Figura 4.4**). En una celda de corrosión de vidrio (**Figura 4.5**), se disponen los elementos necesarios para trazar la curva de polarización. Las curvas se llevaron a cabo en las soluciones descritas en el punto **4.2.1.2**. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (Hg , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$) y como contra electrodo un arrollamiento de platino, todos inmersos en la solución correspondiente. Una vez armada la celda se conectaron los electrodos y se registró el potencial de circuito abierto durante una hora, hasta que el sistema alcanzó un estado de cuasi-equilibrio. Luego se trazó la curva a una velocidad de barrido de $0,5 \text{ mV/s}$, partiendo de un potencial 200 mV por debajo del potencial alcanzado al final del tiempo de estabilización. En todos los casos las soluciones estaban aireadas naturalmente.

Además, en las soluciones SPS y SPS + $x\text{Cl}^- \%$ se realizó un registro del potencial de corrosión a circuito abierto durante 10 horas, a fin de constatar la estabilidad del potencial para un periodo de tiempo mayor a una hora.

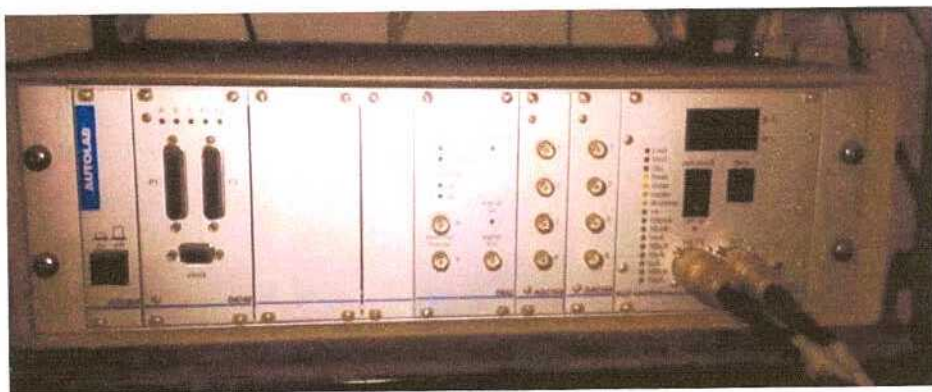


Figura 4.4. Equipo Autolab utilizado para realizar las curvas de polarización potenciodinámicas.

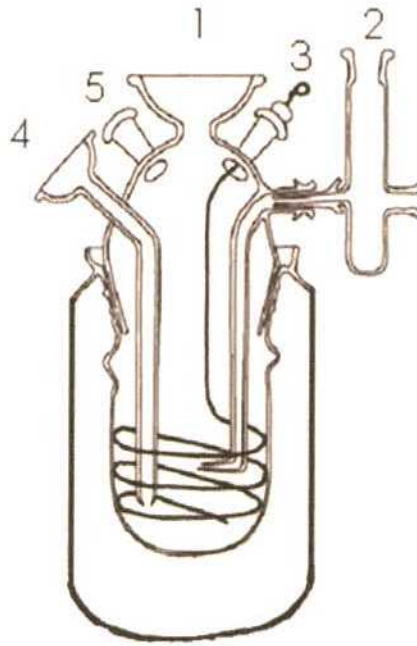


Figura 4.5. Corte de una celda de corrosión utilizada en los ensayos de curvas de polarización potenciodinámicas. **1:** entrada del portaprobeta; **2:** electrodo de referencia y Luggin; **3:** contraelectrodo de platino; **4:** entrada de nitrógeno; **5:** salida de nitrógeno [5].

4.2.2 Ensayos en mortero

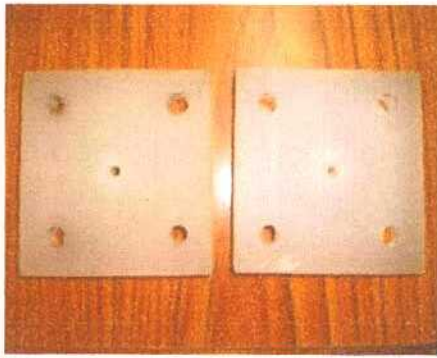
Los parámetros electroquímicos de interés son el potencial de corrosión (E_{corr}), la resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica (R_s) del mortero. Estos parámetros se midieron periódicamente a lo largo del tiempo en las probetas de la manera que se describe a continuación.

4.2.2.1 Probetas

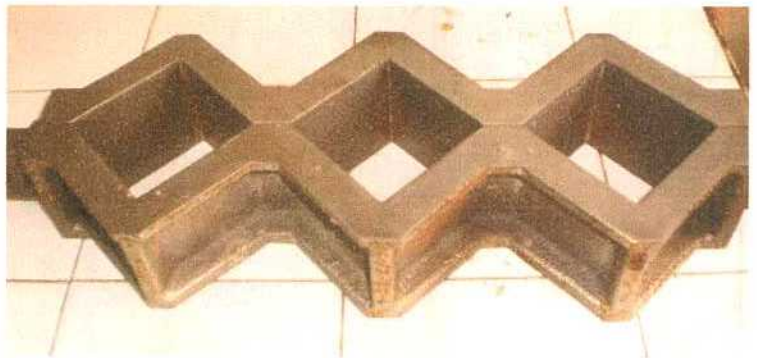
El diseño básico de las probetas que se emplearon en los experimentos para evaluar los parámetros electroquímicos, consistió en un prisma de mortero, donde fueron incluidas barras, previamente pesadas, de los materiales metálicos a estudiar. Las barras fueron dispuestas de manera tal de adoptar una configuración de electrodos correspondiente a una celda electroquímica y que permita las mediciones de los parámetros que evalúan el proceso de corrosión.

Los especímenes de mortero con barras metálicas fueron fabricados con geometría prismática, de dimensiones $7 \times 7 \text{ cm}^2$ de base y 6 cm de altura y se fabricaron en moldes de fundición con bases plásticas removibles, **Figura 4.6**. Estas bases tienen orificios donde se insertan simétricamente en cada vértice los electrodos y en el centro va colocado el electrodo de referencia de titanio (MOM), dejando 1 cm como espesor de recubrimiento. El MOM (metal recubierto de óxidos metálicos), es una barra de titanio con un recubrimiento compuesto por óxidos de Ir y Ta, principalmente, [6]. Los extremos de las barras se cubrieron con cinta aislante de PVC, dejando $5,5 \text{ cm}^2$ como área expuesta. El extremo de la barra que queda fuera del mortero no se cubrió totalmente con cinta, sino que se dejó sin aislar el sitio correspondiente donde se efectúa el contacto eléctrico con los equipos de medición y se aisló la superficie metálica en la interfaz entre el mortero y el aire, con el fin de evitar que se genere corrosión por rendija, **Figura 4.7**. A fin de asegurar el sellado con la cinta

aislante, en las puntas de las barras que van dentro del mortero, se aplicó calor con una pistola de aire caliente.



(a)



(b)

Figura 4.6. (a) Bases plásticas con orificios para insertar las barras. (b) Molde de fundición para probetas prismáticas.



Figura 4.7. Barras con cintas aislantes en los extremos, delimitando la superficie de medición.

Las dimensiones y diseño seleccionados son accesibles y facilitan el trabajo en laboratorio; sin embargo, el tamaño de probeta utilizado no es adecuado para que sean fabricadas con hormigón, que a diferencia del mortero, tiene en su formulación agregados gruesos. Probablemente, debido a que el tamaño de los agregados gruesos es comparable a la separación que existe entre los metales que van incluidos en las probetas, las mediciones no serían homogéneas y representativas. Con estas consideraciones y además teniendo en cuenta que el medio alcalino característico del sistema se debe a la productos de reacción entre el cemento y el agua, y no a la presencia o

ausencia de agregados gruesos, las probetas utilizadas en los ensayos se fabricaron con mortero.

La mezcla de mortero constituida por cemento, arena fina y agua se fabricó siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM C-305, descrito anteriormente en la sección 4.1.1.

Como se ha mencionado anteriormente el ión cloruro induce la corrosión localizada. Por lo tanto, se procedió a agregar cloruro a algunas de las mezclas, en forma de cloruro de sodio (NaCl), resultando así tres formulaciones para la fabricación de las probetas:

- Mortero sin cloruros.
- Mortero con 0,3 Cl⁻ % m/m (masa de cloruro por masa de cemento)
- Mortero con 1 Cl⁻ % m/m (masa de cloruro por masa de cemento).

Para armar los especímenes se prepararon los moldes de fundición con las bases plásticas y las barras correspondientes. Tanto los moldes como las bases se lubricaron con vaselina para facilitar el posterior desmolde. Una vez terminada la mezcla de mortero, y todavía líquida, se vertió en los respectivos moldes (colada), y luego se cubrió con film adherente de PVC (policloruro de vinilo), **Figuras 4.8 y 4.9.**



Mezcla de agua, arena y cemento (mortero)



Moldes de fundición con las bases plásticas y las barras

Figura 4.8



Moldes con la mezcla recién colada.



Moldes con la mezcla y cubiertos con film durante 24 hs.

Figura 4.9

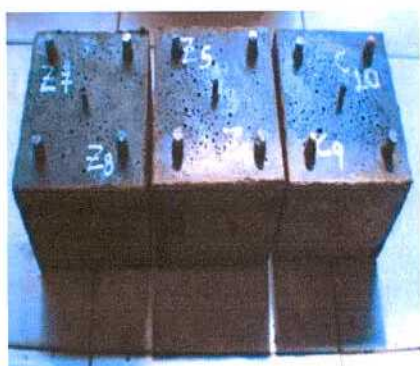
Las probetas se desmoldaron a las 24 horas de realizar la colada y luego se colocaron en un ambiente de atmósfera controlada con 98% humedad relativa durante un período de 28 días para el proceso de curado. Esta cámara de curado se preparó con un recipiente cerrado donde se colocaron vasos con solución de sulfato de potasio (K_2SO_4 , 100 gr/L) para mantener la humedad al valor deseado [7], y paños húmedos sobre los que se colocaron los especímenes recién desmoldados, **Figura 4.10 y 4.11**. Al finalizar el período de curado, el mortero alcanzó una resistencia a la compresión⁵ de $22,5 \pm 2,3$ MPa.



Mezcla endurecida previa al desmolde.

Figura 4.10

⁵ Dato obtenido de ensayos de compresión realizados por el laboratorio externo Cadiem en probetas con dimensiones de acuerdo a norma, de $4 \times 4 \times 16$ cm³, a los 28 días de curado y formuladas con el mismo mortero empleado en las experiencias.



Probetas desmoldadas a las 24 hs de la Probetas desmoldadas en cámara colada y con las identificaciones de curado (98% HR) durante 28 correspondientes de las barras. días.

Figura 4.11

Para cada espécimen de mortero se utilizaron dos barras del metal (electrodos de trabajo), dos contra electrodos de acero inoxidable AISI 304 y un electrodo de referencia interno (MOM), **Figura 4.12**.

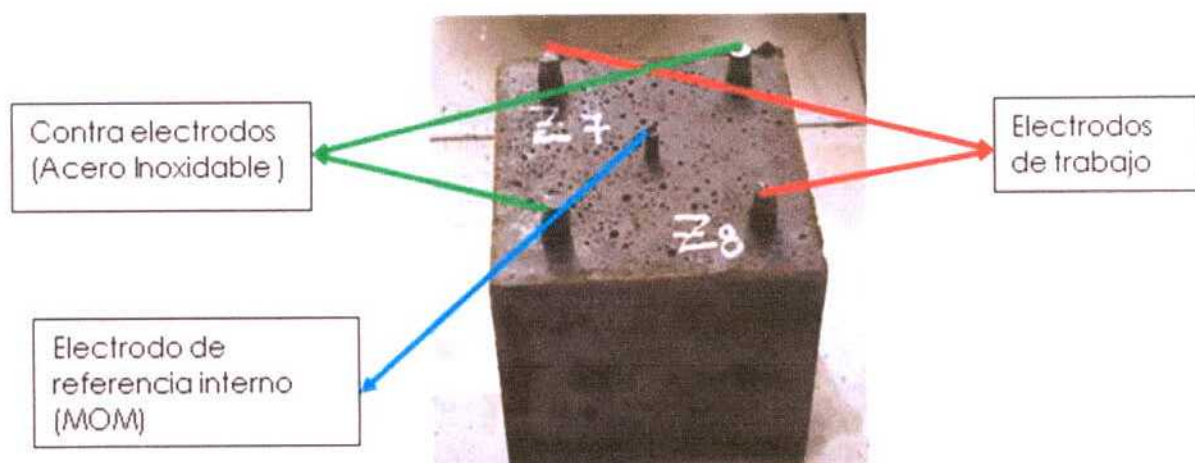


Figura 4.12. Imagen de una probeta utilizada en los ensayos. Se observa la disposición de los diferentes electrodos que conforman la celda de corrosión.

Estas probetas fueron fabricadas para evaluar la variación en el tiempo del potencial de corrosión, resistencia de polarización, resistencia eléctrica del mortero y, además, para obtener la pérdida de peso de las barras metálicas. Cada espécimen (que contiene 2 barras del metal en estudio) se fabricó por duplicado y las mismas se colocaron en diferentes ambientes. Así, se tienen por cada ambiente de exposición un total de 4 barras por material. Cada una de

las barras se identifica con una letra y un número, haciendo referencia al material y al medio ambiente al que son expuestas.

4.2.2.2 Condiciones de exposición para los especímenes

Ambiente de Laboratorio.

En el laboratorio las condiciones de temperatura y humedad fueron $22 \pm 5^\circ\text{C}$ y $45 \pm 10\%$, respectivamente.

Cámara de curado

Recipiente cerrado con humedad controlada del 98 %. Esta humedad se alcanza con la solución de sulfato de potasio de concentración 100 gr/L.

Agua de Mar

Solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3,5% m/m que simula el contenido de cloruro del agua de mar [8].

En la **Tabla 4.3** se muestran las diferentes condiciones de formulaciones de mortero utilizadas y los ambientes de exposición en donde se colocaron las probetas. Por cada condición se tienen 12 probetas, las que representan a los 6 materiales en estudio y cada probeta contiene dos barras del metal en estudio.

Tabla 4.3. Series de probetas fabricadas, en las diferentes condiciones de exposición y composición del mortero.

Nº Serie	Probetas	Exposición	Fecha de inicio	Cantidad probetas	Total de barras por condición
1	Mortero	Ambiente de Laboratorio (45% HR)	20/01/2010	12	24
2	Mortero + 1% Cl ⁻ m/m	Ambiente de Laboratorio (45% HR)	10/03/2010	12	24
3	Mortero + 0,3% Cl ⁻ m/m	Cámara de Curado (98% HR)	05/05/2010	12	24
4	Mortero	Sumergidas en Agua de mar*	12/06/2010	12	24
5	Mortero	Cámara de Curado (98% HR)	13/05/2011	12	24
6	Mortero + 1% Cl ⁻ m/m	Cámara de Curado (98 %HR)	18/05/2011	12	24
Total				72	144

* Se aclara que si bien no corresponde formalmente al agua de mar, se llamará así a la solución de 3,5 %m/m NaCl

4.2.2.3 Monitoreo de parámetros electroquímicos

4.2.2.3.1 Potencial de corrosión

Para registrar el potencial de corrosión de cada barra se utilizó un potenciostato-galvanostato Gamry (ACMEII 843) **Figura 4.13**. La medición se realizó tomando como electrodo de referencia al electrodo de titanio (MOM), **Figura 4.14**. A su vez, cada electrodo de titanio se contrastó con el electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado (ECSC), utilizando un multímetro marca Brymen BM815. Entre el ECSC y el mortero se intercaló un paño húmedo para mejorar el contacto eléctrico, **Figura 4.15**. De esta manera se refieren los potenciales de las barras respecto al ECSC y luego al electrodo normal de hidrógeno como: $V_{ENH}=V_{ECSC} + 0,318 \text{ V}$.



Figura 4.13. Potenciostato-galvanostato Gamry (ACMEII 843), utilizado en las mediciones de los parámetros electroquímicos.



Figura 4.14. Conexiones entre los contactos eléctricos del equipo y los electrodos de las probetas para las mediciones de R_p y potencial de corrosión.

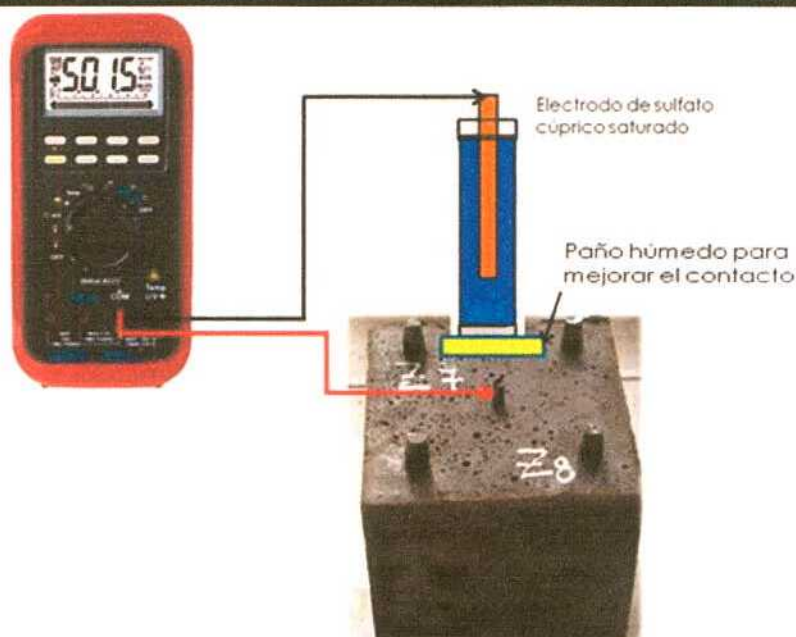


Figura 4.15. Medición de potencial del electrodo de titanio (MOM) respecto al electrodo de cobre/sulfato de cobre (ECSC), empleando un multímetro.

4.2.2.3.2 Resistencia de polarización

El valor de la resistencia de polarización (R_p) fue medido aplicando dos técnicas diferentes: A) resistencia de polarización lineal, B) pulso galvanostático; con el fin de comparar la efectividad de los dos métodos.

A. Resistencia de polarización lineal

Este método de resistencia de polarización lineal (LPR) es utilizado tradicionalmente para obtener la resistencia de polarización. Es una técnica práctica, aplicable en trabajos de laboratorio como también en estructuras en servicio. Se fundamenta en el principio de la linealidad de corrientes catódicas y anódicas para pequeños sobrepotenciales [5], [9], [10].

Las mediciones se llevaron a cabo empleando el potenciostato Gamry ya mencionado, **Figura 4.13**. El electrodo de trabajo es cada una de las barras de los metales a estudiar. Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo tipo MOM y como contraelectrodo se emplean las dos barras de acero inoxidable (**Figura 4.14**), las que se conectaron en cortocircuito con el fin de que la superficie catódica sea el doble de la superficie anódica y de esta

manera se aseguró que la reacción catódica no sea el paso limitante de la reacción bajo estudio (anódica).

El software empleado fue el DC105TM y la técnica electroquímica utilizada fue *Rp/Ec Trend* [11], que consiste en registrar el potencial de corrosión durante 10 segundos y luego realizar un barrido de potencial desde -10 mV hasta +10 mV respecto del potencial de corrosión, de manera de no perturbar significativamente al sistema de su equilibrio. El barrido de potencial se realiza a una velocidad de 0,1 mV/s, de modo que el sistema permanezca en un estado cuasi-estacionario. Se registran los valores de corriente vs. potencial y luego el programa realiza un ajuste que genera el valor de R_p en unidades de ohm, a partir de los datos obtenidos entre ± 5 mV respecto del potencial de corrosión.

Este valor debe ser corregido de acuerdo al área de exposición. Además, para eliminar el efecto de caída óhmica, al valor de R_p se le debe sustraer el valor de la resistencia del hormigón (R_s). Las mediciones de R_p se realizaron periódicamente y por duplicado en cada barra para obtener un valor promedio de R_p en ese instante.

B. Pulso galvanostático

Desde hace varios años, en investigaciones sobre corrosión de acero embebido en hormigón, el pulso galvanostático fue introducido como procedimiento para analizar el proceso de corrosión del metal y como alternativa a los tradicionales métodos de resistencia de polarización lineal (LPR) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [12], [13]. En el presente trabajo, además de utilizar la LPR para evaluar R_p , también se han realizado mediciones con la técnica de pulso galvanostático para determinar dicho valor.

El pulso galvanostático es otra técnica no destructiva utilizada para evaluar la corrosión de metales en sistemas similares a los estudiados en esta tesis. El desarrollo de esta técnica galvanostática se basa en estudiar la respuesta del sistema a una corriente aplicada [14], [15]. En un sistema

aproximado a un circuito Randles (**Figura 4.16**), bajo condiciones galvanostáticas, el potencial de respuesta a un pulso de corriente ΔI está dado por la siguiente ecuación [14]:

$$\Delta E = \Delta I R_s + \Delta I R_p (1 - \exp(-t/CR_p)) \quad (4.1)$$

donde ΔE es el cambio total en el potencial del electrodo de trabajo, $\Delta I R_s$ es la caída óhmica en el hormigón, R_p y C son la resistencia de polarización y la capacidad eléctrica de la doble capa de la superficie en estudio, respectivamente y t el tiempo. El término $\exp(-t/CR_p)$ corresponde al decaimiento exponencial del potencial cuando desaparece la corriente impuesta al sistema. En la **Figura 4.17** se puede ver un gráfico esquemático típico para un pulso de corriente bajo condiciones galvanostáticas, donde el potencial produce un salto cuando se aplica una corriente ΔI durante un intervalo de tiempo.

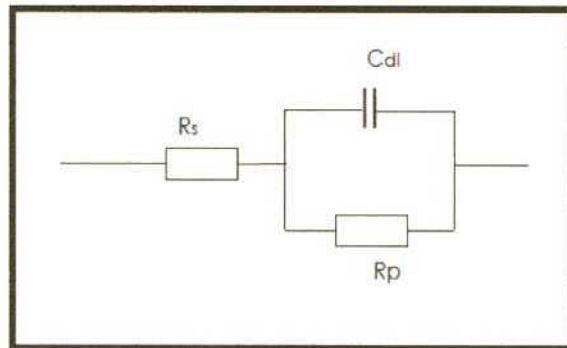


Figura 4.16. Esquema de circuito Randles simplificado aplicado para el sistema metal/mortero, donde R_s es la resistencia eléctrica de la solución, R_p y C_{dl} son la resistencia de polarización y la capacidad eléctrica de la doble capa, respectivamente.

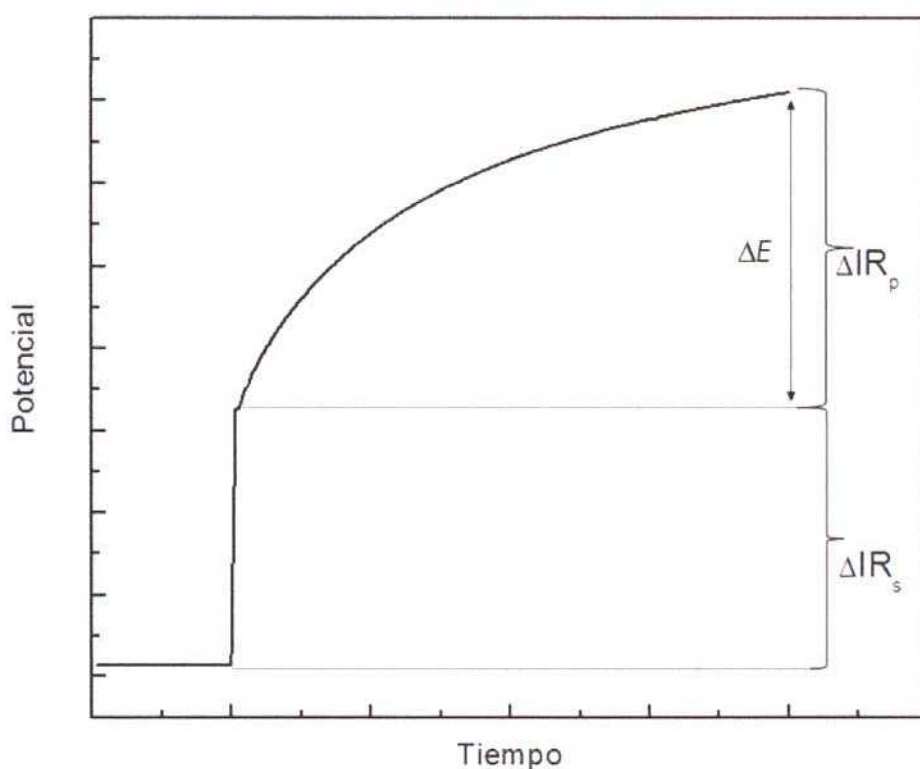


Figura 4.17. Esquema típico de variación de potencial en función del tiempo, cuando se aplica un pulso de corriente.

Para aplicar esta técnica, como instrumento de medición se empleó el potenciostato Gamry (**Figura 4.10**) y el software DC105™ [11], mencionados anteriormente. Se siguió el procedimiento Galvanostatic DC105™, que consiste en aplicar una pequeña perturbación de corriente a la barra metálica (electrodo de trabajo) utilizando como electrodos auxiliares las barras de acero inoxidable y como electrodo de referencia el electrodo de titanio (MOM). La disposición de electrodos es igual a la empleada en la técnica de LPR (**Figura 4.11**). El potencial de corrosión se registra durante 20 segundos y luego el equipo impone una corriente de 5 μA durante 20 segundos. Se registra la variación de potencial de la barra en función del tiempo, luego se analiza el gráfico obtenido para extraer la variación de potencial y poder calcular la resistencia barra metálica (R_p). Para obtener la R_p , se utiliza la siguiente expresión:

$$R_p = \Delta E / I \quad (4.2)$$

donde ΔE corresponde a la diferencia entre el potencial final alcanzado y el potencial alcanzado cuando se produce el cambio de pendiente (**Figura 4.17**), e I es la corriente aplicada.

Observación: Las primeras determinaciones de R_p se efectuaron por la técnica de LPR. Sin embargo, en algunos sistemas, se obtuvieron valores erráticos de R_p . Por ese motivo, comenzó a utilizarse la técnica del pulso galvanostático. Se comprobó que las mediciones obtenidas por ambas técnicas daban valores consistentes y que en ningún caso la técnica de pulso galvanostático brindaba valores erráticos. Por ese motivo, a partir de los 700 días aproximadamente para las series 1 a 4; y de los 300 días para las series 5 y 6, se empleó exclusivamente la técnica del pulso galvanostático.

4.2.2.4 Ensayos gravimétricos

Las barras metálicas embebidas en mortero sufren una pérdida de masa debido a los procesos de corrosión. El conocimiento de esta pérdida de masa permite obtener la velocidad de corrosión real del material. La variación de masa de cada una de las barras empleadas en los ensayos, se obtiene por diferencia de pesada de las barras antes de ser incluidas en el mortero y después de finalizado el tiempo de ensayo.

Las evaluaciones de pérdida de peso se llevaron a cabo después de que las barras embebidas en las probetas de mortero cumplen un determinado tiempo de exposición. El procedimiento consiste en romper los especímenes para extraer las barras que están incluidas en el mortero. Una vez extraídas las barras, éstas se llevan al microscopio electrónico de barrido (MEB), para obtener una imagen de los productos de corrosión que se formaron. Luego, con un bisturí de laboratorio se separaron los productos de corrosión que están adheridos sobre la superficie de la barra y que fueron posibles de retirar. Estos productos de corrosión separados de las diferentes barras se colocan en pequeños tubos de plástico con cierre hermético y se guardan en un desecador para posteriormente ser analizarlos por difracción de rayos X.

Tabla 4.4. Especificaciones de las soluciones y condiciones de tiempo y temperatura, para el decapado de los diversos metales, de acuerdo a la norma ASTM G1-03.

Material	Composición de la solución	Condiciones
Aluminio	Ácido Nítrico (HNO_3 , sp gr 1,42).	2 minutos a temperatura ambiente, 20 a 25°C.
Cobre y aleaciones de cobre	Solución de ácido clorhídrico (500 mL más agua de calidad analítica hasta completar 1000 mL).	3 minutos a temperatura ambiente, 20 a 25°C.
Hierro y aceros	1000 mL de ácido de clorhídrico (HCl); 20 g de trióxido de antimonio (Sb_2O_3); 50 g de cloruro estañoso (SnCl_2).	2 minutos a temperatura ambiente, 20 a 25°C.
Plomo y aleaciones de plomo	10 mL de ácido acético (CH_3COOH) más agua de calidad analítica hasta completar 1000 mL de solución.	5 minutos en ebullición.
Aceros inoxidables	100 mL de ácido nítrico (HNO_3) más agua de calidad analítica hasta completar 1000 mL de solución.	20 minutos a una temperatura de 60°C.
Cinc y aleaciones de cinc	100 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) más agua de calidad analítica hasta completar 1000 mL de solución.	3 minutos a una temperatura de 70°C.

Una vez retirados los productos de corrosión, se procedió a decapar las barras. Para el proceso de decapado de los metales y aleaciones se sigue la norma ASTM G1-03 (Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens) [16]. Esta norma establece las soluciones que deben emplearse, así como las condiciones de tiempo y temperatura, **Tabla 4.4**.

De acuerdo a la norma ASTM G1-03 [16], los procedimientos para remover productos de corrosión pueden ser divididos en tres categorías generales: mecánica, química y electrolítica. Un procedimiento ideal debería remover sólo los productos de corrosión y no el metal base.

Para determinar la pérdida de masa (peso) del metal base cuando se remueven productos de corrosión, se debe realizar el mismo procedimiento de limpieza en una muestra del metal que no haya sufrido corrosión, como una muestra de control, pesando el espécimen de control antes y después de la limpieza. La pérdida de metal resultante de la limpieza de la muestra de

control, se utiliza para corregir la pérdida de masa en las barras que sufrieron corrosión. El equipo de medición utilizado para las realizar las pesadas es una balanza Pioneer-OHAUS, con una precisión de 0,0001 g.

Por lo general, es deseable raspar de las muestras los productos de corrosión, antes de utilizar cualquier técnica química de eliminación. Estos productos de corrosión separados por raspado mecánico se pueden someter a diversas formas de análisis, incluyendo difracción de rayos X, para determinar la morfología de los cristales, así como también análisis químicos para buscar iones corrosivos específicos tales como cloruros. Las repeticiones en los procedimientos de limpieza de especímenes con superficies fuertemente corroídas, frecuentemente resultan en una pérdida de masa continua. Esto se debe a que una superficie corroída, en particular si es una aleación multifase, a menudo es más susceptible a la corrosión por los procedimientos de limpieza que una superficie recién mecanizada o pulida. En estos casos, se aconseja seguir el siguiente método para determinar la pérdida de peso:

- El procedimiento de limpieza debe ser repetido en el espécimen varias veces. La pérdida de masa debe ser determinada después de cada limpieza por pesada de la muestra.
- La pérdida de masa debe ser graficada como una función del número de ciclos de limpieza como se muestra en la **Figura 4.18**.
- Se obtendrán dos rectas de diferente pendiente, **Figura 4.18**: AB y BC. La parte BC corresponde a la corrosión del metal después de remover los productos de corrosión. La pérdida de masa debida a la corrosión corresponderá aproximadamente al punto B.
- Para minimizar errores asociadas con la corrosión del metal por el método de limpieza, un método debería ser elegido a fin de proveer la menor pendiente (cercana a la horizontal) de la línea BC.

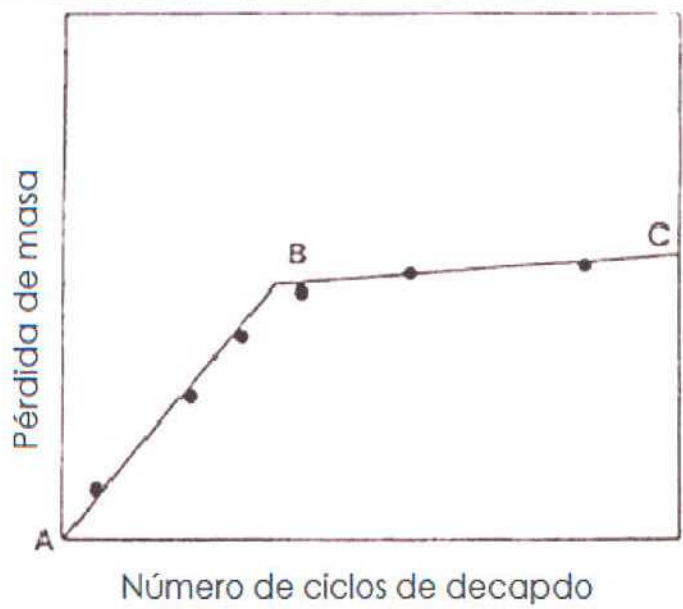


Figura 4.18. Pérdida de masa de las especies corroídas, resultante en los ciclos de limpieza.

Una vez obtenida la pérdida de peso por unidad de tiempo y área (w), se calculan la densidad de corriente de corrosión, la velocidad de corrosión y la constante de proporcionalidad B del sistema, utilizando las relaciones que se muestran en la **Tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Relaciones utilizadas para el cálculo de parámetros de interés

Variable	Nombre	Ecuación
I	Densidad de corriente de corrosión	$I = nFw/Mt$ (Ley de Faraday)
v	Velocidad de corrosión	$v = w/\rho$
B	Constante de Stern-Geary	$B = R_p * I$ (Stern- Geary)

4.2.2.5 Caracterización de los productos de corrosión formados

Para la observación de los efectos de la corrosión sobre los materiales y el correspondiente análisis de los productos de corrosión formados, se utilizaron la microscopía electrónica de barrido (MEB) y la difracción de rayos X, respectivamente.

La microscopía electrónica de barrido se aplica para observar la morfología de los compuestos formados sobre la superficie de las barras metálicas, después de que éstas fueron extraídas del mortero en que se encontraban incluidas. Además, a través de estas observaciones a diferentes aumentos, es posible visualizar el deterioro por corrosión ocasionado en las superficies de las barras y el aspecto final de las mismas, después de que los productos de corrosión son retirados y las barras han sido decapadas. El microscopio electrónico de barrido empleado es un modelo FEI Quanta 200.

Por otra parte, por medio del análisis por difracción de Rayos X, se pueden identificar algunos compuestos presentes en los productos de corrosión que se forman. El equipo utilizado es un difractómetro Philips PW 3710 X-Ray, con ánodo de cobalto. A partir de los difractogramas obtenidos, se buscan los compuestos que podrían estar presentes entre los productos de corrosión. Para el análisis de los datos e identificación de los picos que aparecen en los difractogramas, se utilizó el programa HighScore Plus, que contiene una base de datos con los parámetros de difracción de los compuestos y que por comparación con la difracción experimental, permite realizar la identificación de las fases presentes en la muestra.

4.2.3 Determinación de parámetros de transporte en el mortero

Los parámetros de transporte de interés son la resistencia eléctrica del mortero, la velocidad de carbonatación y el coeficiente de difusión de cloruro, factores que afectan el proceso de corrosión.

4.2.3.1 Resistencia eléctrica y resistividad del mortero

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se utiliza como método para estudiar los procesos de corrosión en diversos sistemas. A diferencia de las técnicas de polarización, la EIS es una técnica no destructiva que se realiza con corriente alterna. En el presente caso se utilizó la EIS para evaluar la resistencia eléctrica (R_s) del mortero. Se aplicó la EIS a un solo valor de frecuencia para evaluar la impedancia del sistema metal-mortero de las probetas utilizadas en las mediciones de los parámetros electroquímicos (**Figura 4.14**).

En muchos trabajos de corrosión en hormigón se ha utilizado la impedancia electroquímica asumiendo el clásico modelo simplificado de Randles como circuito equivalente, **Figura 4.16**, [11], [17]. Teniendo este circuito como modelo se puede considerar que a altas frecuencias el circuito se comporta como una resistencia pura y que esa resistencia es la correspondiente a la de la solución o matriz que en este caso es el mortero. En base a ello, la resistencia eléctrica del mortero se midió utilizando el potenciostato Gamry (**Figura 4.13**) y aplicando una señal sinusoidal, con una amplitud de voltaje de 10 mV, a una frecuencia de 10 KHz. Esta medida se realizó entre el contraelectrodo de acero inoxidable y el electrodo de referencia interno en las mismas probetas donde se midieron los parámetros electroquímicos, **Figura 4.19**. El valor de la resistencia se obtiene de la relación entre el pico de voltaje y el pico de corriente.



Figura 4.19. Conexiones entre el MOM y la barra de acero inoxidable para medir la resistencia eléctrica del mortero.

La resistividad eléctrica del mortero (ρ) se calcula empleando la ecuación **3.14** ($\rho = k \cdot R_s$) del Capítulo 3. Para determinar el factor k , el sistema se calibra empleando una especie de celda electroquímica de vidrio, de igual geometría y dimensiones que la probeta de mortero, **Figura 4.20**. Se realizan mediciones de resistencia de soluciones de KCl de concentración y conductividad conocida, **Tabla 4.6**, [18]. Los datos se representan gráficamente, obteniéndose una relación lineal de la resistividad en función de la resistencia. La pendiente de la recta corresponde al factor k , necesario para calcular la resistividad de la matriz a partir de las mediciones de resistencia eléctrica del mortero, **Figura 4.21**.

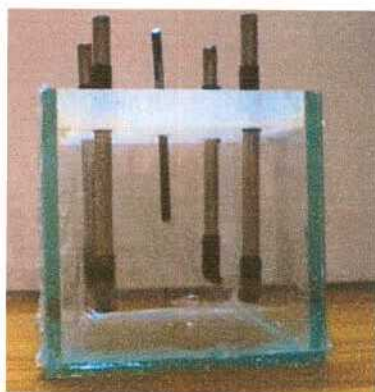


Figura 4.20. Sistema empleado para la calibración de la resistividad de la matriz de cemento.

Tabla 4.6. Datos de la solución de cloruro de potasio (KCl) utilizada para la calibración [18].

Molaridad de la solución de KCl	Conductividad (1/Ωcm) 25 °C	Resistividad (Ωcm)	Rs (Ω)
1	0,11134	8,9815	3,67
0,1	0,012856	77,78470	27,11
0,01	0,0014088	709,8240	238

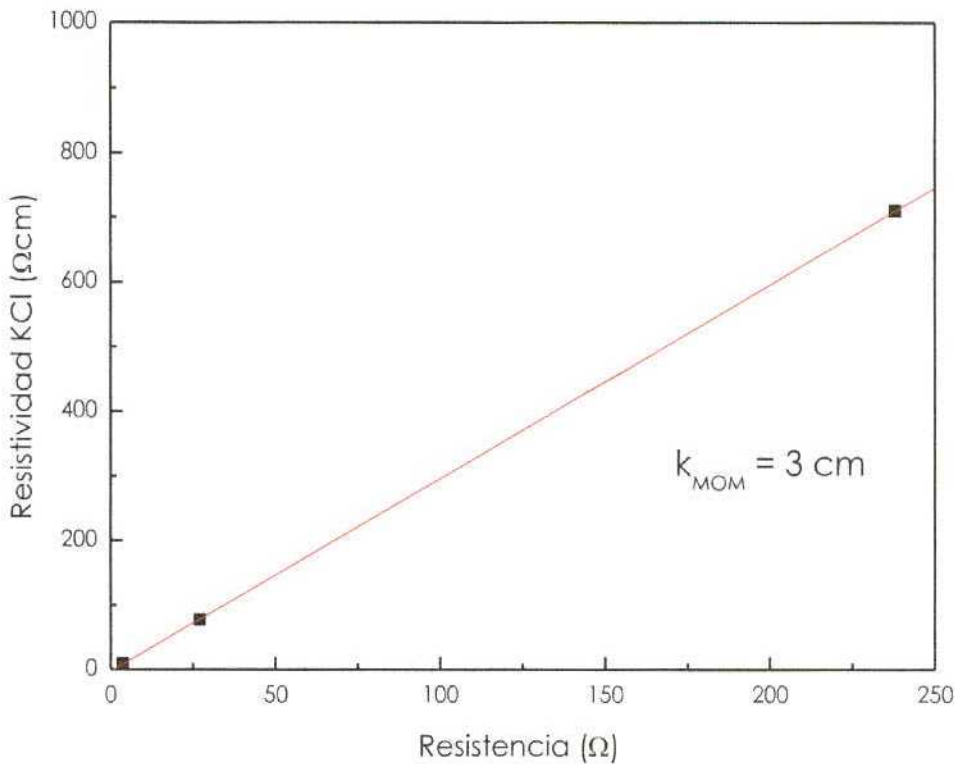


Figura 4.21. Ajuste lineal para obtener el valor de la pendiente correspondiente al factor k de la celda.

4.2.3.2 Coeficientes de carbonatación y de difusión de cloruro

Para obtener estos coeficientes se realizaron ensayos con especímenes de mortero que se describen a continuación.

Cilindros de Mortero

Se fabricaron cilindros de mortero (**Figura 4.22**), pero sin incluir las barras metálicas. La mezcla empleada fue de igual formulación al mortero de las demás probetas, con relación agua/cemento (a/c) 0,6 y relación

arena/cemento 3:1, como así también el procedimiento seguido para la fabricación y el tiempo de curado en ambiente húmedo (28 días a 98 % HR).



Figura 4.22. Imagen de los cilindros de mortero empleados en los ensayos para determinar coeficientes de carbonatación y difusión de cloruro.

4.2.3.2.1 Velocidad de carbonatación. Test de fenolftaleína

La técnica conocida como **test de fenolftaleína** es una prueba sencilla y de fácil aplicación, utilizada para estimar la velocidad de carbonatación y obtener el coeficiente de carbonatación (k_{CO_2}). La fenolftaleína es un compuesto químico orgánico, que en medios alcalinos (pH mayores a 9) es de color fucsia y en medios más ácidos (pH menores a 9) se torna incolora [19]. En el presente trabajo se utilizaron las probetas cilíndricas anteriormente descritas que se dejaron expuestas directamente al ambiente de laboratorio, para que el dióxido de carbono (CO_2) atmosférico ingrese en la red de poros del mortero.

Cuando el mortero se carbonata disminuye la alcalinidad y en consecuencia el pH de la solución de los poros. De esta manera, cuando la fenolftaleína entra en contacto con el mortero se puede evidenciar alguno de los dos efectos siguientes, **Figura 4.23**:

- Se colorea de fucsia, porque la zona tiene una alcalinidad tal que el pH es mayor 9; en este caso se considera que el hormigón no se carbonató.

- No se colorea, porque sufre un descenso del pH por el consumo de los álcalis en solución debido a la carbonatación del hormigón. En este caso el pH resultante es menor a 9.

Las probetas se dejaron expuestas al ambiente del laboratorio, donde las condiciones ambientales fueron registradas mediante una central meteorológica, siendo la temperatura 22 ± 5 °C y humedad 45 ± 10 %. La solución de fenolftaleína se prepara disolviendo el reactivo en alcohol etílico hasta lograr una concentración de 0,59 % m/m. Luego que las probetas fueron expuestas durante un determinado tiempo, las mismas se partieron y se rociaron con fenolftaleína. Se midió el espesor del perfil carbonatado (zona no coloreada de fucsia) y se evaluó el coeficiente de carbonatación a partir de la ecuación (3.15).

$$X_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot t^{1/2} \quad (4.3)$$

Estas evaluaciones de los perfiles de carbonatación se han llevado a cabo tanto en probetas testigos cilíndricas como en las probetas prismáticas que contenían las barras metálicas al momento de realizar la extracción de las barras para proceder a los ensayos gravimétricos.



Figura 4.23. Mortero rociado con fenolftaleína, donde pueden apreciarse las dos situaciones de coloración; la zona fucsia que aún es alcalina y la zona no coloreada correspondiente a la parte carbonatada.

4.2.3.2.2 Difusión de cloruro

Para evaluar el coeficiente de difusión del ión cloruro en el mortero (D_{ef}), se siguió la norma Nordtest Method Build 443 [20], para realizar los ensayos, pero no así para el análisis químico correspondiente. Las especímenes empleados fueron cilindros de mortero, con igual formulación que las probetas prismáticas pero sin barras metálicas. Las dimensiones de las probetas se detallan en la **Tabla 4.7**. Según establece la norma, los cilindros de mortero se sometieron a un proceso de saturación en hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) hasta que la variación de peso sea menor a 0,1 % en 24 horas. Cuando se alcanzó la condición de constancia de peso, las probetas se pintaron con pintura Revesta 400 (epoxy autoimprimante de muy altos sólidos), dejando sin pintar la base que estará expuesta al medio, **Figura 4.24**. Posteriormente se sumergieron las probetas en solución de NaCl, de concentración $165 \pm 1 \text{ gr/dm}^3$. El tiempo mínimo de exposición fue de 35 días. La norma también establece el volumen de solución empleado, en función de la superficie total expuesta.

Tabla 4.7 Características de las probetas empleadas en los ensayos de difusión

Alto	6,5 cm
Diámetro	6 cm



Figura 4.24. Probetas de mortero, empleadas en los ensayos de difusión de cloruro, según norma Nordtest Method Build 443.

Transcurrido el tiempo de exposición, se retiran las probetas para analizar la cantidad de cloruro que ha ingresado en el mortero. Para el análisis del contenido de cloruro que difundió, se aplicó la técnica de espectroscopía de plasma inducida por láser, conocida como LIBS. Esta técnica se basa en la generación de plasma por ablación láser y analizar espectroscópicamente su emisión. El equipo que se utilizó es un modelo comercial Ocean Optics LIBS2500+. La preparación de las muestras consistió en cortar longitudinalmente la probeta, a fin de realizar un barrido desde la base que estuvo en contacto con la solución de NaCl y hasta la otra base que se encontraba aislada de la solución. A partir de los resultados se obtiene un perfil de concentración de cloruro en función de la distancia, y con el cual se calcula el coeficiente de difusión por resolución de la ecuación **(4.4)**.

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_o} = \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{D_{eff} * t}} \quad (4.4)$$

Referencias

- [1] ASTM C 778 – 02. "Standar Specification for Standard Sand". American Society of Testing and Materials, Philadelphia, (2002).
- [2] ASTM C 305 – 99. "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency". American Society of Testing and Materials, Philadelphia, (2004).
- [3] P. Castro, A.A. Sagüés, E.I. Moreno, L. Maldonado and J. Genescá. "Characterization of Activated Titanium Solid Reference Electrodes for Corrosion Testing of Steel in Concrete". Corrosion Science. Corrosion, 52, 8, (1996), p. 609-617.
- [4] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore and P. Pedferri. "Behaviour of stainless steels in simulated concrete pore solution". British Corrosion Journal, 31, 3, (1996), p. 218-222.
- [5] J. R. Galvele, G.S. Duffó. "Degradación de Materiales I - Corrosión. Monografía Tecnológica N°3". Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)-Instituto Sabato. Argentina, (2006).

- [6] G.S. Duffó, S.B. Farina, C.M. Giordano. "Characterization of solid embeddable reference electrodes for corrosion monitoring in reinforced concrete structures". *Electrochimica Acta* 54 (2009), p.1010–1020.
- [7] J. A. Dean. "Lange's Handbook of Chemistry". Fifteenth Edition, McGraw-Hill, Inc. United States of America. (1999), p. 10.6 -10.7.
- [8] ASTM D1141-98. "Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water". American Society of Testing and Materials, Philadelphia, (1999).
- [9] L.M. Gassa. "Mecanismos de Corrosión de Armaduras Empotradas en Hormigón. Técnicas de Evaluación". Jornadas, Laboratorio de Ensayos Multidisciplinarios para la Investigación Tecnológica (LEMIT), AATH, Argentina. (2004).
- [10] C. Andrade, V. Castelo, C. Alonso, J. A. González. "The determination of the Corrosion rate of Steel Embedded in Concrete by the Polarization Resistance and AC Impedance Methods". American Society for Testing and Materials 1916 Race Street, Philadelphia, (1986).
- [11] Gamry Instruments. "Application Note". <http://www.gamry.com>. Consultado en enero del 2013.
- [12] D.W. Law, S.G. Millard and J H Bungey. "The use of Galvanostatic Pulse Measurement to determine Corrosion Parameters. Galvanostatic Pulse Measurement of Corrosion". *Durability of Building Materials and Components 8*. Edited by M.A. Lacasse and D.J. Vanier. Institute for Research in Construction, Ottawa ON, K1A 0R6, National Research Council Canada (1999), p. 310-319.
- [13] C.J Newton, J.M. Sykes. "A galvanostatic pulse technique for investigation of steel corrosion in concrete". *Corrosion Science*, 28, 11, (1988), p. 1051 -1074.
- [14] S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan, G. Venkatachari. "Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique". *Cement & Concrete Composites* 28, (2006), p. 630–637.
- [15] 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". *Corrosion Science*, 43, (2001), p. 611-625.
- [16] ASTM G1 – 03. "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. American Society of Testing and Materials". Philadelphia, (1999).
- [17] R.A. Cottis, Dr. S. Turgoose, and R. Newman. "Corrosion Testing Made Easy: Electrochemical Impedance and Noise". Nace. USA (1999).
- [18] ASTM D1125-95. Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1999.

[19] Luca Bertolini, Bernhard Elsener, Pietro Pedferri, Rob Polder. "Corrosion of Steel In Concrete. Prevention, Diagnosis, Repair". Verlag GmbH and Co. KGa, Weinheim, Alemania, (2000).

[20] Nordtest method. NT BUILD 443 Aproved 1995-11."Concrete, Hardened: Accelerated chloride penetration". Published by NORDTEST, Oslo. ISSN 0283-7153 Proj.1154-94. www.nordtest.org

CAPÍTULO 5

5. Resultados

En el presente capítulo se mostrarán los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de la presente tesis, ya sea en forma gráfica o tabular. La descripción, análisis y discusión de los mismos, se efectuará en el capítulo VI. Los resultados obtenidos en las experiencias se presentarán en el siguiente orden:

5.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro.

5.2 Ensayos en mortero.

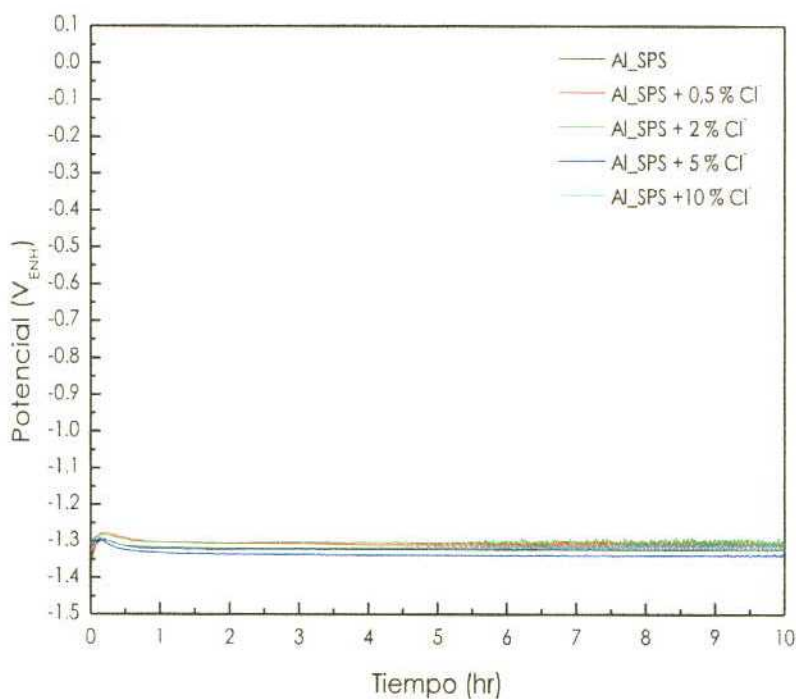
5.3 Determinación de parámetros de transporte en el mortero.

A su vez, en los puntos 5.1 y 5.2, los resultados se exponen de manera separada para cada uno de los metales estudiados; mientras que en el punto 5.3 se muestran los resultados obtenidos del mortero empleado en los diferentes sistemas.

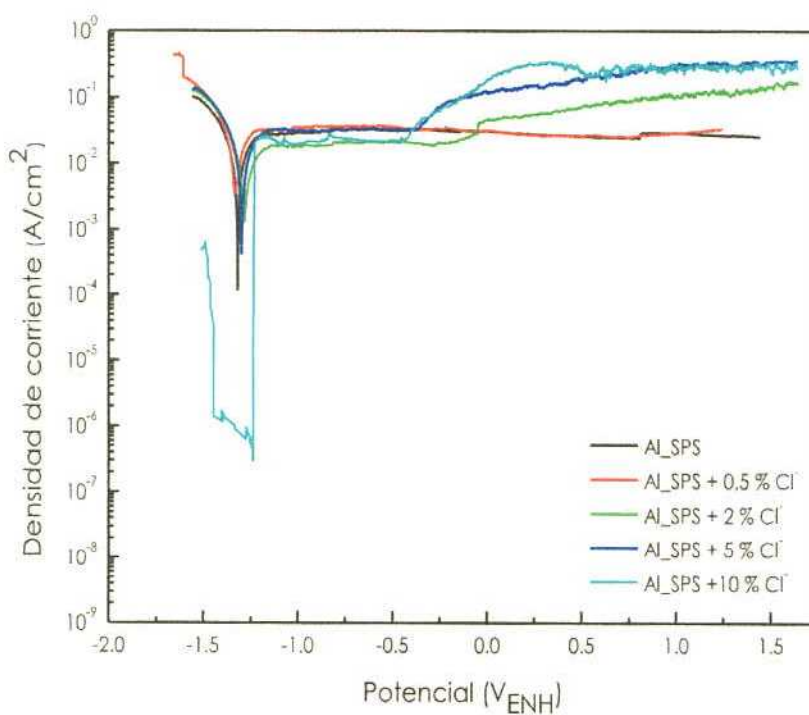
5.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro

En los siguientes gráficos se presentan las curvas de polarización obtenidas con los diferentes metales en SPS, SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m), de pH 13,5; y en soluciones que simulan un mortero carbonatado (Na_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M) de pH 9,5, a temperatura ambiente $22 \pm 5^\circ\text{C}$, y a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. Cada una de las curvas mostradas corresponde a una curva representativa de cada condición. En todos los casos las curvas se realizaron por triplicado obteniéndose buena reproducibilidad.

5.1.1 Aluminio



(a)



(b)

Figura 5.1. (a) Evolución del potencial de corrosión del aluminio en SPS y en SPS + Cl⁻ (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m). (b) Curvas de polarización del aluminio en SPS y en SPS + Cl⁻ (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m).

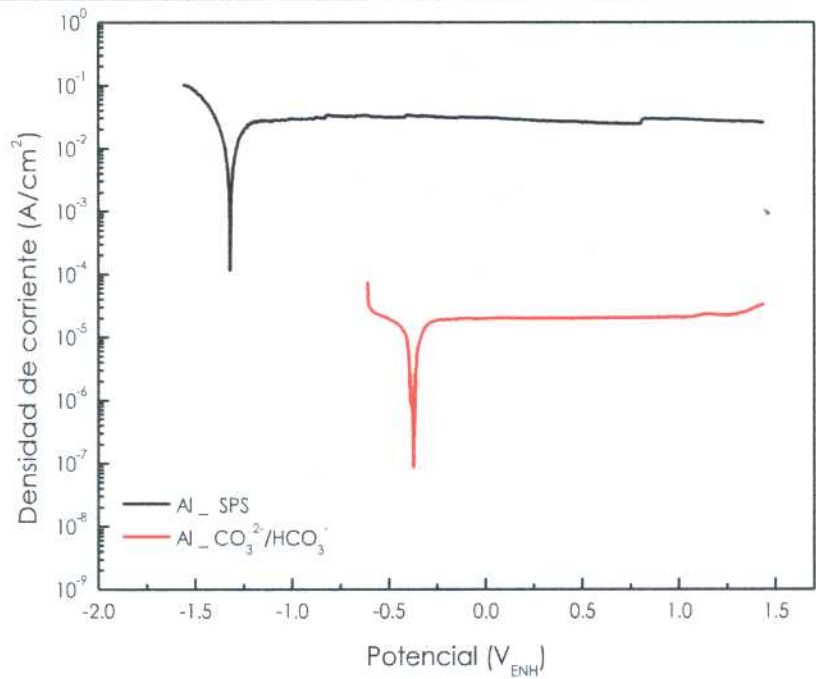
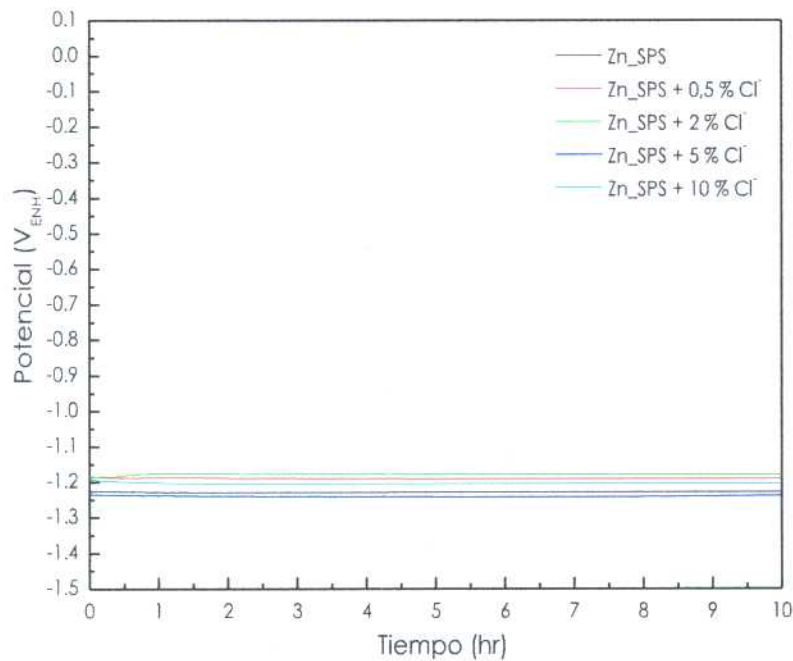
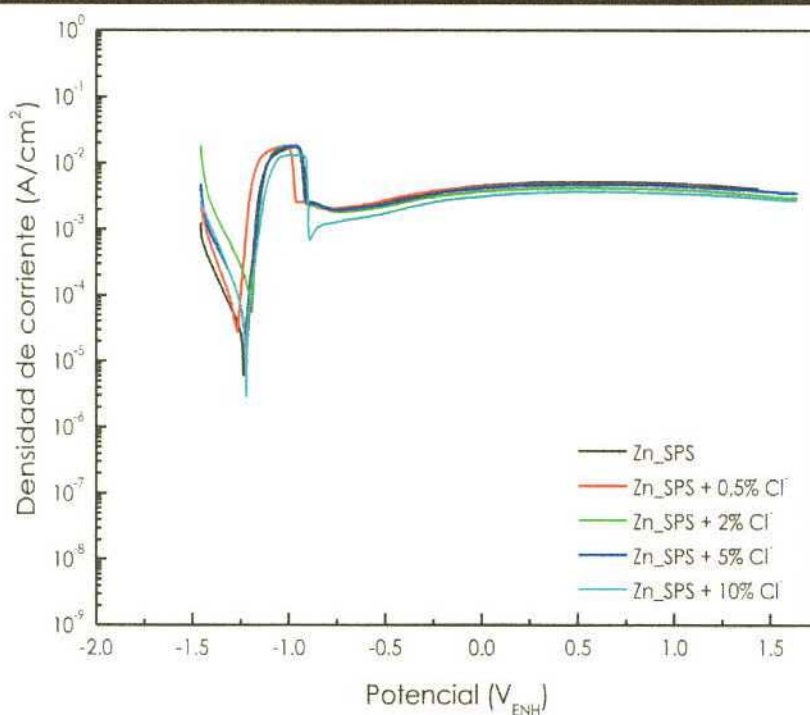


Figura 5.2. Curvas de polarización del aluminio en SPS y en una solución que simula un mortero carbonatado (H₂CO₃ 0,1 M + NaHCO₃ 0,3 M).

5.1.2 Cinc



(a)



(b)

Figura 5.3. (a) Evolución del potencial de corrosión del cinc en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m). **(b)** Curvas de polarización del cinc en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m).

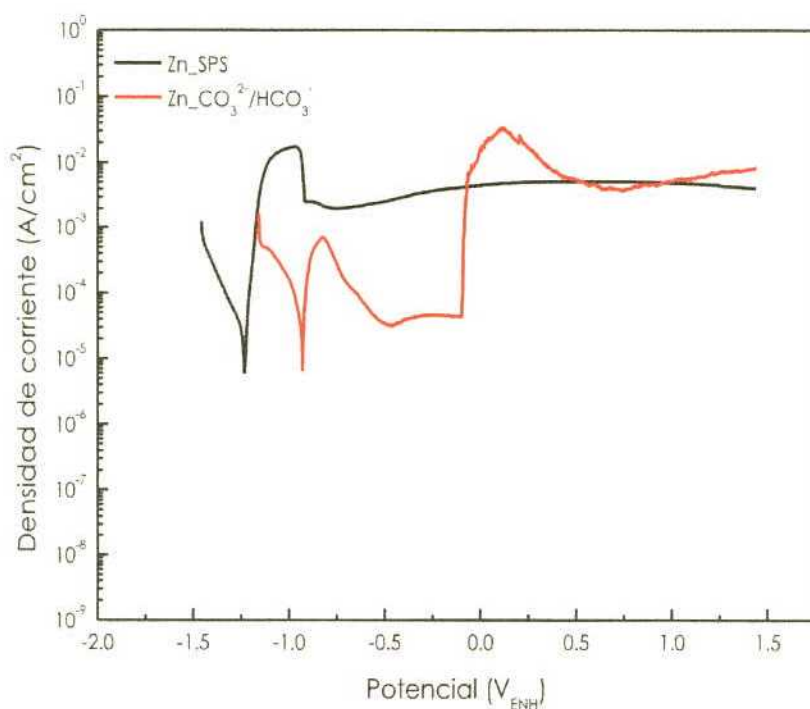
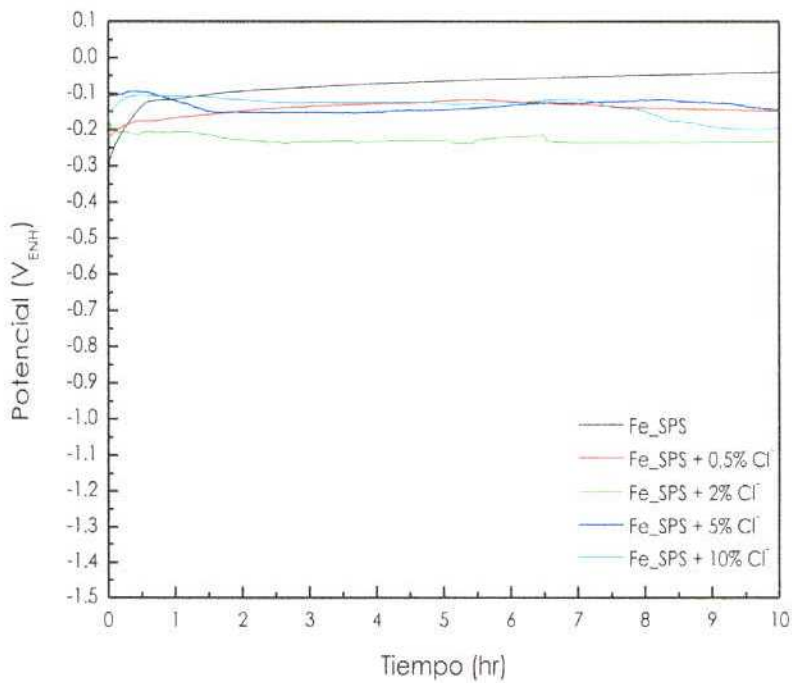
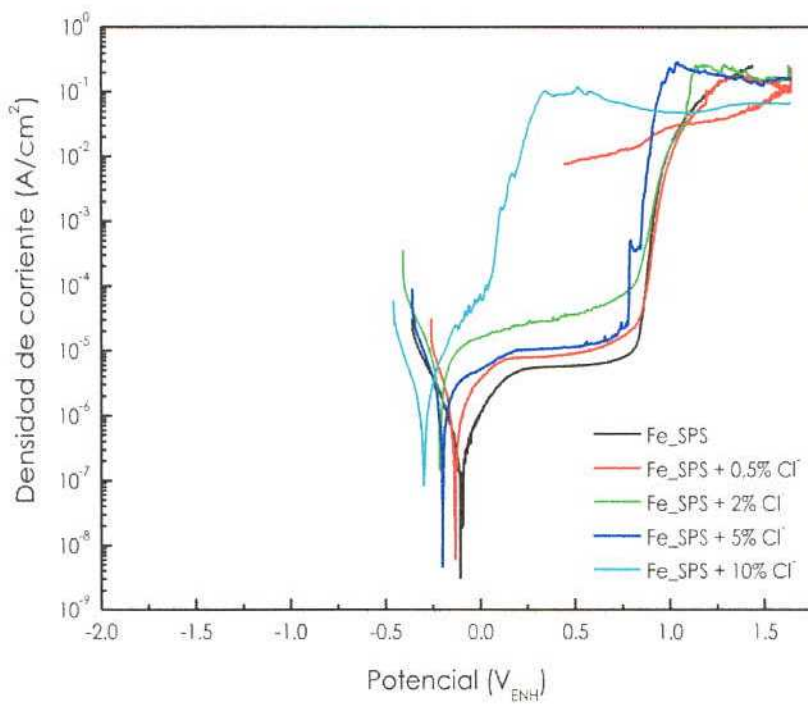


Figura 5.4. Curvas de polarización del cinc en SPS y en una solución que simula un mortero carbonatado (H_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M).

5.1.3 Acero SAE 1040



(a)



(b)

Figura 5.5 (a) Evolución del potencial de corrosión del acero SAE 1040 en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m). **(b)** Curvas de polarización del acero SAE 1040 en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m).

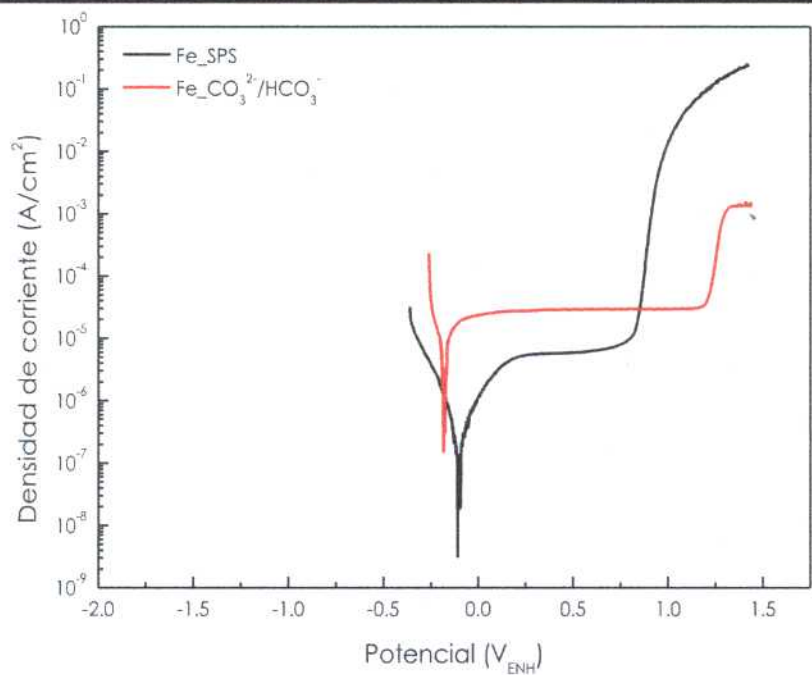
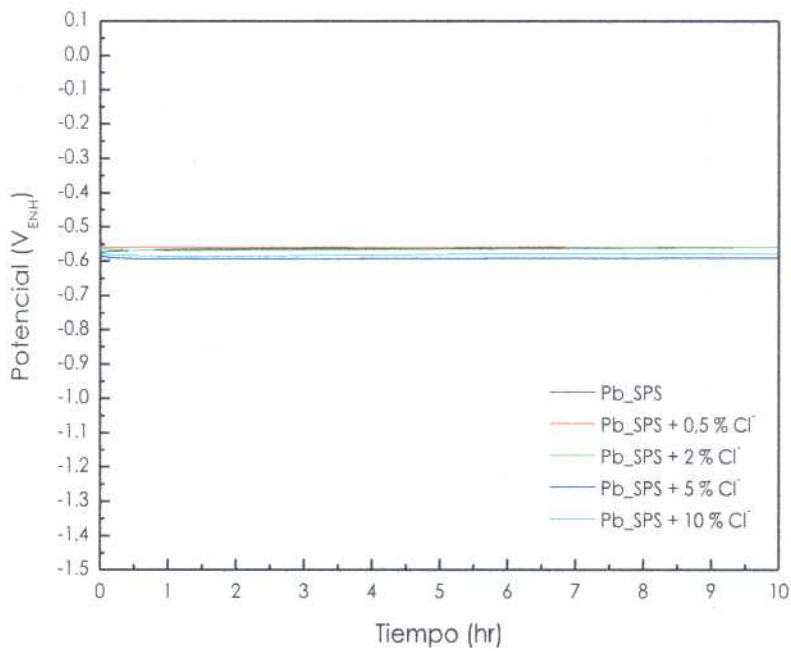
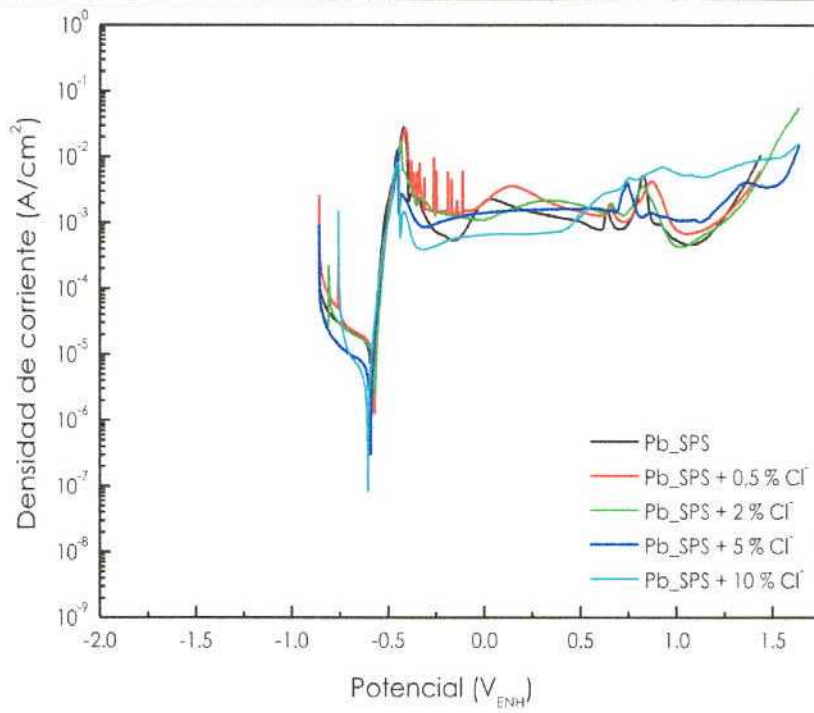


Figura 5.6. Curvas de polarización del acero SAE 1040 en SPS y en una solución que simula un mortero carbonatado (H₂CO₃ 0,1 M + NaHCO₃ 0,3 M).

5.1.4 Plomo



(a)



(b)

Figura 5.7. (a) Evolución del potencial de corrosión del plomo en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m). **(b)** Curvas de polarización del plomo en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m).

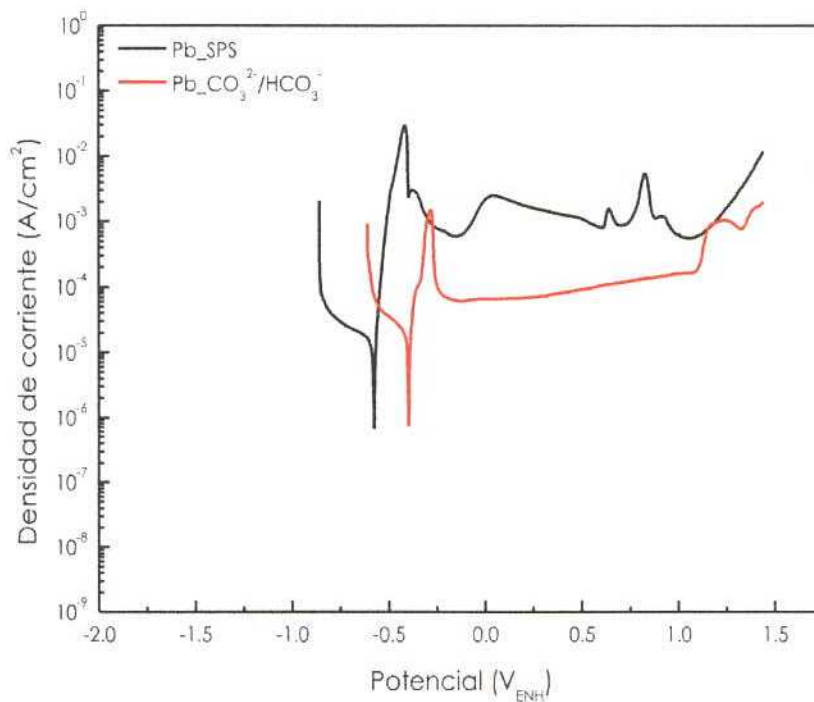
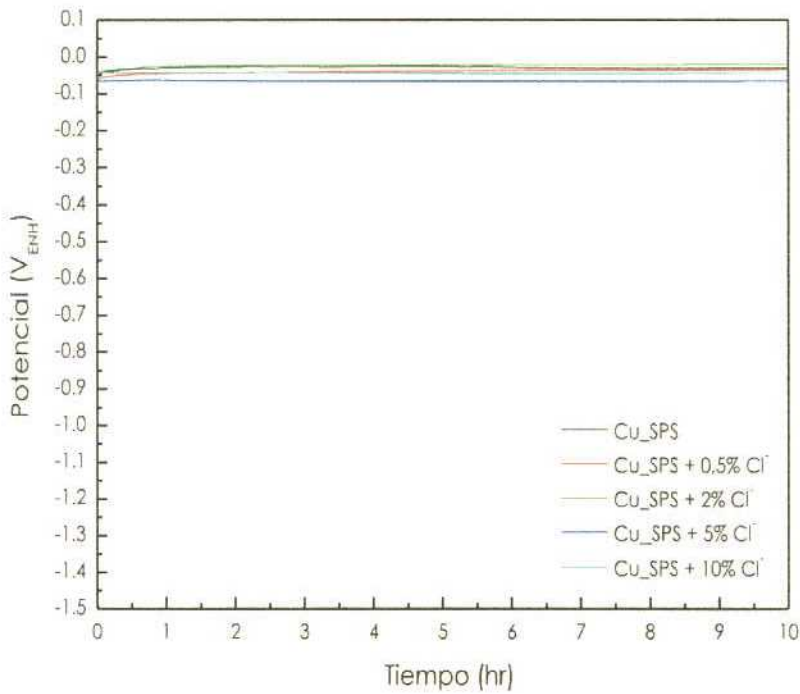
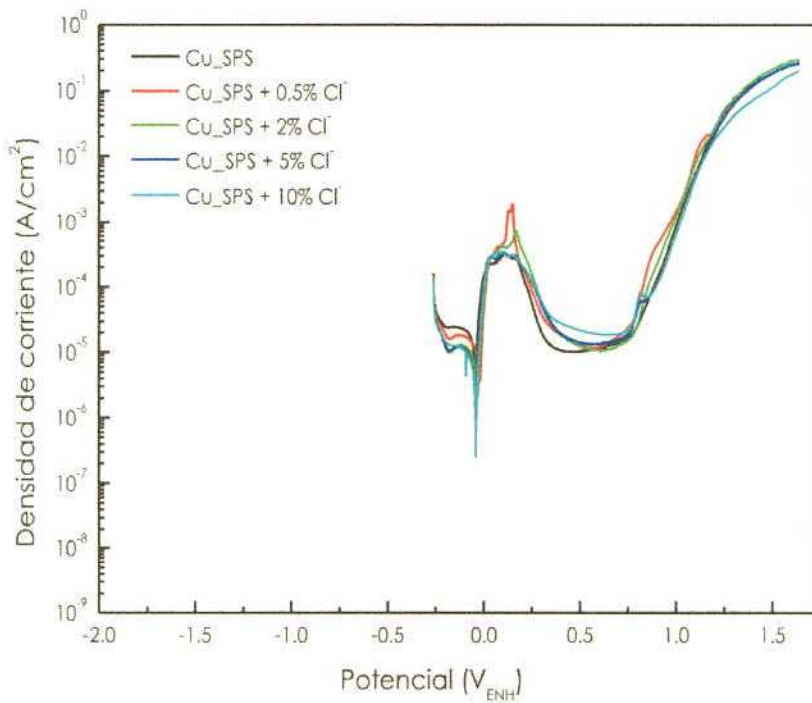


Figura 5.8. Curvas de polarización del plomo en SPS y en una solución que simula un mortero carbonatado (H_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M).

5.1.5 Cobre



(a)



(b)

Figura 5.9. (a) Evolução do potencial de corrosão do cobre em SPS e em SPS + Cl⁻ (0,5 %; 2%; 5% e 10% m/m). (b) Curvas de polarização do cobre em SPS e em SPS + Cl⁻ (0,5 %; 2%; 5% e 10% m/m).

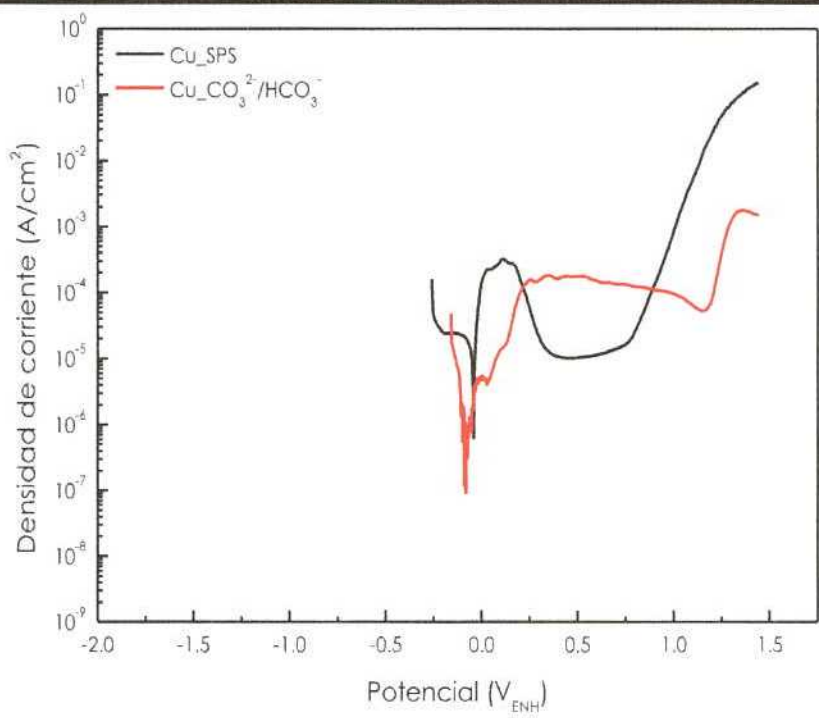
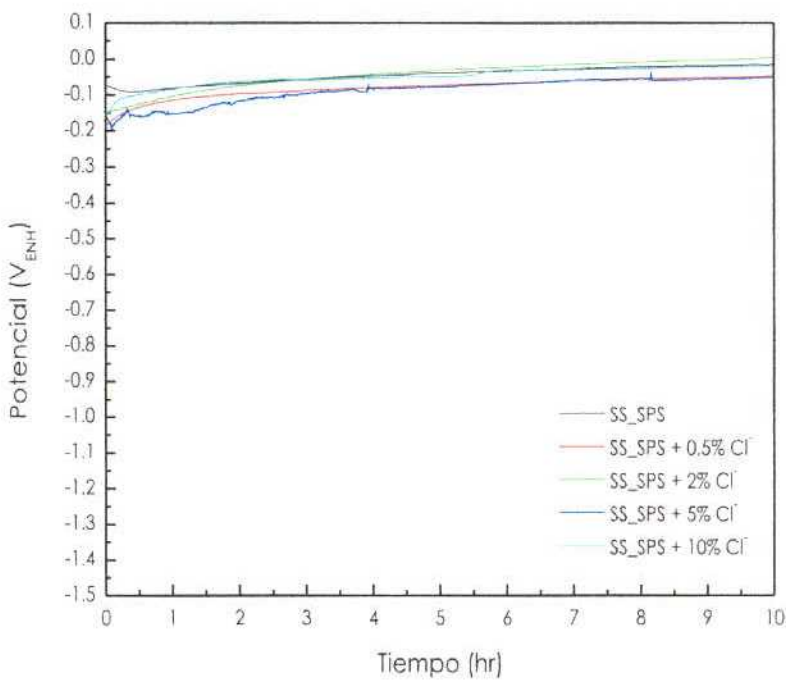
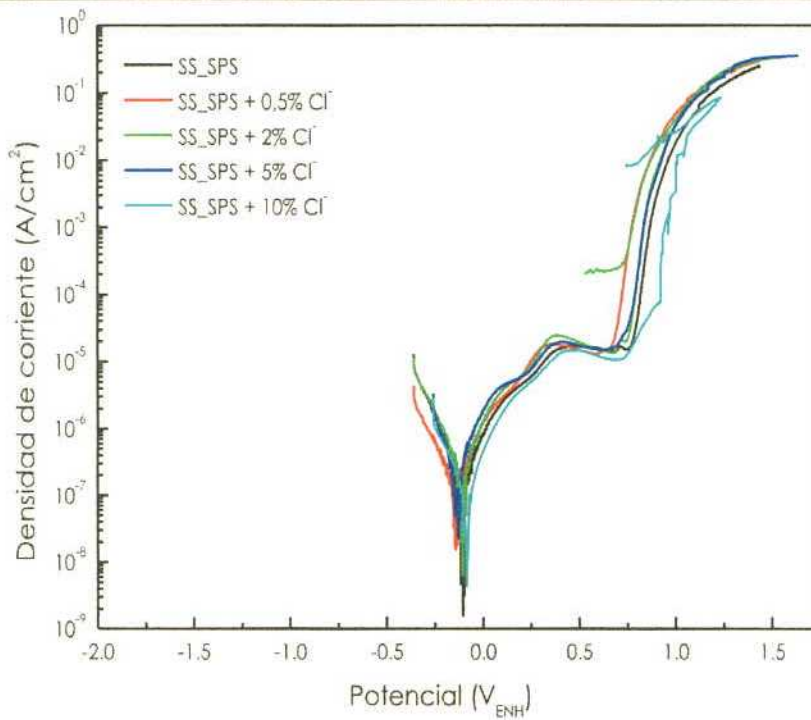


Figura 5.10. Curvas de polarización del cobre en SPS y en una solución que simula un mortero carbonatado (H_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M).

5.1.6 Acero Inoxidable AISI 304



(a)



(b)

Figura 5.11. (a) Evolución del potencial de corrosión del acero inoxidable AISI 304 en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m). **(b)** Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 304 en SPS y en SPS + Cl^- (0,5 %; 2%; 5% y 10% m/m).

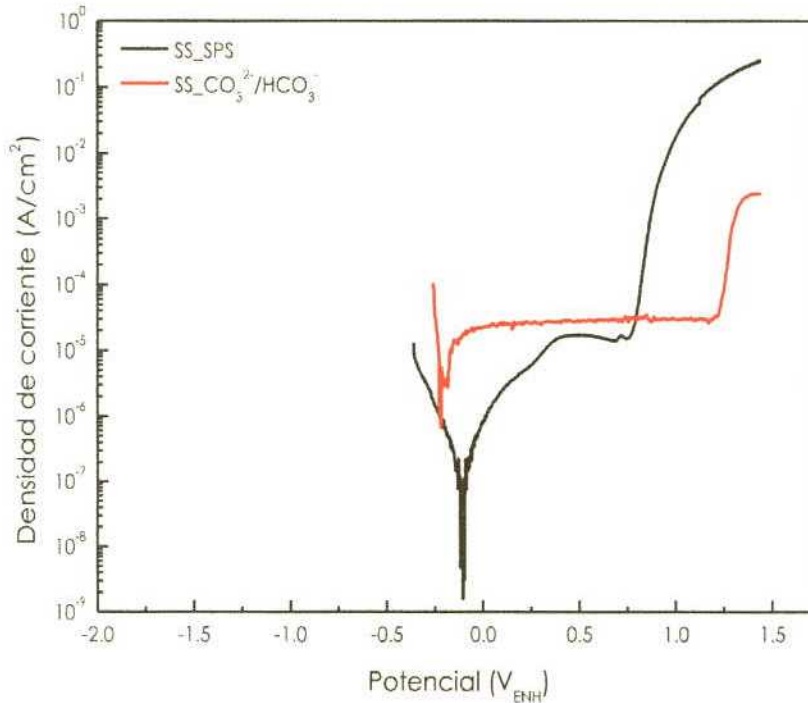


Figura 5.12. Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 304 en SPS y en una solución que simula un mortero carbonatado (H_2CO_3 0,1 M + $NaHCO_3$ 0,3M).

5.2 Ensayos en mortero

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en forma separada para cada material en las diversas condiciones ensayadas. A su vez, en esta sección en particular de ensayos en mortero, los resultados que se presentan para cada uno de los metales se subdividen en tres ítems, los que se detallan a continuación:

- Monitoreo de parámetros electroquímicos: en las figuras se representan los valores medidos a lo largo del tiempo para cada una de las barras embebidas; donde se muestran el potencial de corrosión y la resistencia de polarización evaluados en todas las barras metálicas y en todas las condiciones estudiadas.
- Ensayos gravimétricos: durante un tiempo determinado se evaluaron periódicamente los parámetros electroquímicos, mencionados en el párrafo anterior, en las barras embebidas en el mortero. Luego de transcurrido un determinado tiempo de exposición, las probetas empleadas para las mediciones electroquímicas, se rompieron para separar las barras metálicas que están embebidas en la masa cementícea. Seguidamente las barras se decaparon y se pesaron, para obtener la pérdida de peso por unidad de tiempo y área (w); donde el tiempo corresponde a la cantidad de años que la probeta estuvo bajo evaluación, y el área es el área expuesta de la barra metálica. Estos ensayos gravimétricos se realizaron en dos periodos de tiempo diferentes: se realizó un primer ensayo destructivo en donde fueron partidas la mitad de las probetas, y posteriormente un segundo ensayo en donde se partieron las probetas restantes. El primer ensayo de pérdida de peso se realizó para un período de tiempo comprendido entre 19 a 25 meses, y el segundo ensayo para un período comprendido entre 26 – 40 meses, **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1. Tiempo al que fueron realizados los ensayos gravimétricos.

Serie	Primer ensayo_ Días	Segundo ensayo_ Días
Serie 1	766 (~25 meses)	1200 (~40 meses)
Serie 2	772 (~25 meses)	1160 (~39 meses)
Serie 3	773 (~25 meses)	1110 (~37 meses)
Serie 4	771 (~25 meses)	1110 (~37 meses)
Serie 5	560 (~19 meses)	792 (~26 meses)
Serie 6	560 (~19 meses)	788 (~26 meses)

- Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (RX): se muestran las micrografías obtenidas de las superficies metálicas corroídas. Las micrografías fueron tomadas en el modo ambiental del equipo, por lo tanto en ciertos casos fue difícil llegar a imágenes claras por la cantidad de productos de corrosión formados, que en algunos casos no son conductores y dificultan la formación de una buena imagen. En los casos en que ha sido posible, los productos de corrosión formados fueron analizados por difracción de rayos X.

Para la identificación y nomenclatura de los materiales ensayados, cada una de las barras se nombra con el símbolo químico del metal base más un número, a fin de identificar el tipo de material, a qué condición de ensayo corresponde y a la vez individualizar la barra. Para el caso del acero inoxidable se nombra con las letras SS, haciendo referencia a su nombre en inglés, stainless steel.

Como se ha descrito en la parte experimental del capítulo IV, se han expuesto probetas bajo seis condiciones, donde a cada condición se le atribuye los nombres de: Serie 1, Serie 2, Serie 3, Serie 4, Serie 5 y Serie 6, **Tabla 5.2**. Cada una de estas Series se ha fabricado en fechas diferentes por lo cual el tiempo total de medición difiere para cada una de las Series.

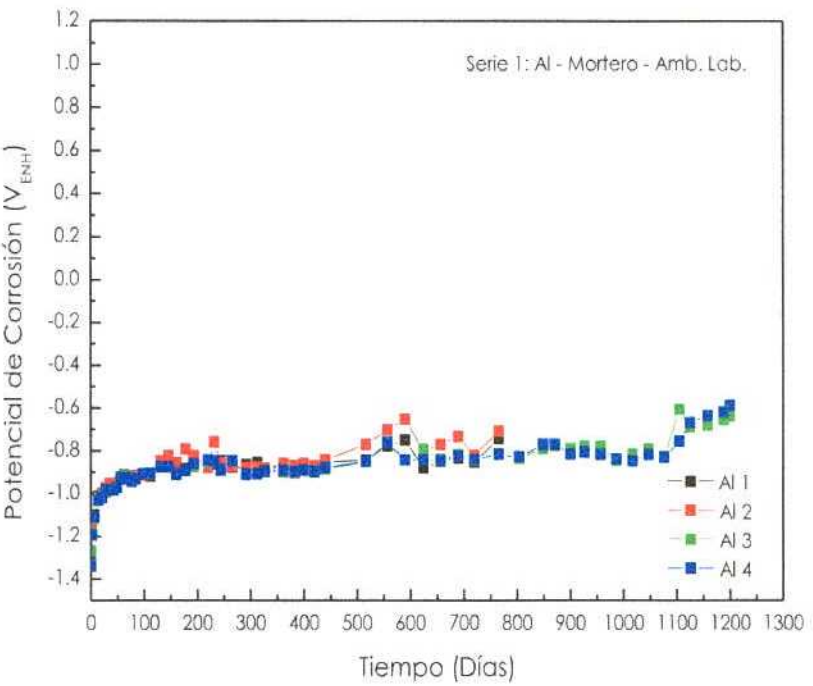
Tabla 5.2. Series de probetas fabricadas, en las diferentes condiciones de exposición y composición del mortero.

Nº Serie	Probetas	Exposición	Fecha de inicio
1	Mortero	Ambiente de Laboratorio (45% HR)	20/01/2010
2	Mortero + 1% Cl ⁻ m/m	Ambiente de Laboratorio (45% HR)	10/03/2010
3	Mortero + 0,3% Cl ⁻ m/m	Cámara de Curado (98% HR)	05/05/2010
4	Mortero	Sumergidas en Agua de mar*	12/06/2010
5	Mortero	Cámara de Curado (98% HR)	13/05/2011
6	Mortero + 1% Cl ⁻ m/m	Cámara de Curado (98 %HR)	18/05/2011

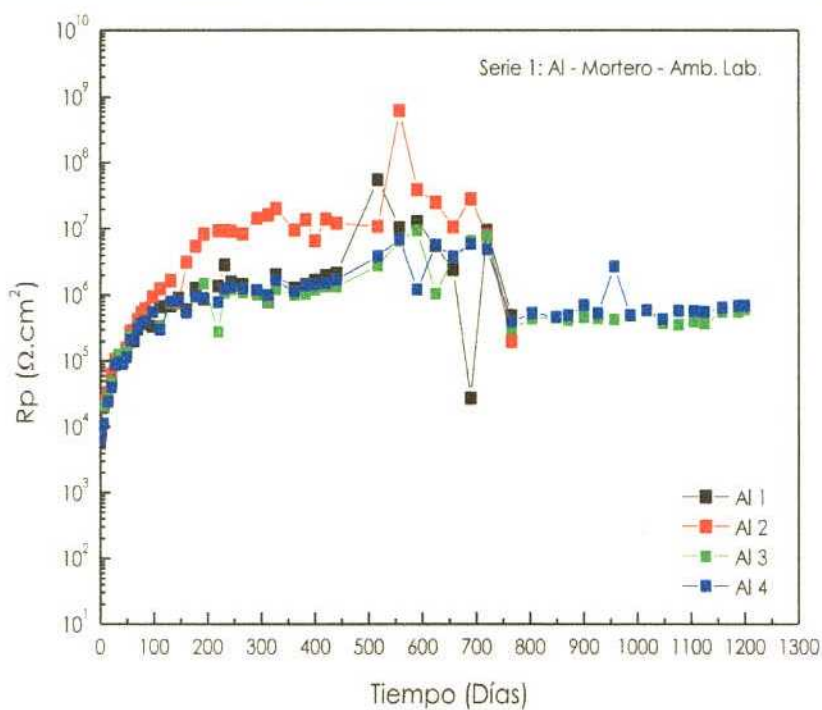
* Se aclara que si bien no corresponde formalmente al agua de mar, se llamará así a la solución de 3,5 %m/m NaCl

5.2.1 Aluminio

5.2.1.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: Potencial de Corrosión y Resistencia de polarización

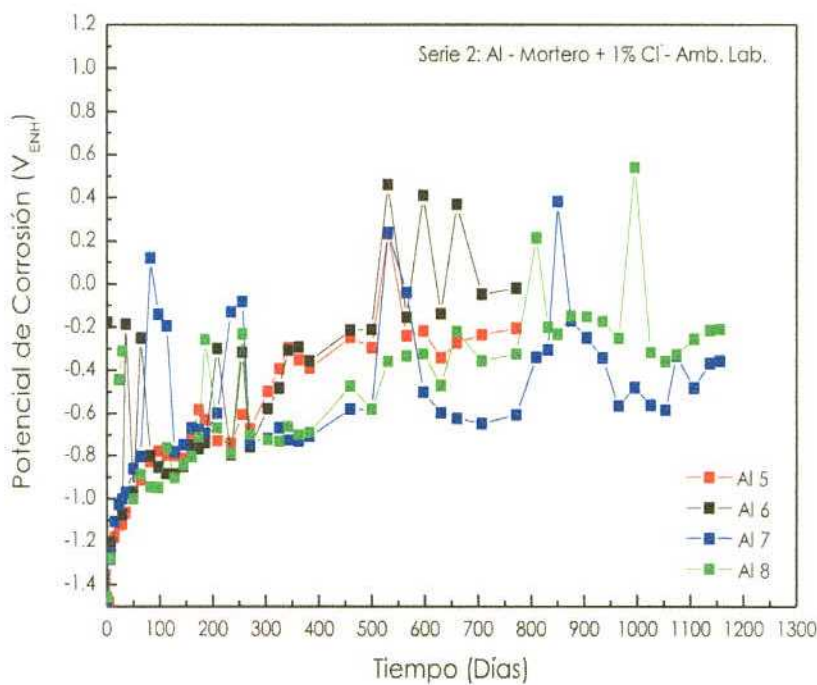


(a)

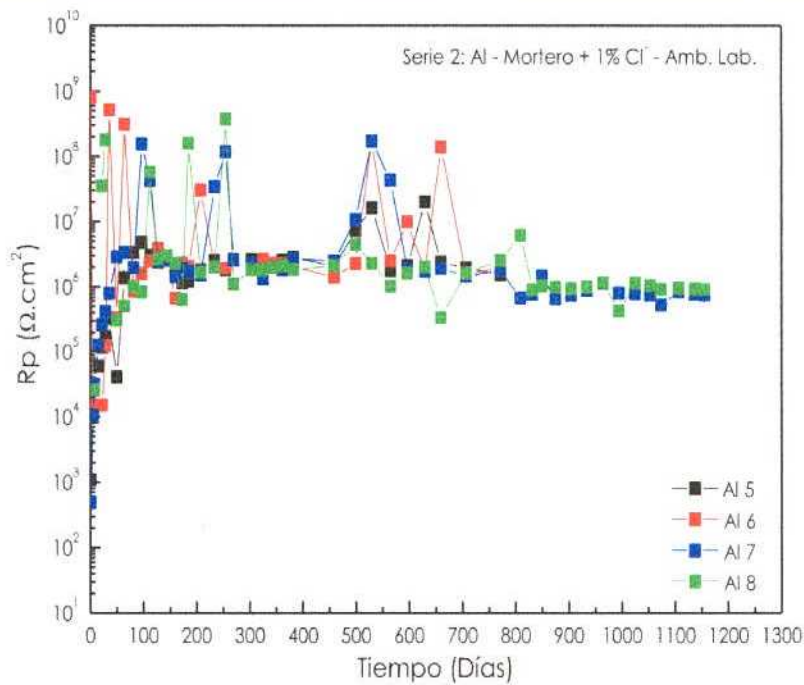


(b)

Figura 5.13. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 1. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 1.

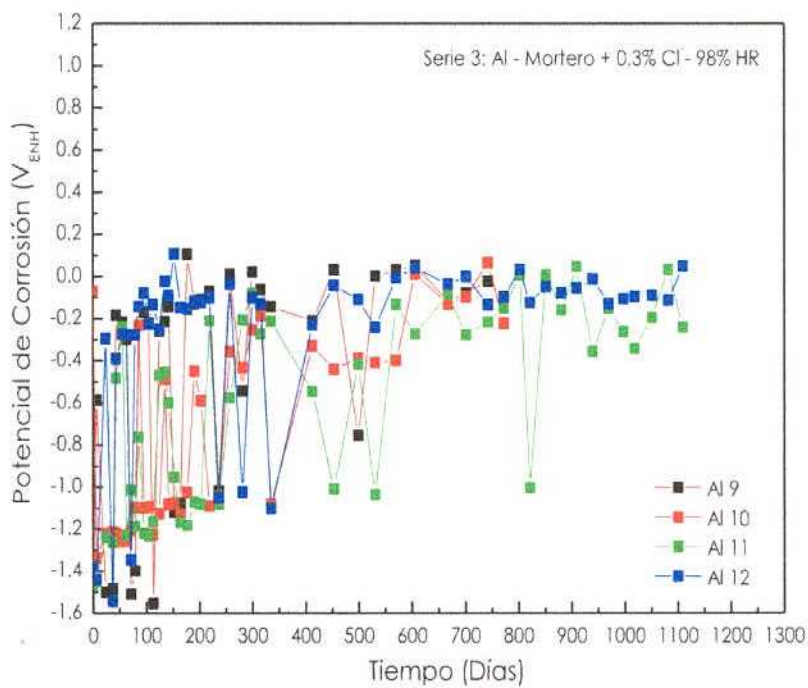


(a)

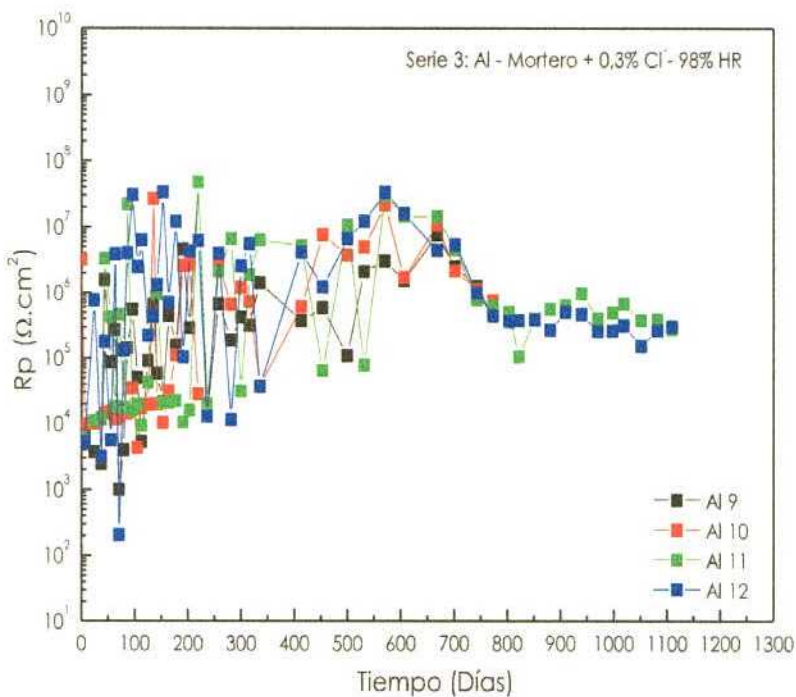


(b)

Figura 5.14. (a) Evolução do potencial de corrosão para as barras de alumínio embebidas em las probetas de la Serie 2. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 2.

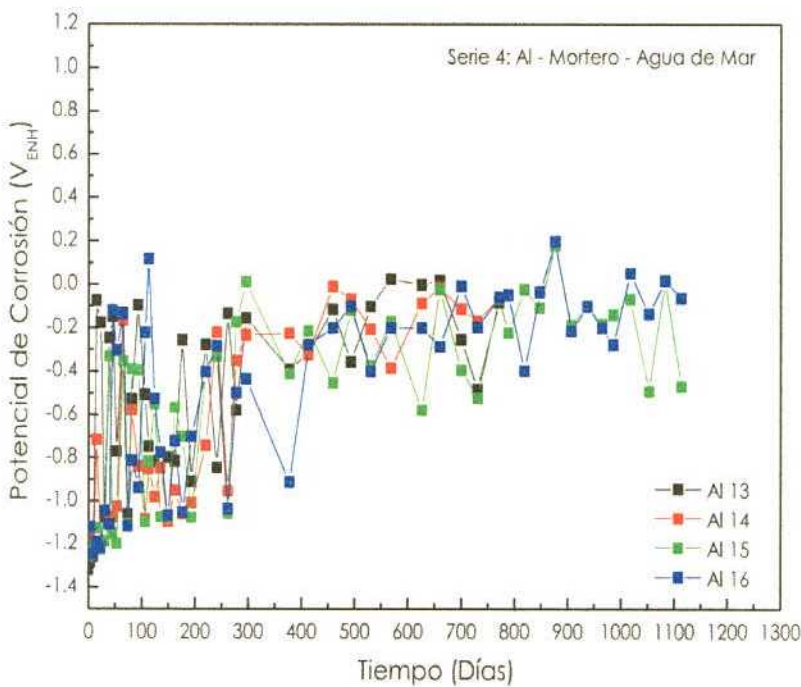


(a)

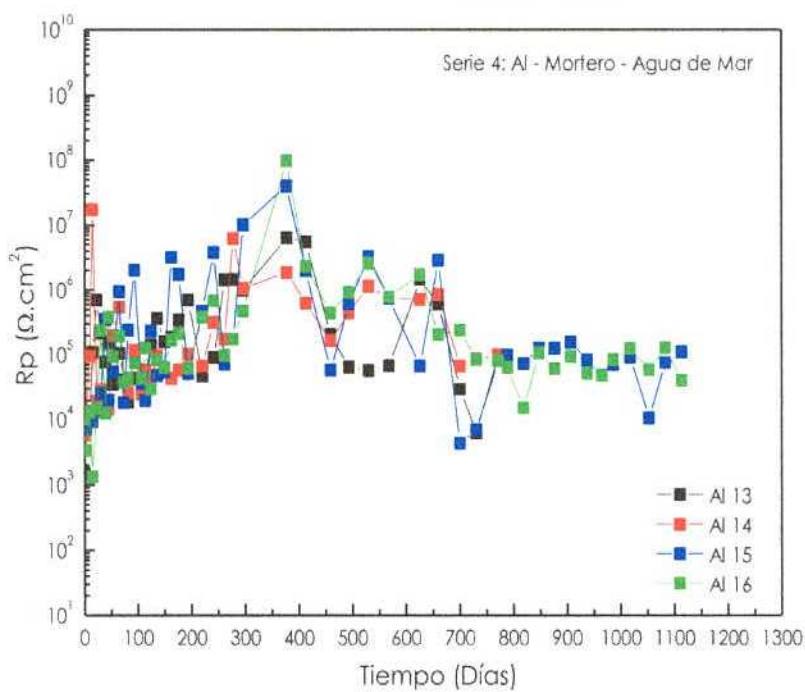


(b)

Figura 5.15. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 3. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 3.

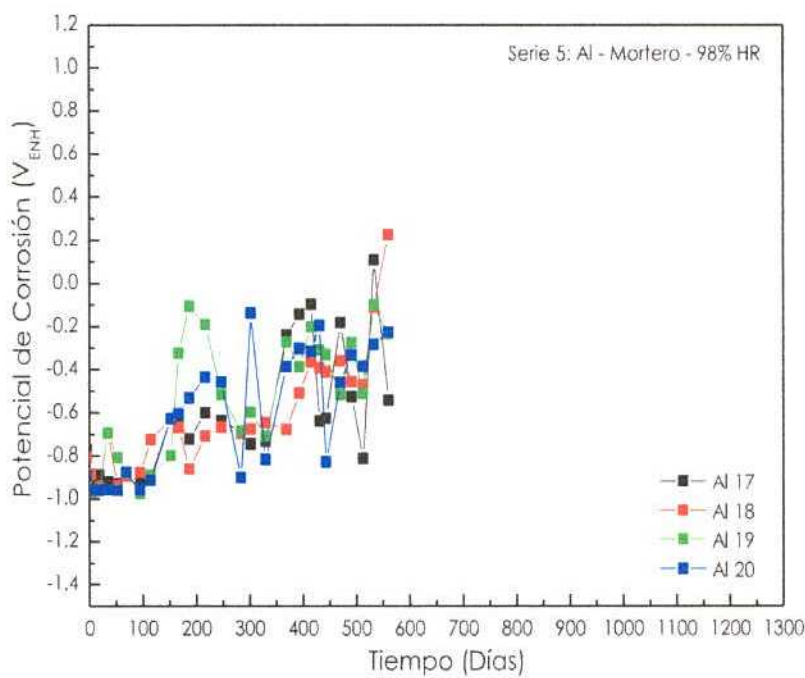


(a)

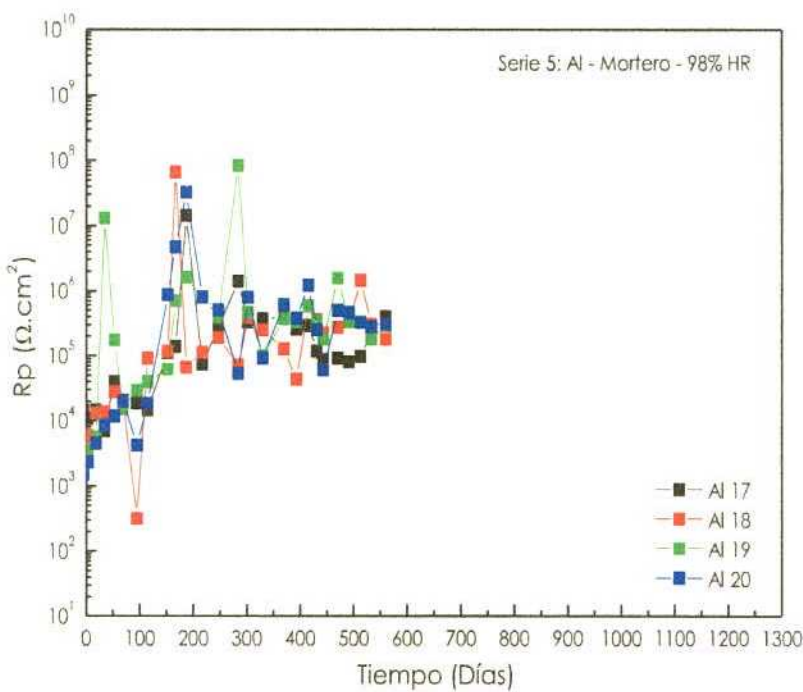


(b)

Figura 5.16. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 4. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 4.

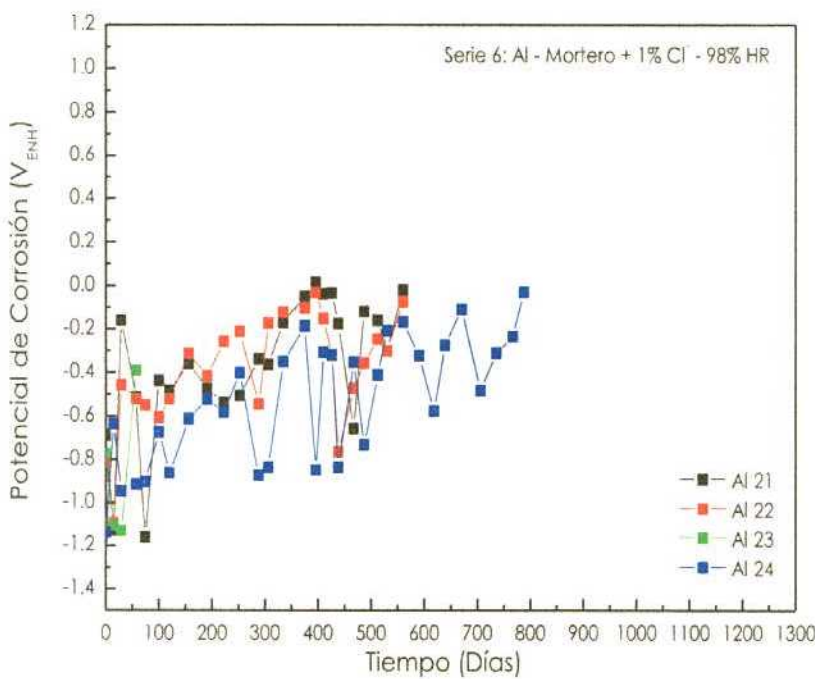


(a)

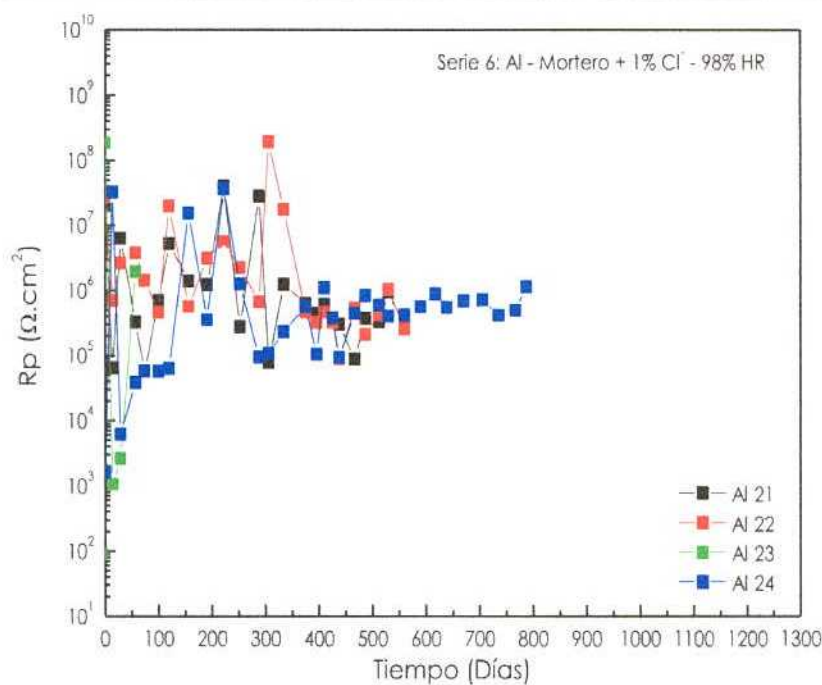


(b)

Figura 5.17. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 5. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 5.



(a)



(b)

Figura 5.18. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 6. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de aluminio embebidas en las probetas de la Serie 6.

5.2.1.2 Ensayos gravimétricos

En las **Tablas 5.3 (a) - (f)**, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados en todas las barras de aluminio, en las diferentes condiciones.

Tabla 5.3 Pérdida de peso por unidad de tiempo y área para las barras de aluminio.

Tabla 5.3 (a). Aluminio en Serie 1.

Serie 1	Ensayo realizado a los 766 días		Ensayo realizado a los 1200 días	
	Al 1	Al 2	Al 3	Al 4
w (g/cm².s)	1,0962x10 ⁻¹⁰	1,1534 x10 ⁻¹⁰	7,4689 x10 ⁻¹¹	7,3637 x10 ⁻¹¹

Tabla 5.3 (b). Aluminio en Serie 2.

Serie 2	Ensayo realizado a los 772 días		Ensayo realizado a los 1160 días	
	Al 5	Al 6	Al 7	Al 8
w (g/cm ² .s)	3,9857 x10 ⁻¹⁰	4,4301 x10 ⁻¹⁰	2,2725 x10 ⁻¹⁰	2,64081 x10 ⁻¹⁰



Figura 5.19. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de aluminio de la Serie 1 a los 1200 días de exposición.



Figura 5.20. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de aluminio de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

Tabla 5.3 (c) Aluminio en Serie 3.

Serie 3	Ensayo realizado a los 773 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Al 9	Al 10	Al 11	Al 12
w (g/cm ² .s)	8,0118 x10 ⁻¹⁰	2,9583 x10 ⁻¹⁰	2,1746 x10 ⁻¹⁰	4,5443 x10 ⁻¹⁰

Tabla 5.3 (d) Aluminio en Serie 4.

Serie 4	Ensayo realizado a los 771 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Al 13	Al 14	Al 15	Al 16
w (g/cm ² .s)	1,6212 x10 ⁻¹⁰	1,5058 x10 ⁻¹⁰	1,1989 x10 ⁻¹⁰	1,2379 x10 ⁻¹⁰



Figura 5.21. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de aluminio de la Serie 3, a los 1110 días de exposición.



Figura 5.22. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de aluminio de la Serie 4, a los 1110 días de exposición.

Tabla 5.3 (e) Aluminio en Serie 5.

Serie 5	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 560 días	
	Al 17	Al 18	Al 19	Al 20
w (g/cm ² .s)	2,3180 x10 ⁻¹⁰	2,6750 x10 ⁻¹⁰	3,0588 x10 ⁻¹⁰	3,6109 x10 ⁻¹⁰

Tabla 5.3 (f) Aluminio en Serie 6.

Serie 6	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 788 días	
	Al 21	Al 22	Al 23	Al 24
w (g/cm ² .s)	1,7771 x10 ⁻⁹	1,5929 x10 ⁻⁹	-	7,3254 x10 ⁻¹⁰



Figura 5.23. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de aluminio de la Serie 5, a los 560 días de exposición.

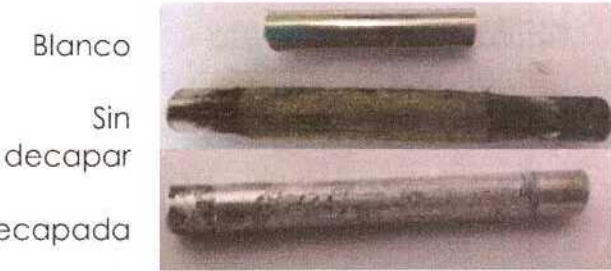


Figura 5.24 Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de aluminio de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

No se presenta el dato de pérdida de peso correspondiente a la barra Al 23, ya que dicha barra se desprendió del mortero a los 61 días de empezar el ensayo. Esto fue debido a que los productos de corrosión formados produjeron fisuras en el mortero que dejaron a la barra de aluminio separada de la probeta, como se observa en la **Figura 5.25**. En la **Figura 5.26** se observa los productos de corrosión separados de la barra de aluminio A24, de la Serie 6 a los 788 días de exposición.



(a)



(b)

Figura 5.25 (a) Probeta de la Serie 6 fisurada a los 61 días de su fabricación por los productos de corrosión de las barras de aluminio contenidas en el mortero. **(b)** Barra de aluminio separada del mortero fisurado, A23.

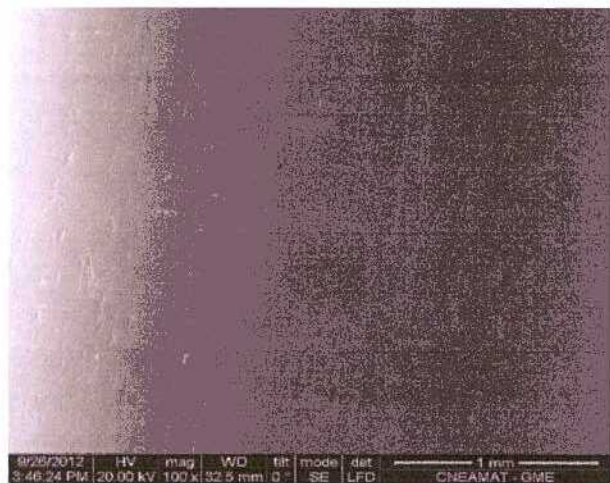


Figura 5.26. Productos de corrosión separados de la barra de aluminio, A24, Serie 6, 788 días.

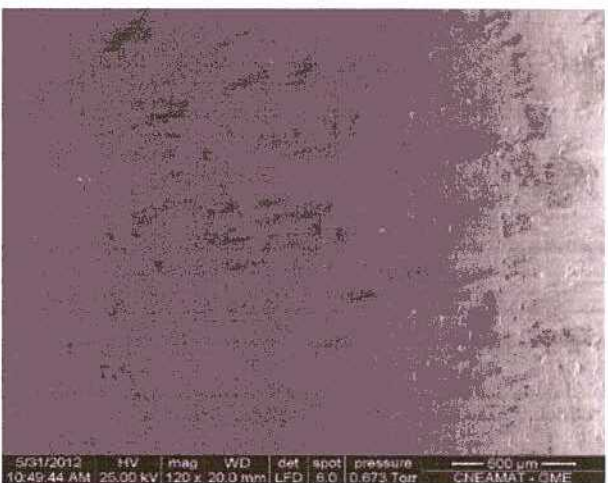
5.2.1.3 Caracterización por microscopia electrónica y difracción de rayos X

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

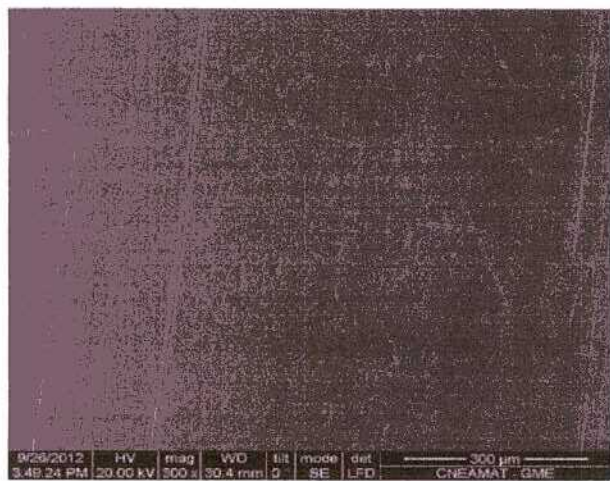
➤ Aluminio – Blancos



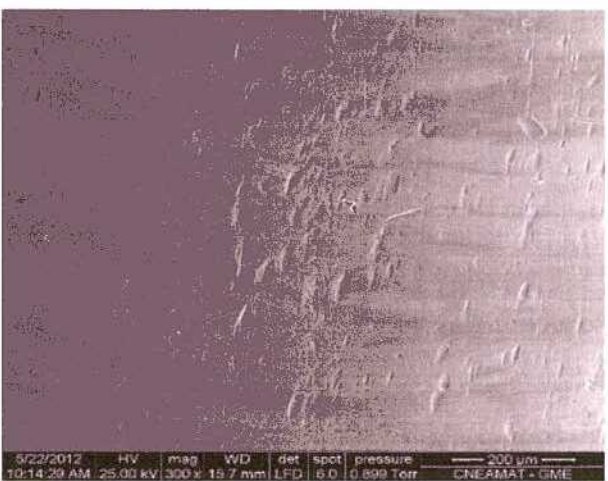
(a) Blanco de aluminio sin decapar.



(b) Blanco de aluminio decapado.



(c) Blanco de aluminio sin decapar.



(d) Blanco de aluminio decapado.

Figura 5.27. Micrografías de la superficie de barras de aluminio sin haber estado expuestas al medio corrosivo (blancos): **(a) y (c)** barra sin decapar; **(b) y (d)** barra decapada.

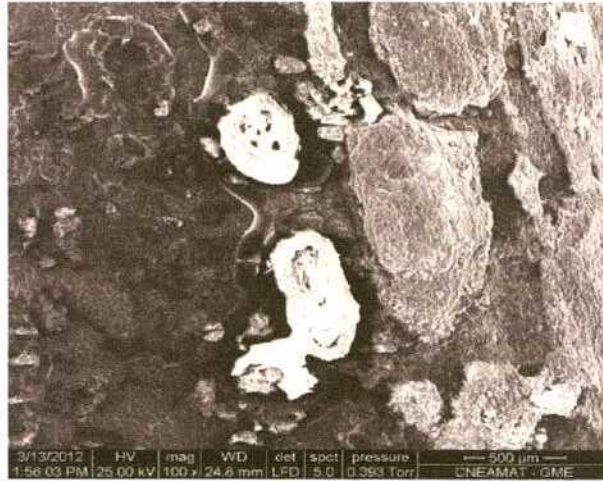
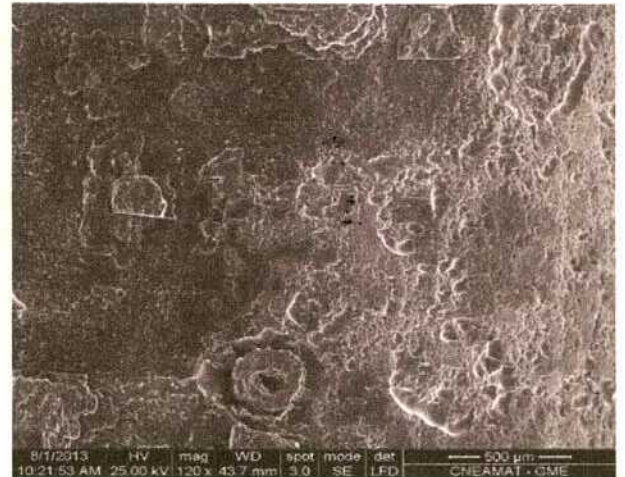
➤ Serie 1. (Barras en mortero)**Aluminio a los 766 días de exposición, Serie 1**

Figura 5.28. Micrografía de la superficie de la barra de aluminio decapada, después de estar embebida en mortero durante 766 días, Serie 1.

Aluminio a los 1200 días de exposición, Serie 1.

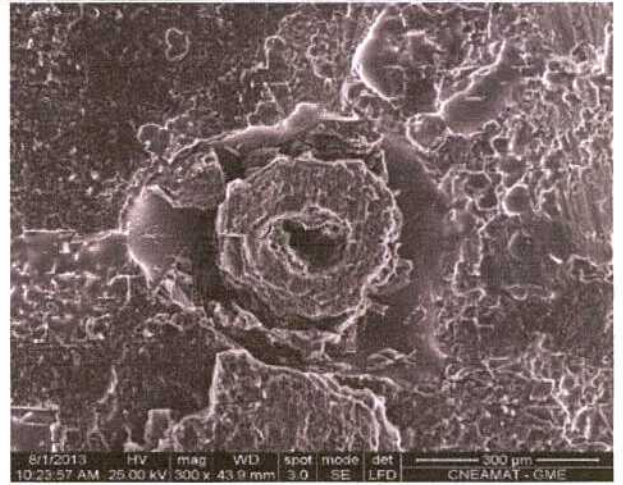
(a) Barra de aluminio sin decapar.



(b) Barra de aluminio decapada.



(c) Barra de aluminio sin decapar.



(d) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.29. Micrografías de las barras de aluminio, después de 1200 días de estar embebidas en mortero, Serie 1: **(a) y (c)** corresponden a la barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; **(b) y (d)** corresponden a la barra decapada donde se visualiza la superficie corroída.

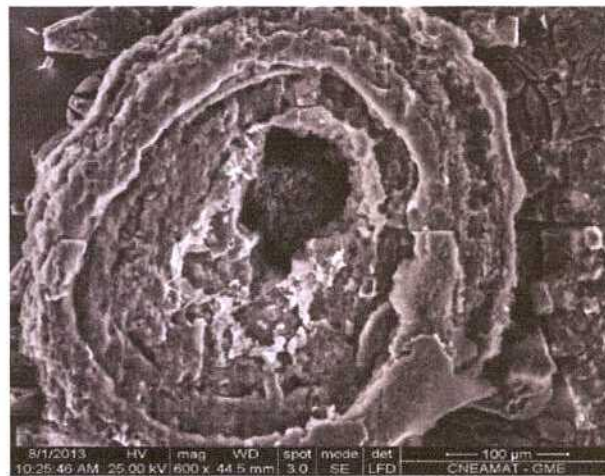


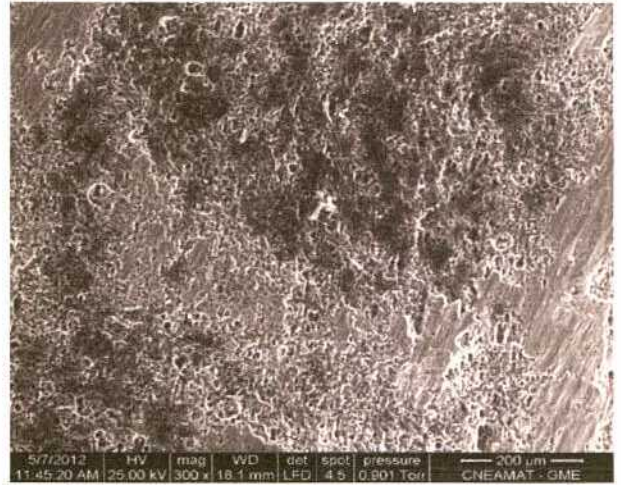
Figura 5.30. Micrografía donde se observa corrosión localizada (picado) en la barra de aluminio decapada, luego de 1200 días de exposición, Serie 1.

➤ Serie 2. (Barras embebidas en mortero con 1% Cl^-)

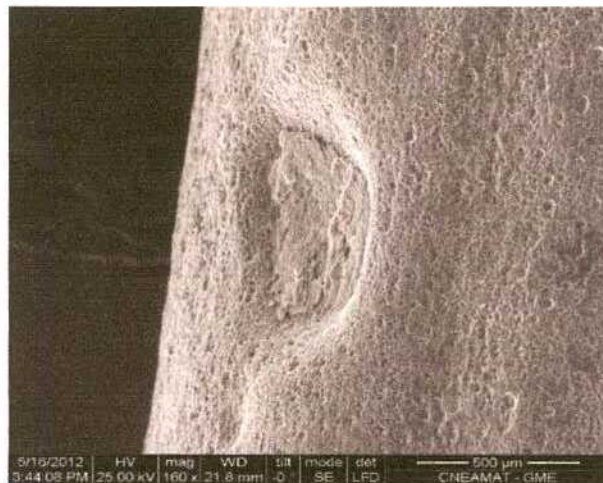
Aluminio a los 772 días de exposición, Serie 2



(a) Barra de aluminio decapada.



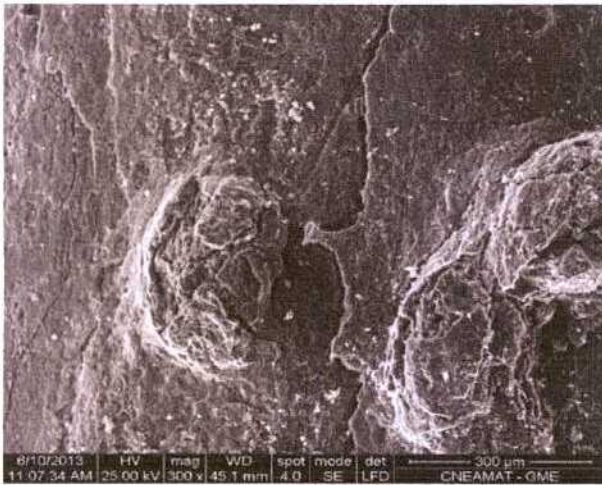
(b) Barra de aluminio decapada.



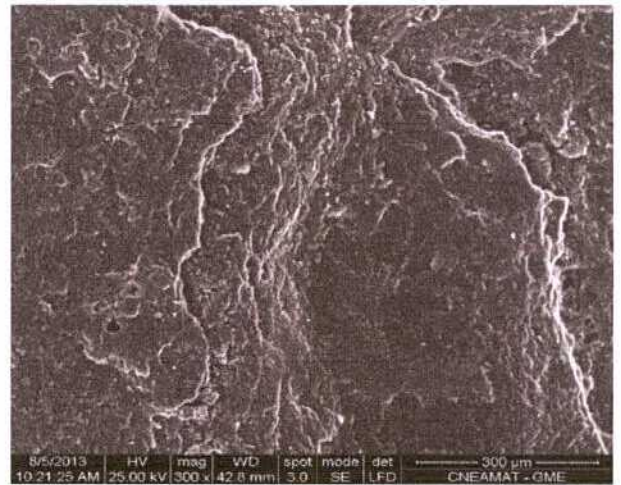
(c) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.31. Micrografías de la superficie de la barra de aluminio decapada, después de 772 días de estar embebida en mortero con 1% Cl^- , Serie 2. En (a), (b) y (c) se observa la superficie corroída.

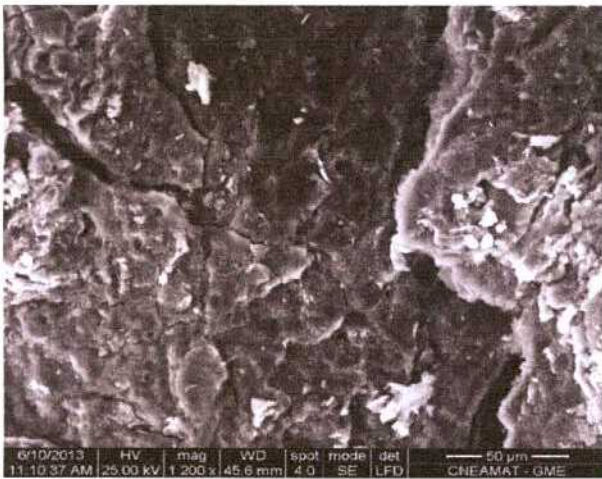
Aluminio a los 1160 días de exposición, Serie 2



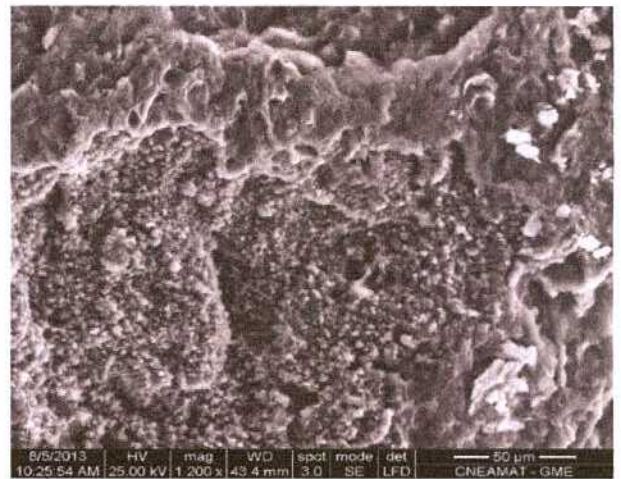
(a) Barra de aluminio sin decapar.



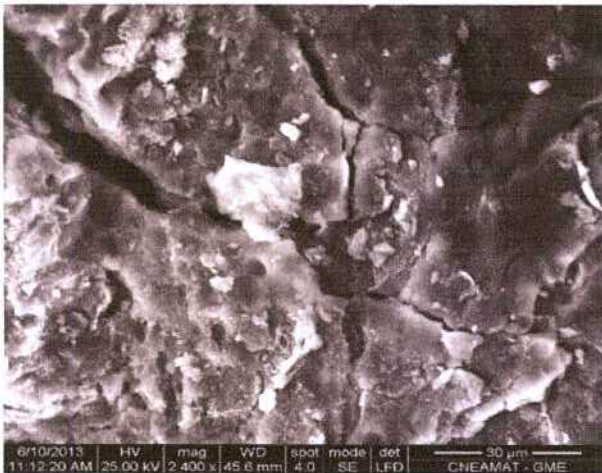
(b) Barra de aluminio decapada.



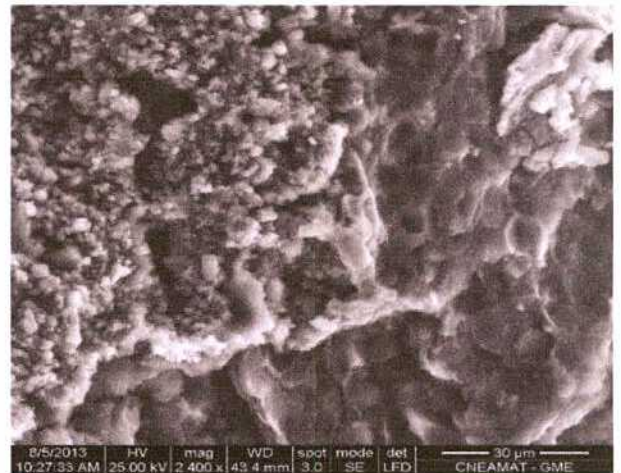
(c) Barra de aluminio sin decapar.



(d) Barra de aluminio decapada.



(e) Barra de aluminio sin decapar.



(f) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.32. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero con 1%Cl⁻ durante 1160 días, Serie 2: (a), (c) y (e) corresponden a la barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; (b), (d) y (f) corresponden a la superficie corroída de la barra decapada.

➤ Serie 3. (Barras embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98 %HR)

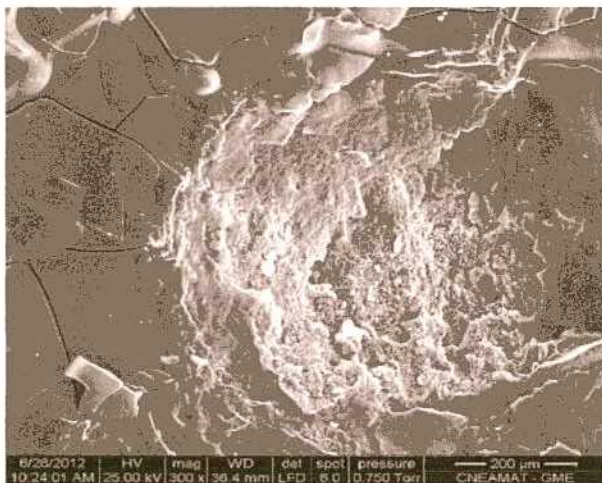
Aluminio a los 773 días de exposición, Serie 3



(a) Barra de aluminio sin decapar.



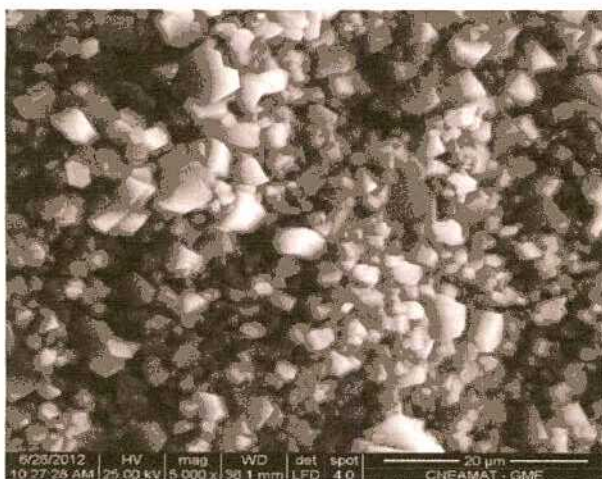
(b) Barra de aluminio decapada.



(c) Barra de aluminio sin decapar.



(d) Barra de aluminio decapada.



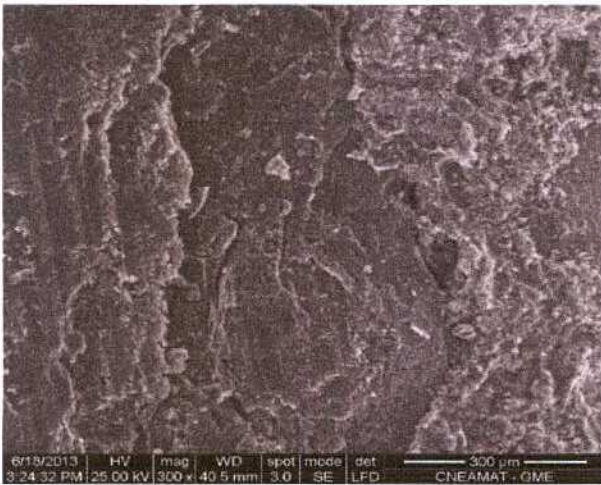
(e) Barra de aluminio sin decapar.



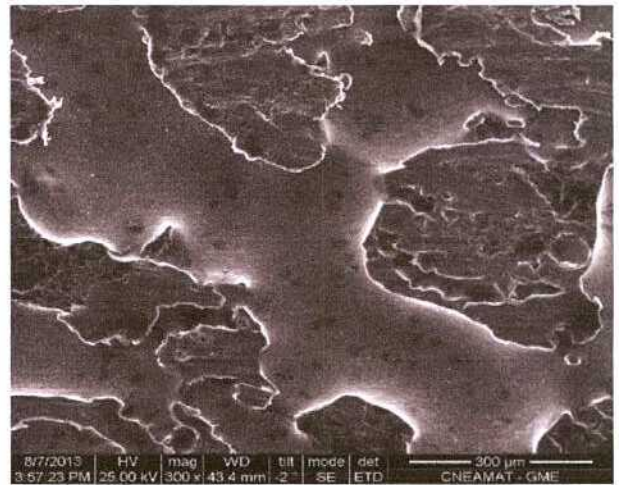
(f) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.33. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, durante 773 días, Serie 3: (a), (c) y (e) corresponden a la barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; (b), (d) y (f) corresponden a la superficie corroída de la barra decapada.

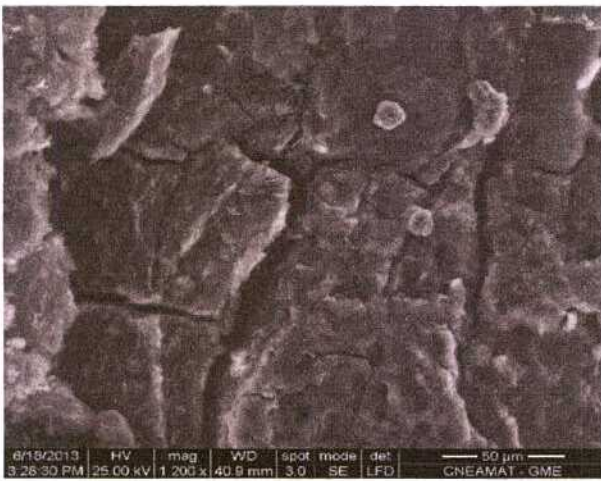
Aluminio a los 1110 días de exposición, Serie 3



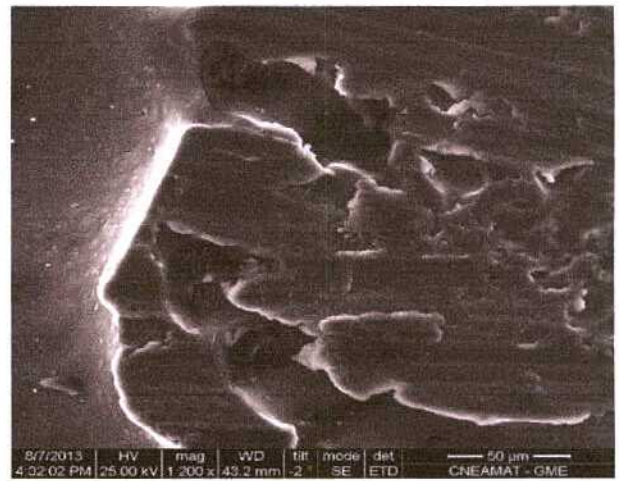
(a) Barra de aluminio sin decapar.



(b) Barra de aluminio decapada.



(c) Barra de aluminio sin decapar.

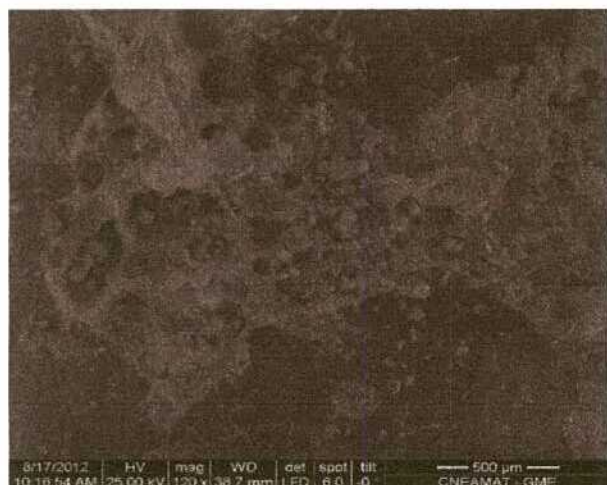


(d) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.34. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR durante 1110 días, Serie 3: **(a) y (c)** corresponden a la barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; **(b) y (d)** corresponden a la superficie corroída de la barra decapada.

➤ Serie 4. (Barras embebidas en mortero sumergido en agua de mar)

Aluminio a los 771 días de exposición, Serie 4



(a) Barra de aluminio sin decapar.



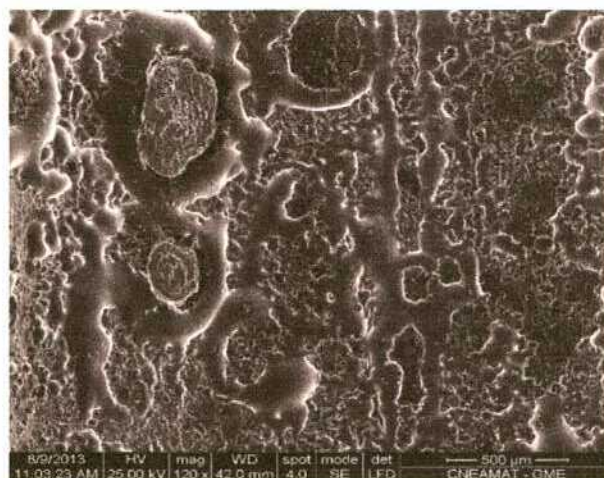
(b) Barra de aluminio sin decapar.

Figura 5.35. Micrografías de la barra de aluminio después de estar embebida en mortero sumergido en agua de mar durante 771 días, Serie 4. En (a) y (b) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica.

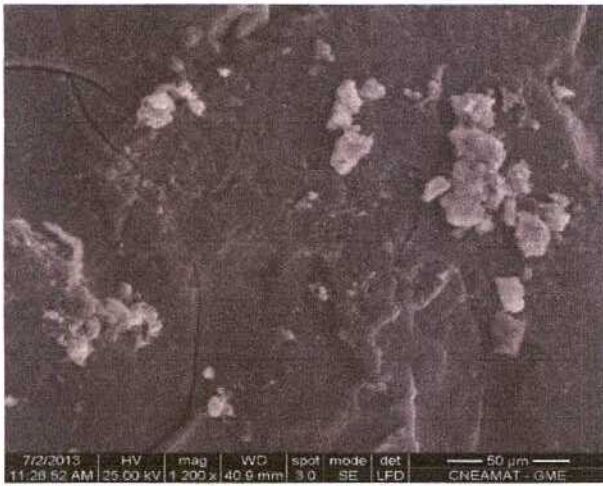
Aluminio a los 1110 días de exposición, Serie 4



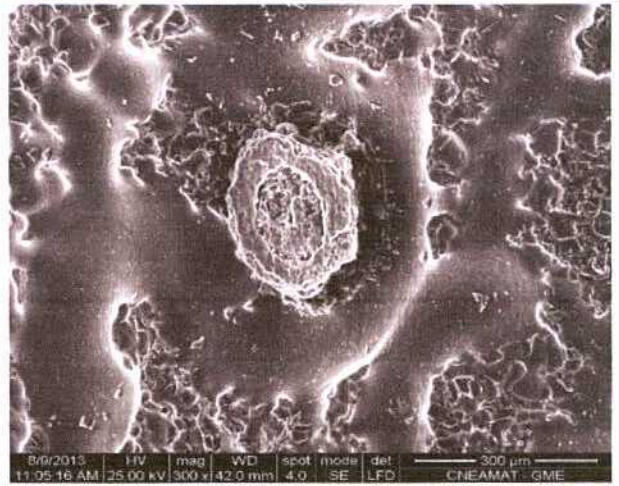
(a) Barra de aluminio sin decapar.



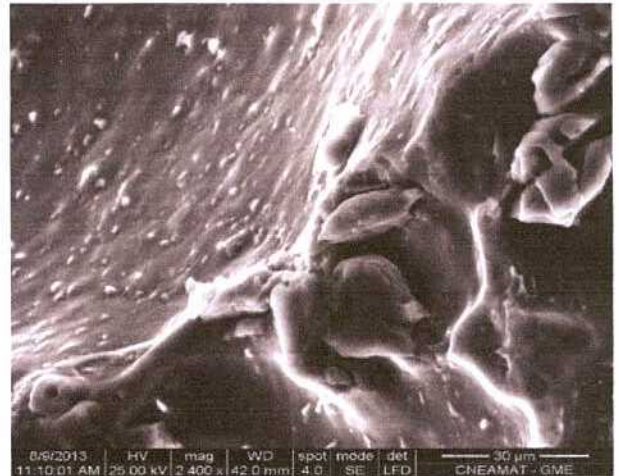
(b) Barra de aluminio decapada.



(c) Barra de aluminio sin decapar.



(d) Barra de aluminio decapada.



(e) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.36. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero sumergido en agua de mar durante 1110 días, Serie 4: en (a) y (b) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (e) se observa la superficie corroída.

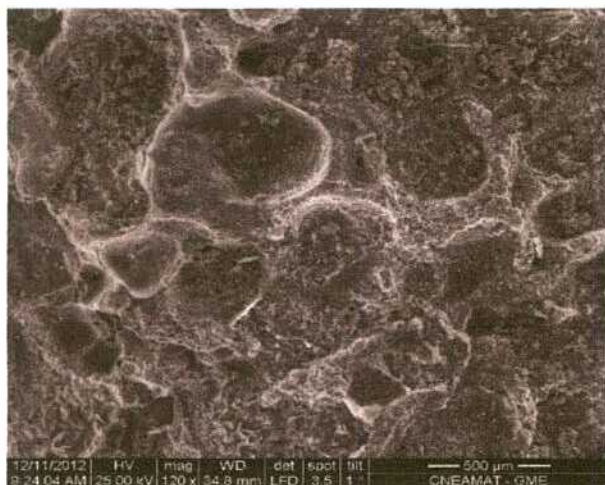
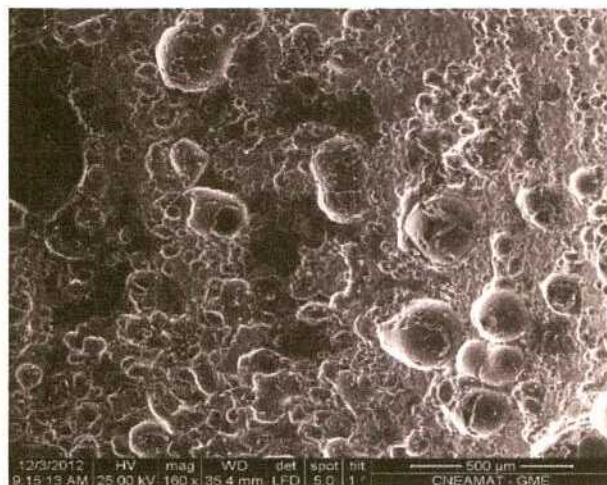
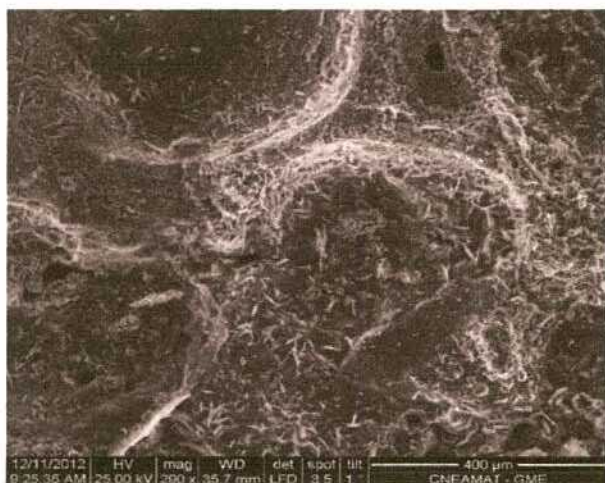
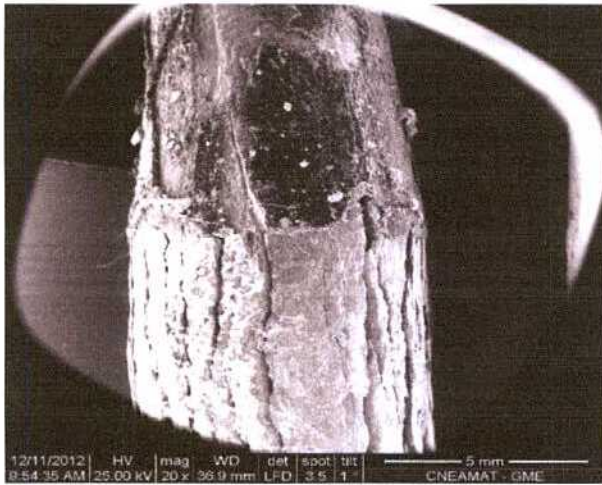
➤ Serie 5. (Barras embebidas en mortero y 98% HR)**Aluminio a los 560 días de exposición, Serie 5****(a)** Barra de aluminio sin decapar.**(b)** Barra de aluminio decapada.**(c)** Barra de aluminio sin decapar.**(d)** Barra de aluminio decapada.**(e)** Barra de aluminio sin decapar.**(f)** Barra de aluminio decapada.

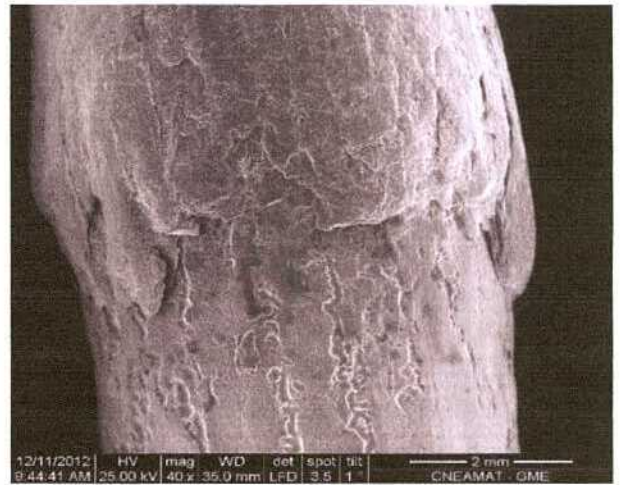
Figura 5.37. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero y 98% HR, Serie 5: en **(a)**, **(c)** y **(e)** se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en **(b)**, **(d)** y **(f)**, se observa la superficie corroída.

➤ Serie 6. (Barras embebidas en mortero con 1%Cl⁻ y 98% HR)

Aluminio a los 560 días de exposición, Serie 6



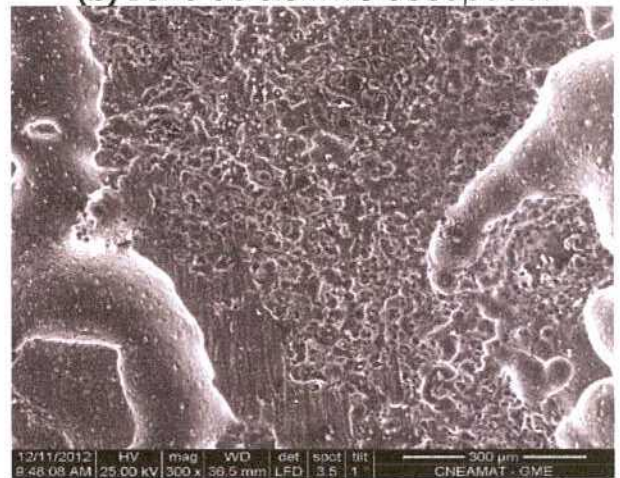
(a) Barra de aluminio sin decapar.



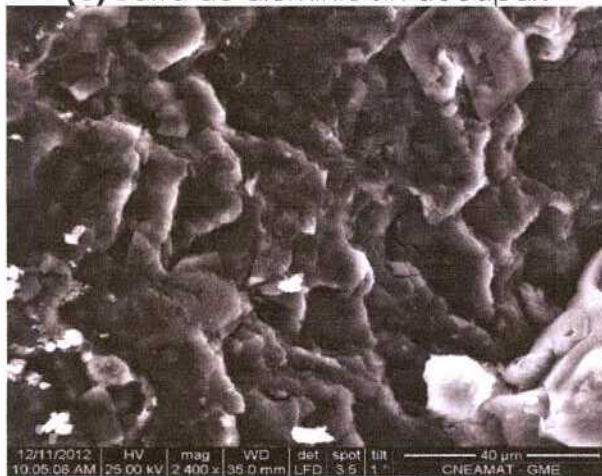
(b) Barra de aluminio decapada.



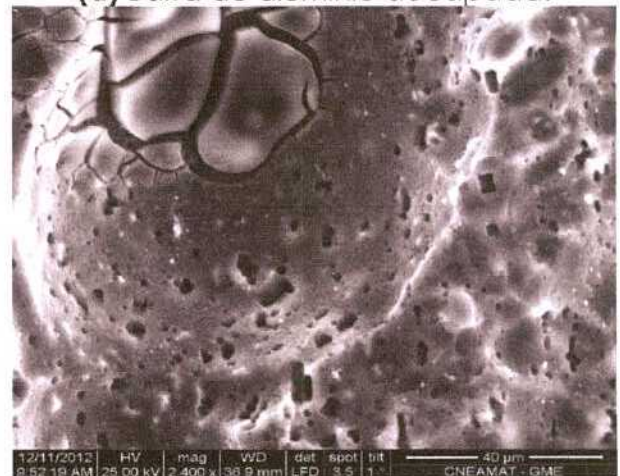
(c) Barra de aluminio sin decapar.



(d) Barra de aluminio decapada.



(e) Barra de aluminio sin decapar.



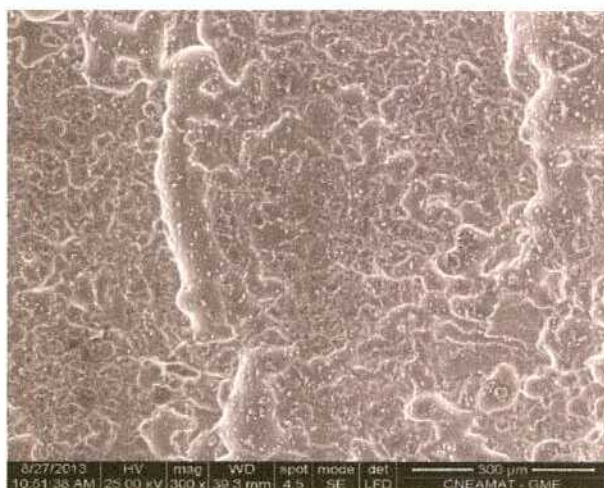
(f) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.38. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero con 1% Cl⁻ y 98% HR, durante 560 días, Serie 6: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

Aluminio a los 788 días de exposición, Serie 6



(a) Barra de aluminio sin decapar.



(b) Barra de aluminio decapada.



(a) Barra de aluminio sin decapar.



(b) Barra de aluminio decapada.

Figura 5.39. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- y 98% HR, durante 788 días, Serie 6: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f), se observa la superficie corroída.

Difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de identificación de los productos de corrosión que pudieron ser extraídos de las barras de aluminio en las diferentes condiciones.

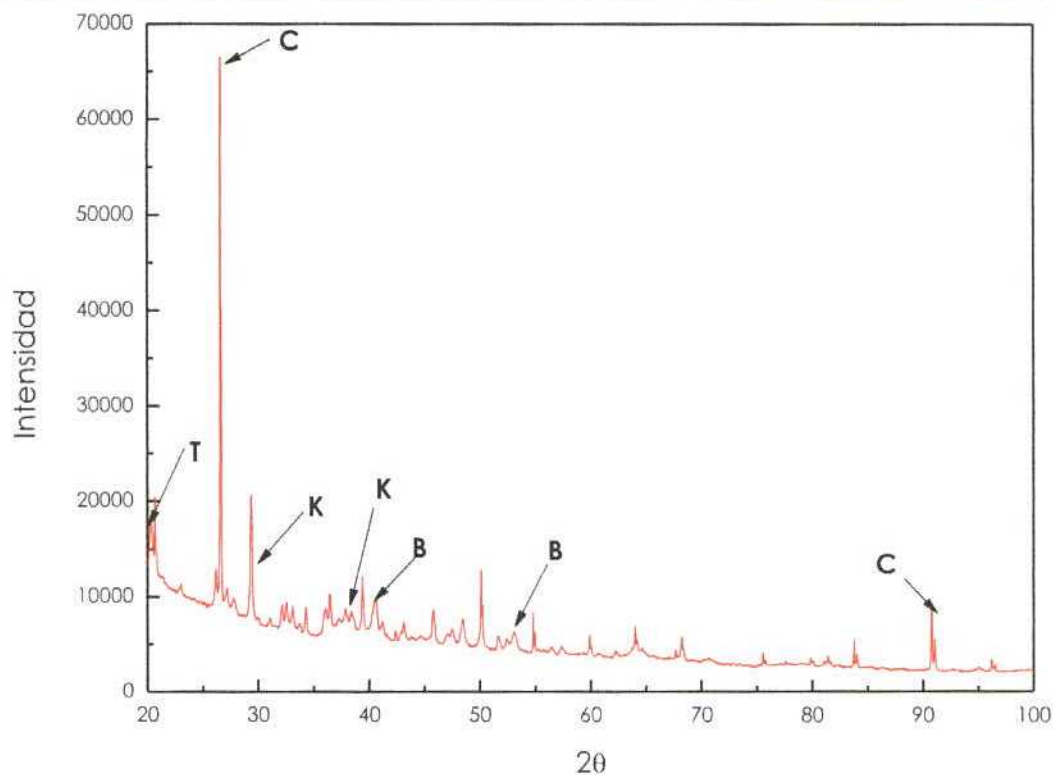


Figura 5.40. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 1 (mortero en condiciones de laboratorio) a los 766 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **T**= tridimita, **C**= cuarzo, **K**= kyanita y **B**= bayerita.

Tabla 5.4. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 1 a los 766 días de exposición.

	(A2) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio	Bayerita	Al(OH) ₃
	Kyanita*	Al ₂ SiO ₅
Productos pertenecientes al mortero	Cuarzo	SiO ₂
	Tridimita	SiO ₂

* La Kyanita es una fase que contiene aluminio que puede provenir del metal como también del mortero.

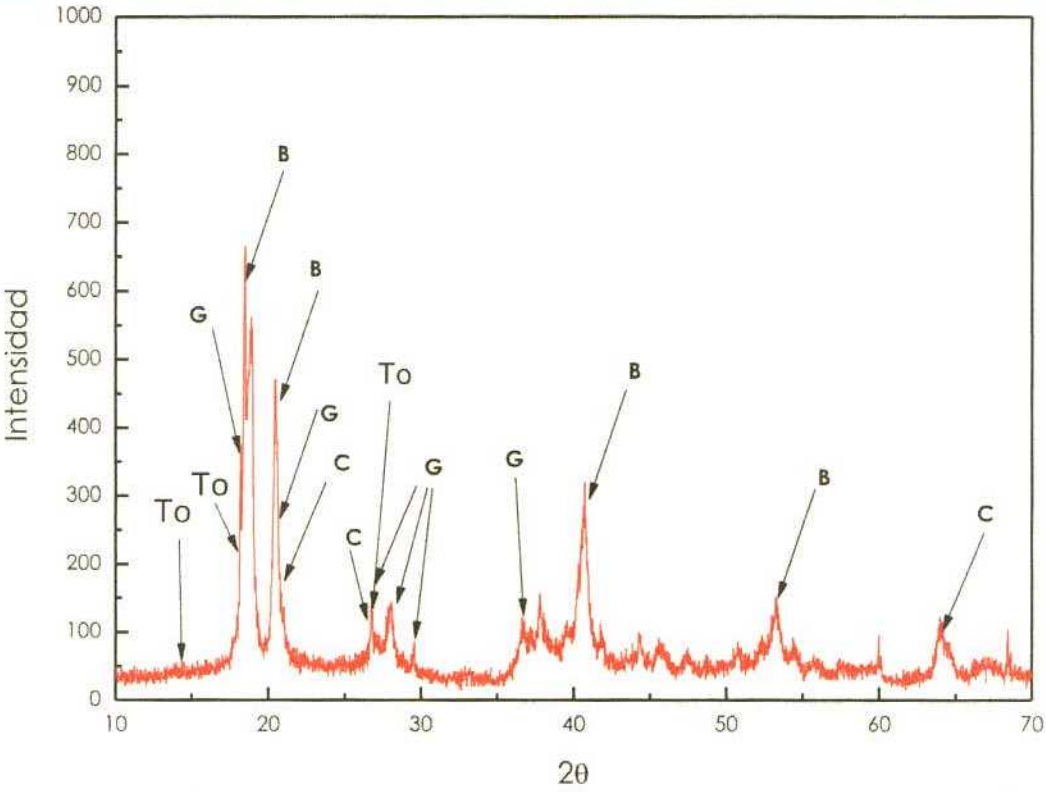


Figura 5.41. Difractograma de los productos de corrosión que fuerondesprendidos de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 2 (mortero con 1% Cl⁻ en condiciones de laboratorio) a los 8 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **G**= gibbsita, **C**= cuarzo, **B**= bayerita, **To**= torbemorita.

Tabla 5.5 (a). Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 2 a los 8 días.

	(Al7) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio	Bayerita	Al(OH) ₃
	Gibbsita	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O
Productos pertenecientes al mortero	Cuarzo	SiO ₂
	Torbemorita	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂

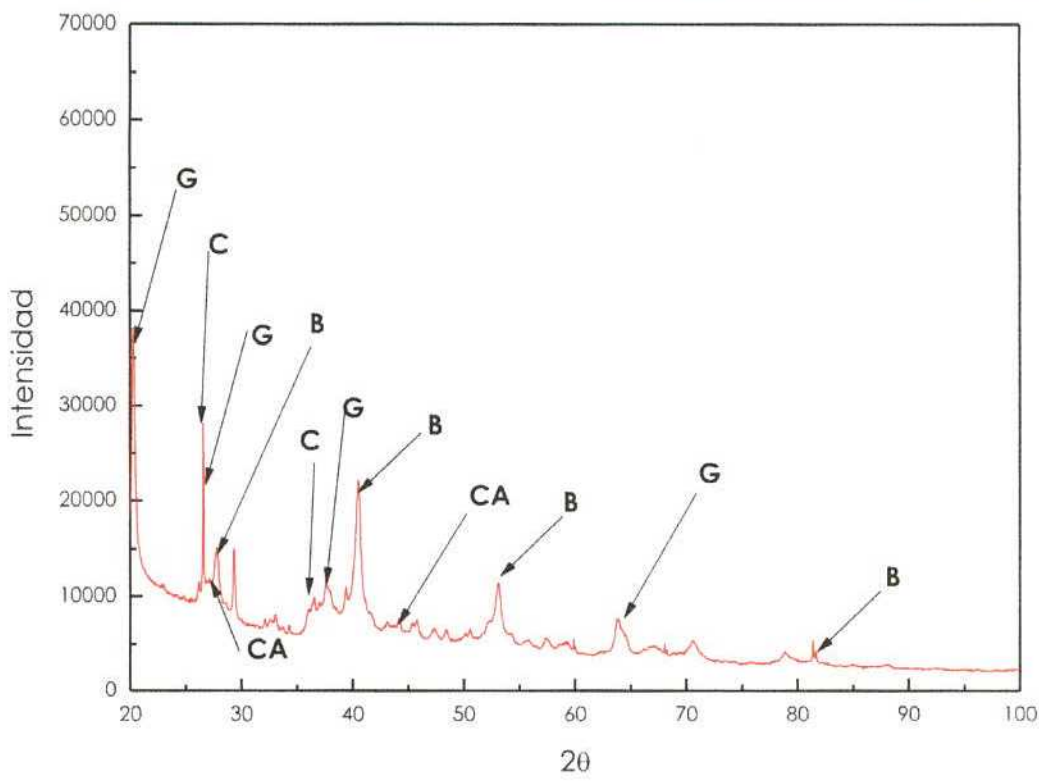


Figura 5.42. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 2 (mortero con 1% Cl⁻ en condiciones de laboratorio) a los 772 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **G**= gibbsita, **C**= cuarzo, **B**= bayerita, **CA**= cloruro de aluminio hexahidratado.

Tabla 5.5 (b). Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 2 a los 772 días de exposición.

	(Al6) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio	Gibbsita	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O
	Cloruro de aluminio hexahidratado	AlCl ₃ (H ₂ O) ₆
	Bayerita	Al (OH) ₃
Productos pertenecientes al mortero	Cuarzo	SiO ₂

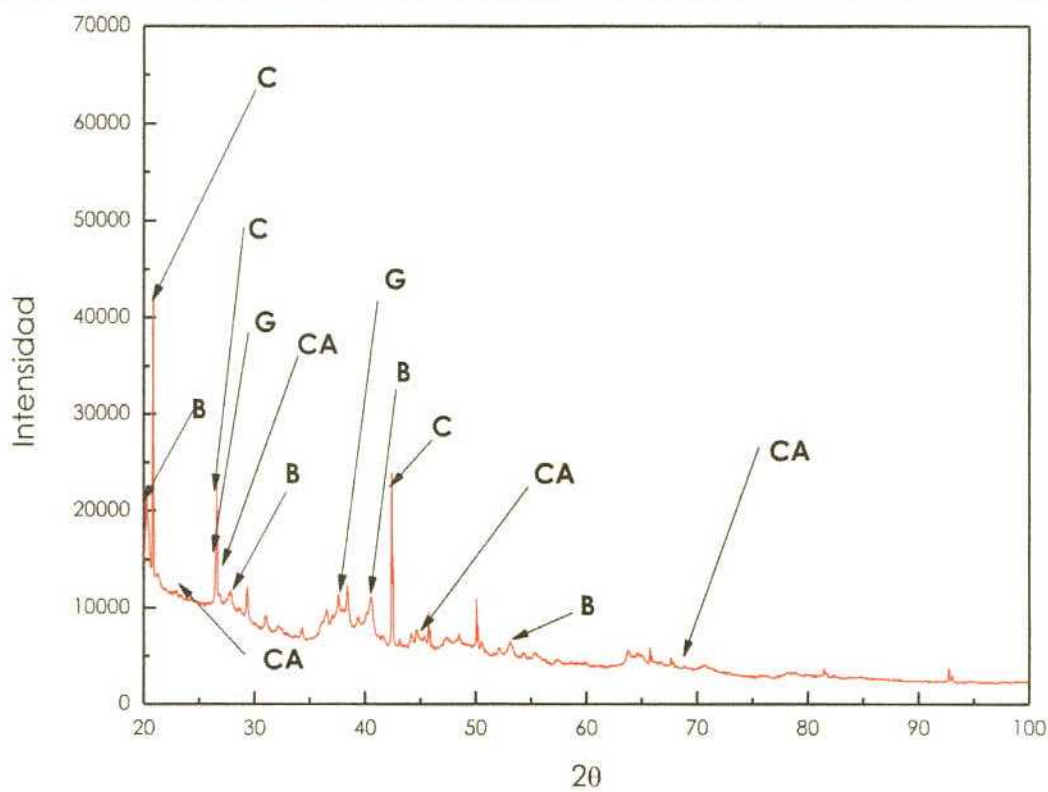


Figura 5.43. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 3 (mortero con 0,3 % Cl^- y 98% HR) a los 773 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **C**= cuarzo, **CA**= cloruro de aluminio hexahidratado, **B**= bayerita, **G**= gibbsita.

Tabla 5.6. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 3 a los 773 días de exposición.

	(Al10) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio.	Gibbsita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Cloruro de aluminio hexahidratado	$\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$
Productos pertenecientes al mortero.	Cuarzo	SiO_2

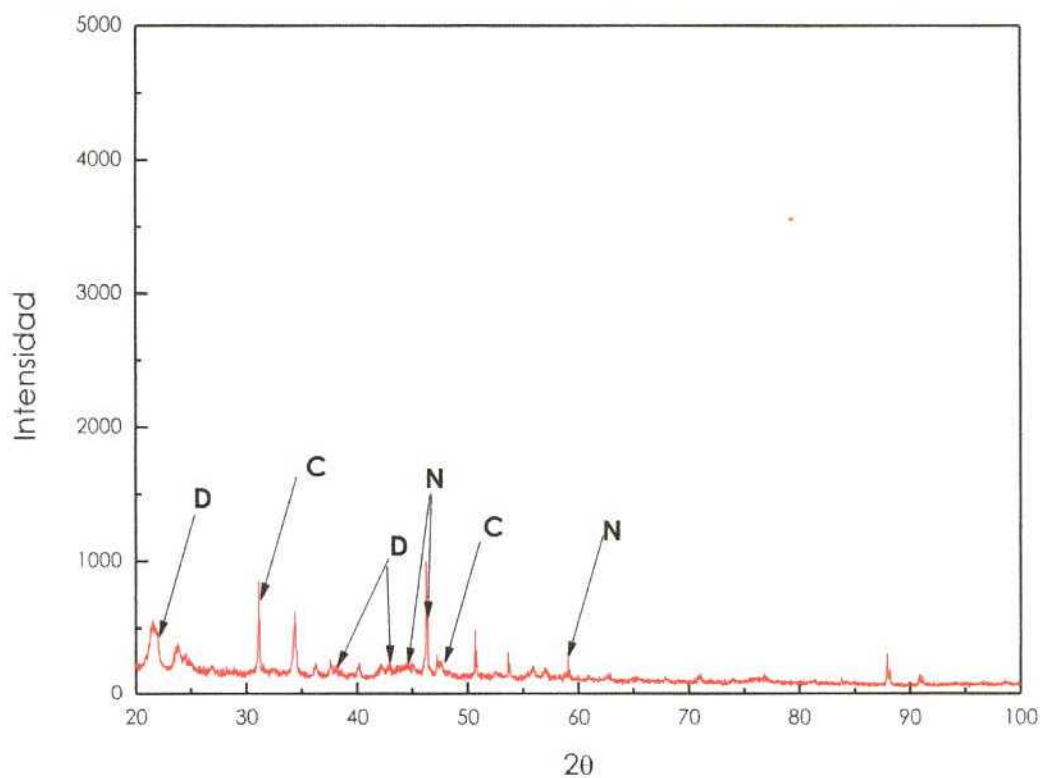


Figura 5.44. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 4 (mortero sumergido en agua de mar) a los 771 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **D**= diáspora, **C**= cristobalita, **N**= nordstrandita.

Tabla 5.7. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 4 a los 771 días de exposición.

	(Al13) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio.	Nordstrandita	Al(OH) ₃
	Halita	NaCl
Productos pertenecientes al mortero.	Silicato tricálcico	Ca ₃ (SiO ₄)O
	Cuarzo	SiO ₂

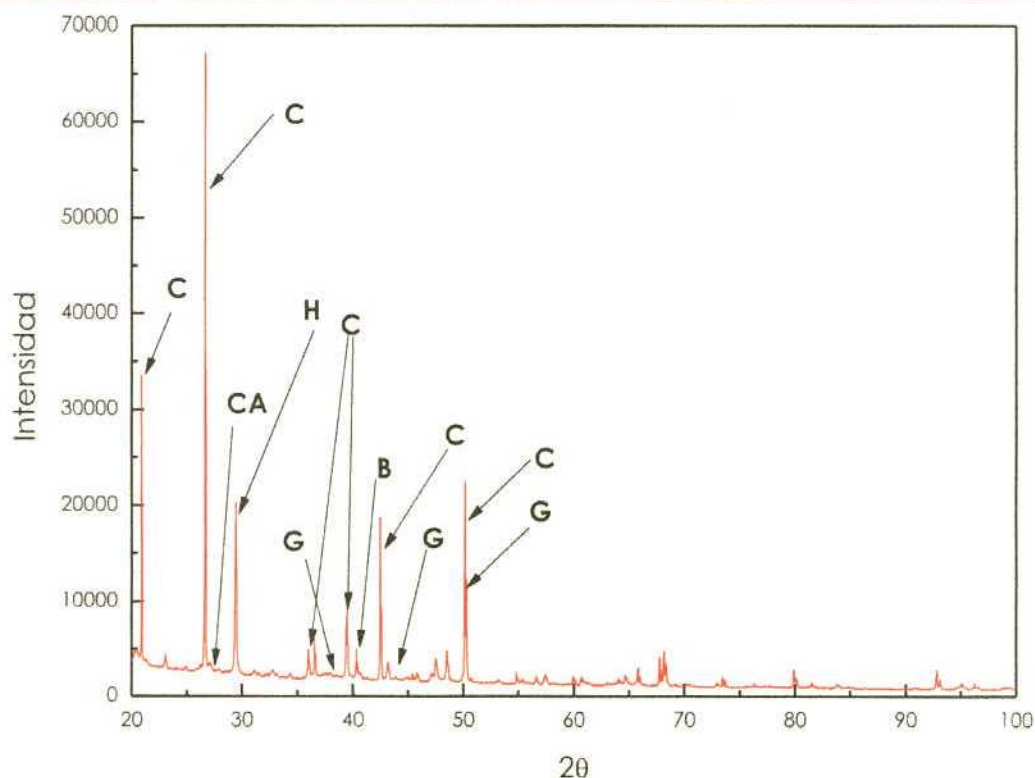


Figura 5.45. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 4 (mortero sumergido en agua de mar) a los 1110 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **C**= cuarzo, **CA**= cloruro de aluminio hexahidratado, **G**= gibbsita, **B**= bayerita y **H**= hatrurita.

Tabla 5.8. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 4 a los 1110 días de exposición.

	(Al15) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio.	Bayerita	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Gibbsita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Cloruro de aluminio hexahidratado	$\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$
Productos pertenecientes al mortero.	Hatrurita	Ca_3SiO_5
	Cuarzo	SiO_2

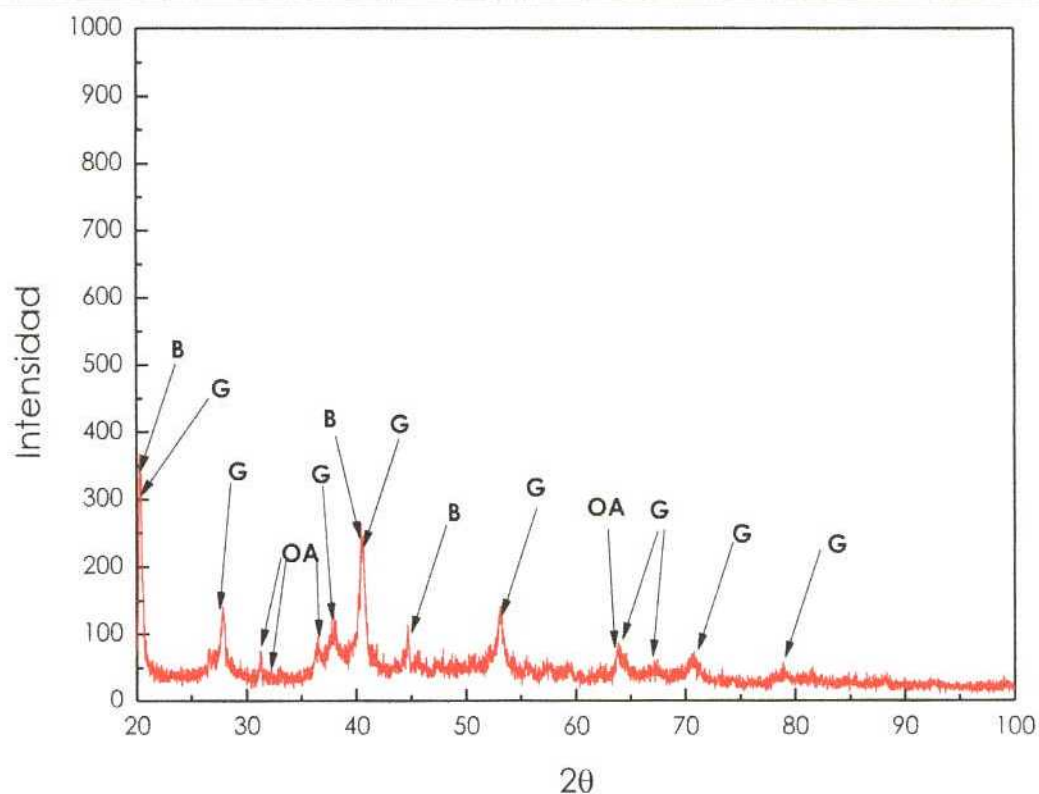


Figura 5.46. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 6 (mortero con 1% Cl⁻ y con 98% de HR) a los 64 días, donde los picos identificados corresponden al siguiente compuesto: **G**= gibbsita, **B**= bayerita, **OA**= óxido de aluminio.

Tabla 5.9 (a). Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 6 a los 64 días de exposición.

	(Al23) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio	Bayerita	Al(OH) ₃
	Gibbsita	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O
	Óxido de aluminio	Al ₂ O ₃

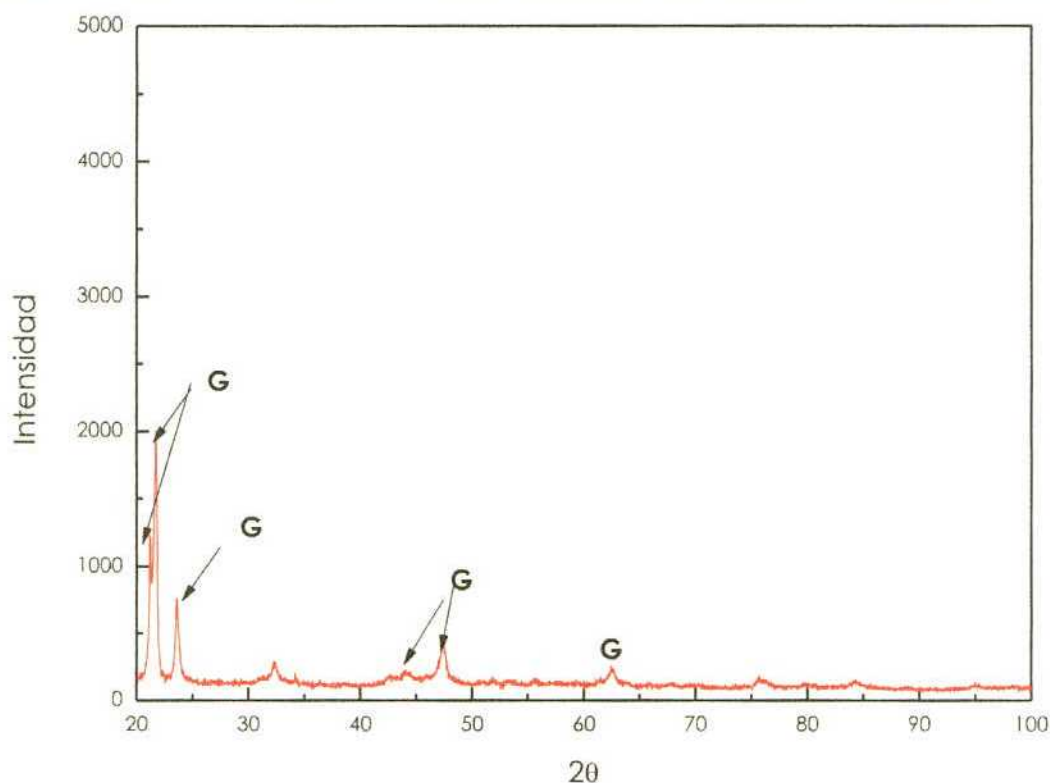


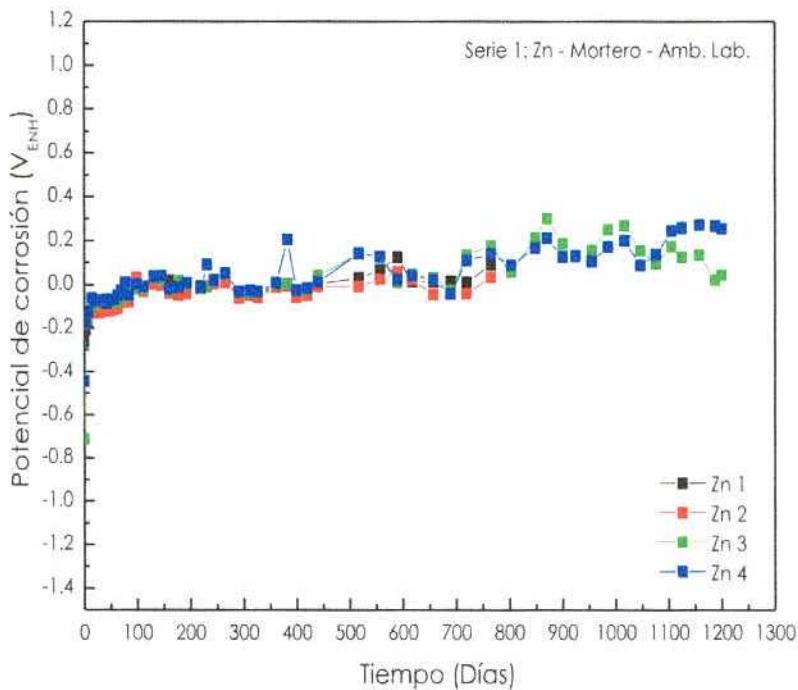
Figura 5.47. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de aluminio, correspondiente a la Serie 6 (mortero con 1% Cl⁻ y con 98% de HR) a los 760 días, donde los picos identificados corresponden al siguiente compuesto: **G**= gibbsita

Tabla 5.9 (b). Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de aluminio de la Serie 6 a los 560 días de exposición.

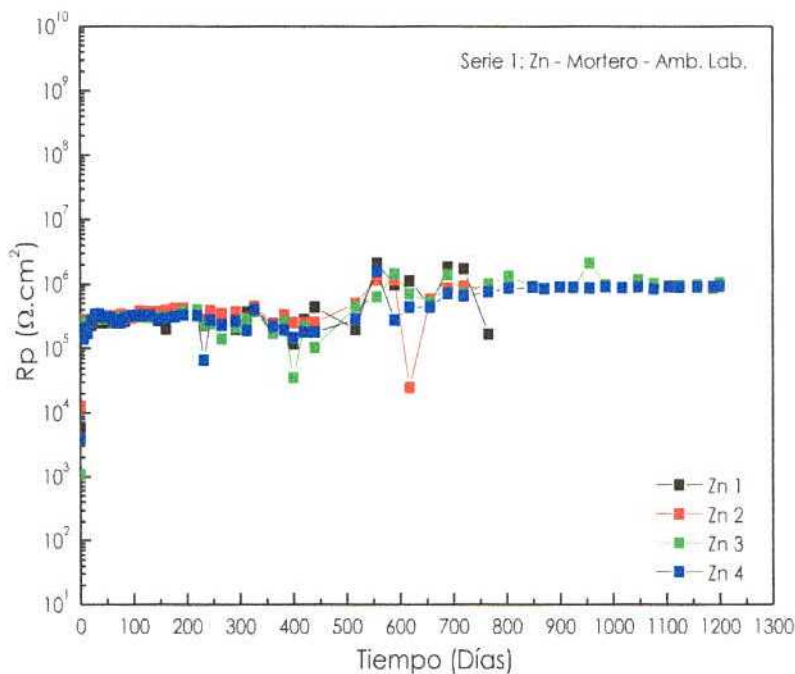
	(AI21) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al aluminio	Gibbsita	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O

5.2.2 Cinc

5.2.2.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización

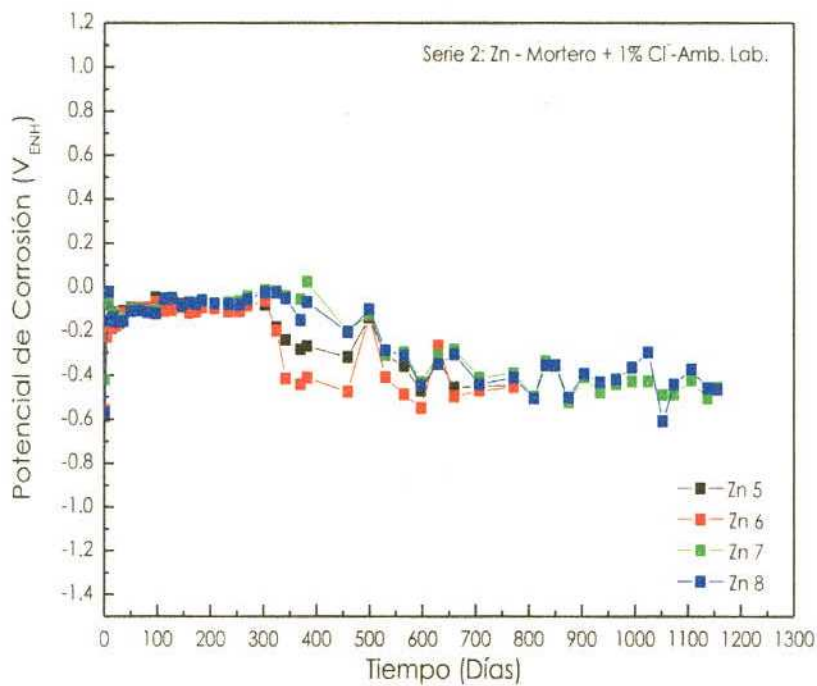


(a)

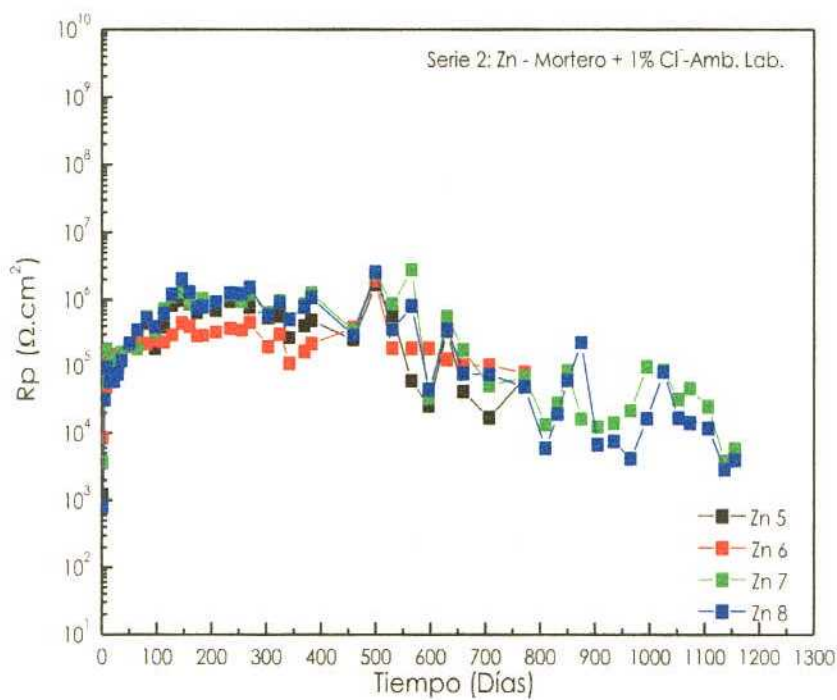


(b)

Figura 5.48. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 1. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 1.

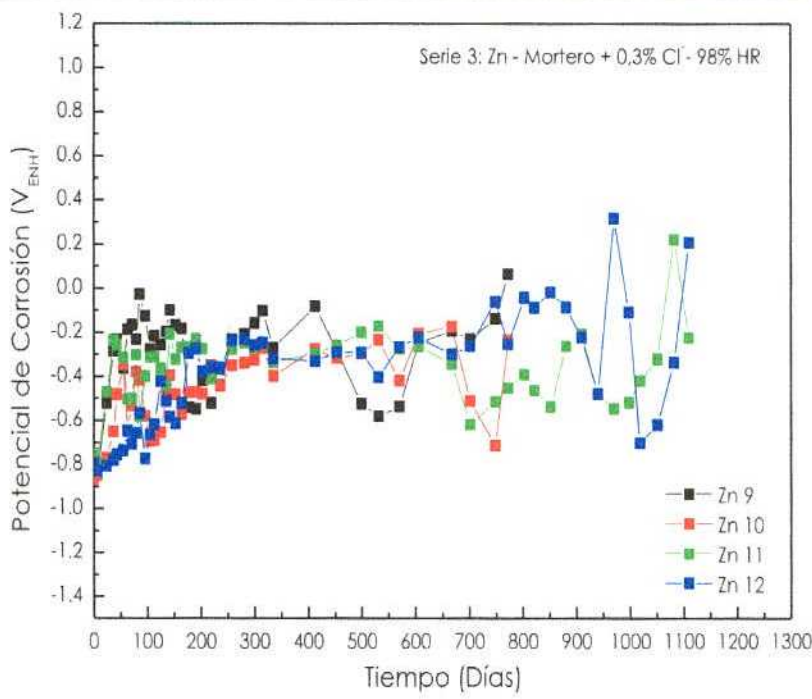


(a)

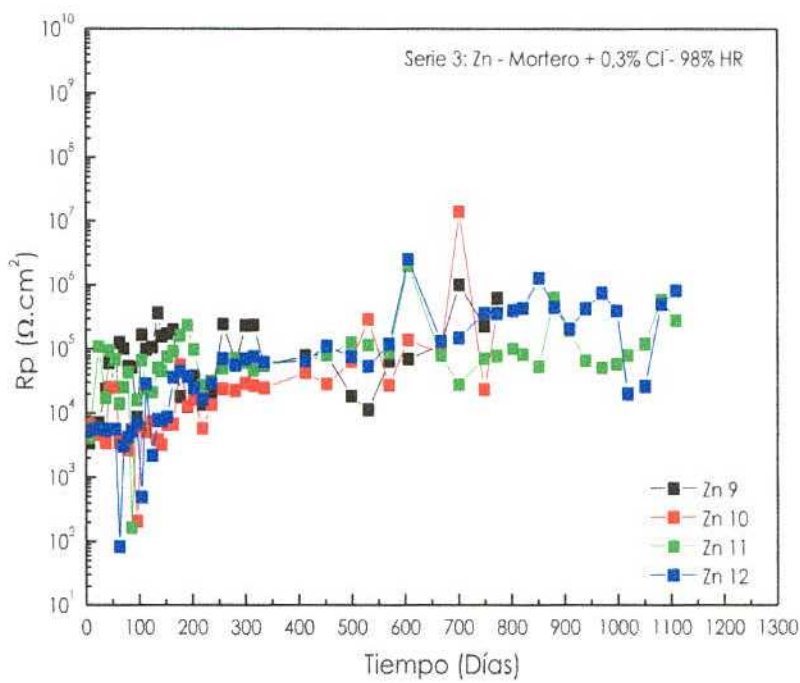


(b)

Figura 5.49. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 2. (b) Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 2.

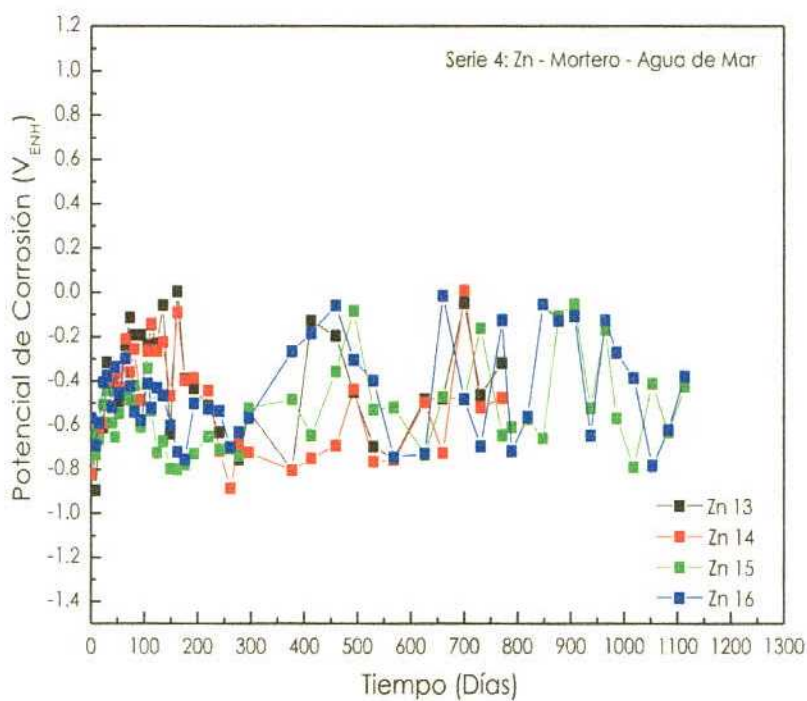


(a)

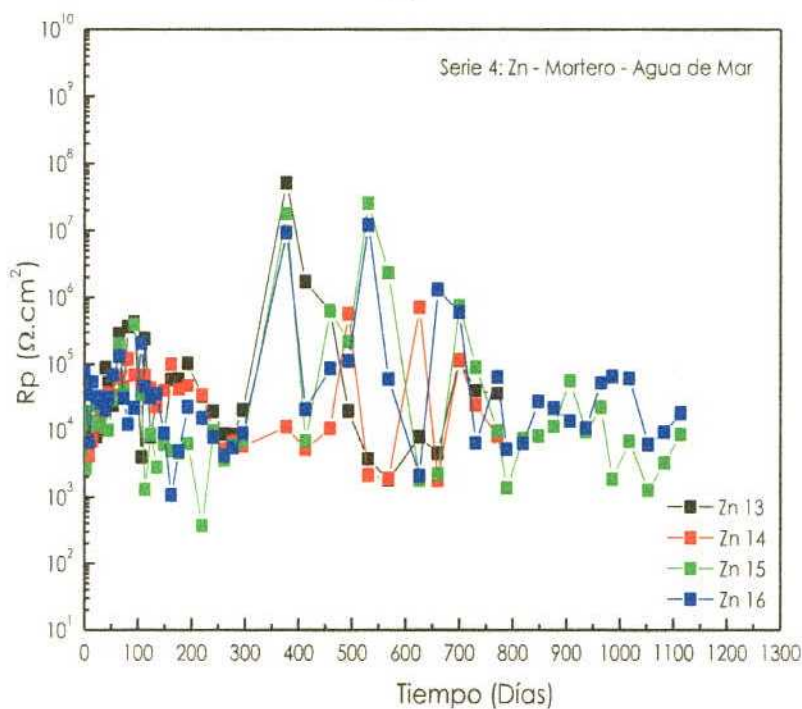


(b)

Figura 5.50. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 3. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 3.

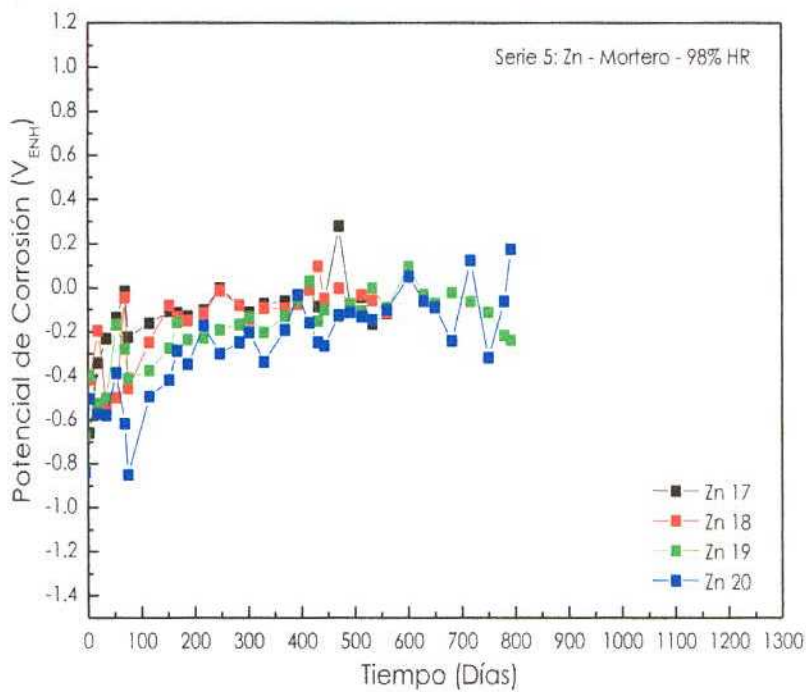


(a)

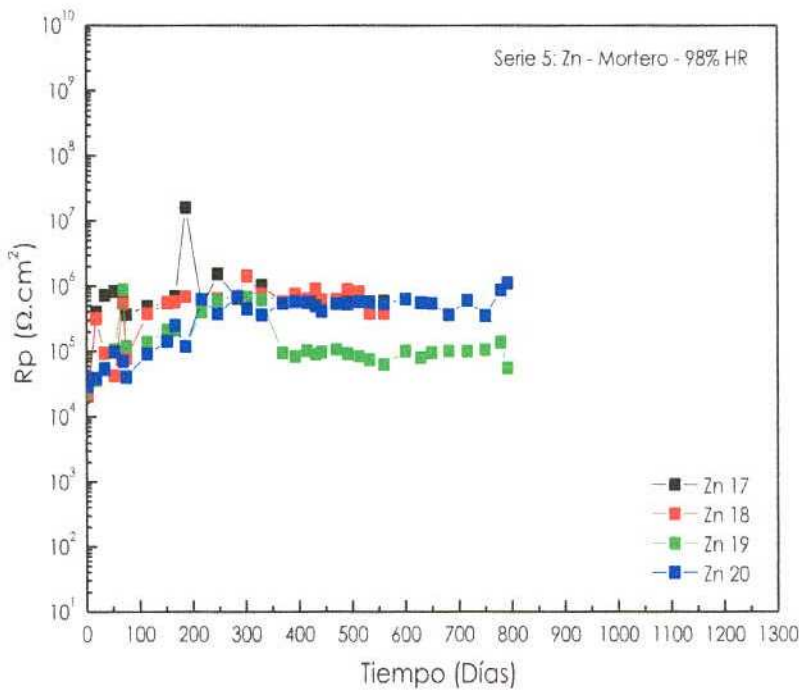


(b)

Figura 5.51. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 4. (b) Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 4.

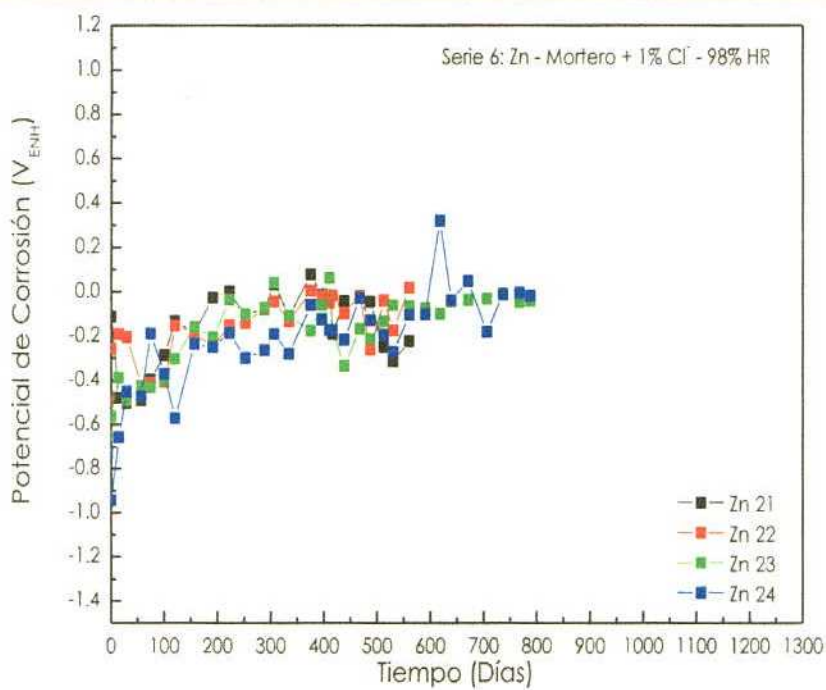


(a)

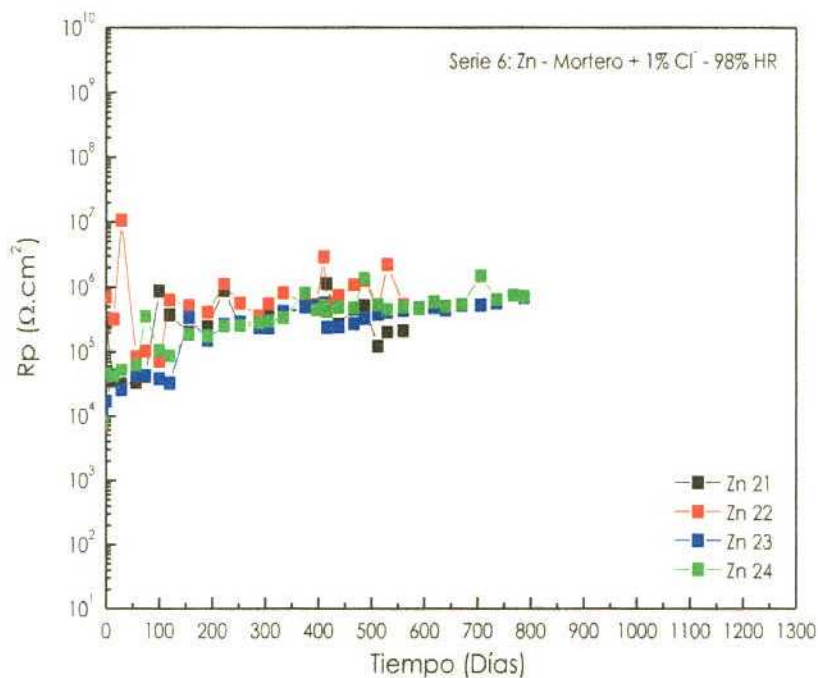


(b)

Figura 5.52. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 5. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 5.



(a)



(b)

Figura 5.53. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 6. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cinc embebidas en las probetas de la Serie 6.

5.2.2.2 Ensayo gravimétricos

En la **Tabla 5.10 (a) - (f)**, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados en todas las barras de cinc, en las diferentes condiciones.

Tabla 5.10. Pérdida de peso por unidad de tiempo y área para las barras de cinc.

Tabla 5.10 (a). Cinc en Serie 1.

Serie 1	Ensayo realizado a los 766 días		Ensayo realizado a los 1200 días	
	Zn 1	Zn 2	Zn 3	Zn 4
w (g/cm ² .s)	7,3035x10 ⁻¹²	5,9428 x10 ⁻¹²	2,4112 x10 ⁻¹¹	2,3954 x10 ⁻¹¹

Tabla 5.10 (b). Cinc en Serie 2.

Serie 2	Ensayo realizado a los 772 días		Ensayo realizado a los 1160 días	
	Zn 5	Zn 6	Zn 7	Zn 8
w (g/cm ² .s)	1,2757x10 ⁻¹⁰	1,4093 x10 ⁻¹⁰	1,6542 x10 ⁻¹⁰	1,8957 x10 ⁻¹⁰



Figura 5.54. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 1, a los 1200 días de exposición.

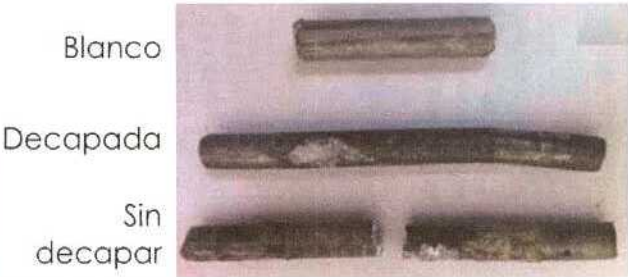


Figura 5.55. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

Tabla 5.10 (c). Cinc en Serie 3.

Serie 3	Ensayo realizado a los 773 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Zn 9	Zn 10	Zn 11	Zn 12
w (g/cm ² .s)	8,8285 x10 ⁻¹¹	8,8830 x10 ⁻¹¹	5,4732 x10 ⁻¹¹	3,8826 x10 ⁻¹¹

Tabla 5.10 (d). Cinc en Serie 4.

Serie 4	Ensayo realizado a los 771 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Zn 13	Zn 14	Zn 15	Zn 16
w (g/cm ² .s)	2,2353x10 ⁻¹⁰	2,9936 x10 ⁻¹⁰	2,8538 x10 ⁻¹⁰	2,8805 x10 ⁻¹⁰



Figura 5.56. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 3, a los 1110 días de exposición.



Figura 5.57. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 4, a los 1110 días de exposición.

Tabla 5.10 (e). Cinc en Serie 5.

Serie 5	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 792 días	
	Zn 17	Zn 18	Zn 19	Zn 20
w (g/cm ² .s)	4,0908 x10 ⁻¹¹	6,8703 x10 ⁻¹¹	3,5526 x10 ⁻¹¹	3,5526 x10 ⁻¹¹

Tabla 5.10 (f). Cinc en Serie 6.

Serie 6	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 788 días	
	Zn 21	Zn 22	Zn 23	Zn 24
w (g/cm ² .s)	1,4322 x10 ⁻¹⁰	7,5545 x10 ⁻¹¹	5,5763 x10 ⁻¹¹	4,2037 x10 ⁻¹¹



Figura 5.58. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 5, a los 792 días de exposición.

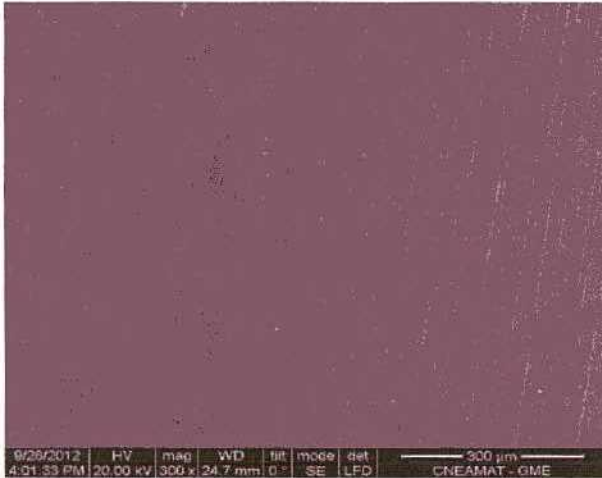


Figura 5.59. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

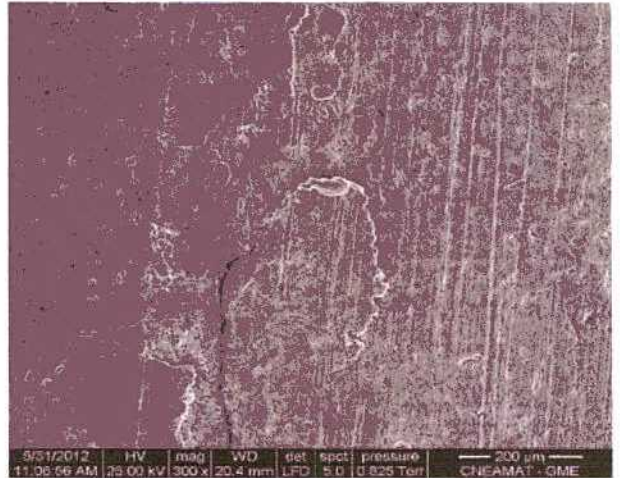
5.2.2.3 Caracterización por microscopia electrónica y difracción de rayos X

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

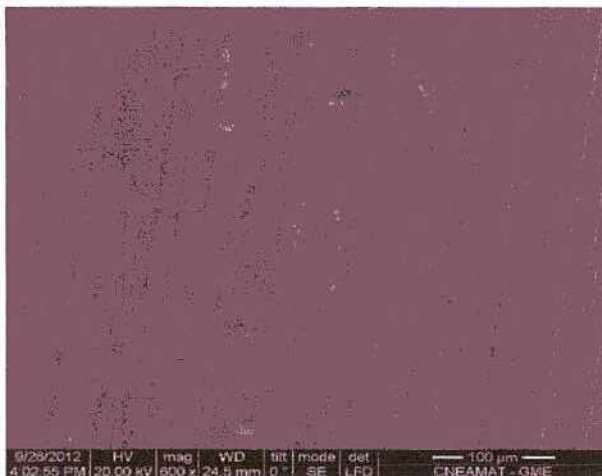
➤ Cinc - Blancos



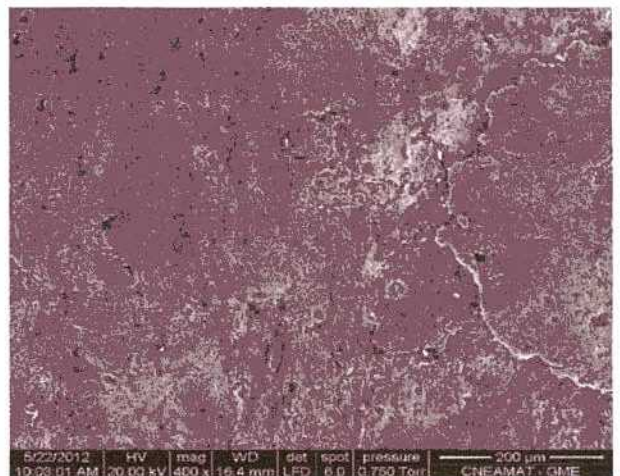
(a) Blanco de cinc sin decapar.



(b) Blanco de cinc decapado.



(c) Blanco de cinc sin decapar.



(d) Blanco de cinc decapado.

Figura 5.60. Micrografías de la superficie de barras de cinc sin haber estado expuestas al medio corrosivo (blancos): **(a) y (c)** barra sin decapar; **(b) y (d)** barra decapadas.

➤ Serie 1. (Barras en mortero)

Cinc a los 766 días de exposición, Serie 1



Figura 5.61. Micrografía de la superficie de la barra de cinc decapada, después de estar embebida en mortero durante 766 días, Serie 1.

Cinc a los 1200 días de exposición, Serie 1



(a) Barra de cinc sin decapar.



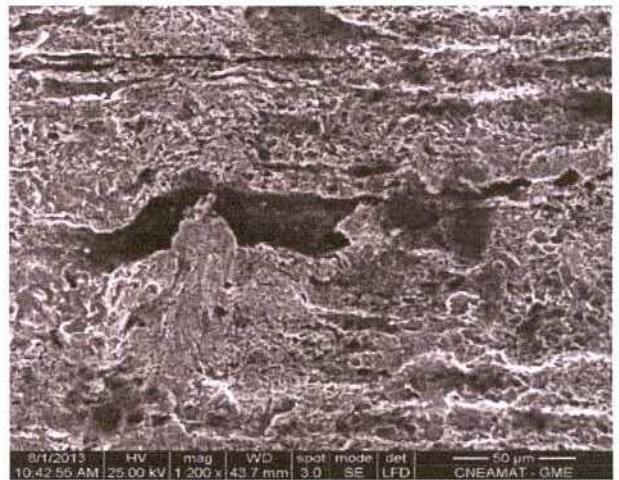
(b) Barra de cinc decapada.



(c) Barra de cinc sin decapar.



(d) Barra de cinc decapada.

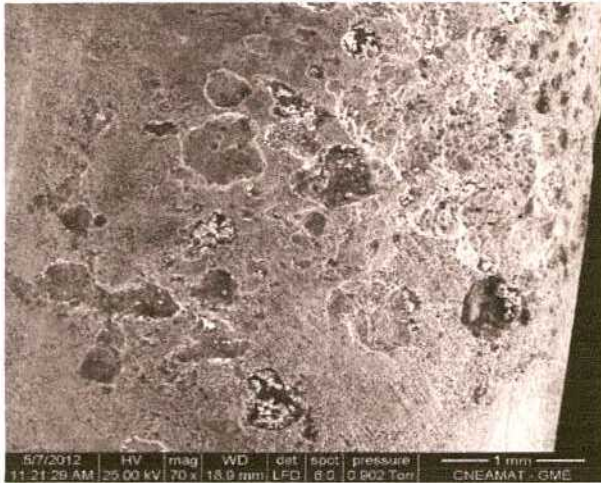


(e) Barra de cinc decapada.

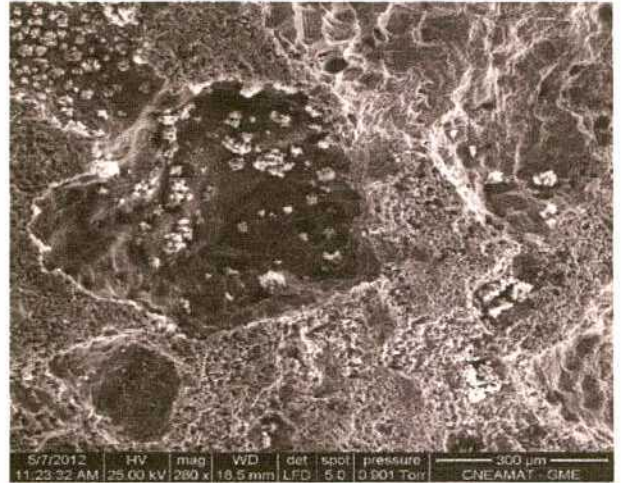
Figura 5.62. Micrografías de las barras de cinc, después de 1200 días de estar embebida en mortero, Serie 1: en **(a) y (c)** se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en **(b), (d) y (e)**, se observa la superficie corroída.

➤ Serie 2. (Barras embebidas en mortero con 1% Cl^-)

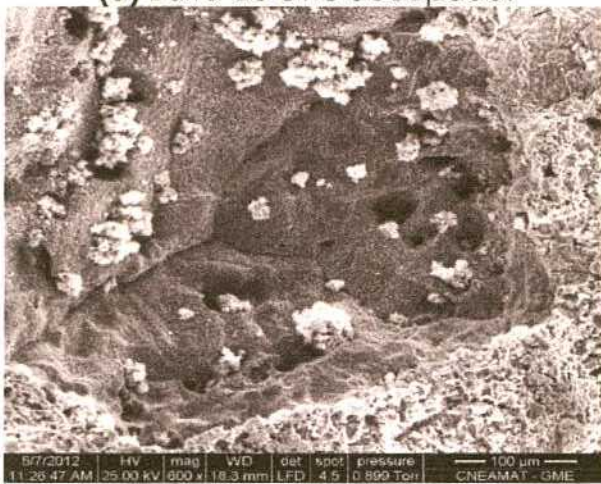
Cinc a los 772 días de exposición, Serie 2



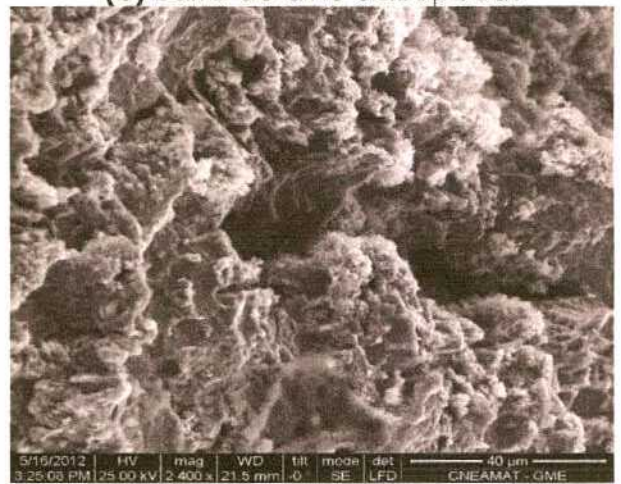
(a) Barra de cinc decapada.



(b) Barra de cinc decapada.



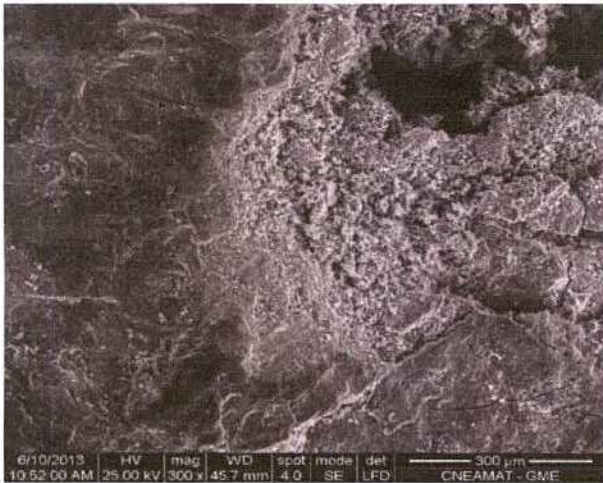
(c) Barra de cinc decapada.



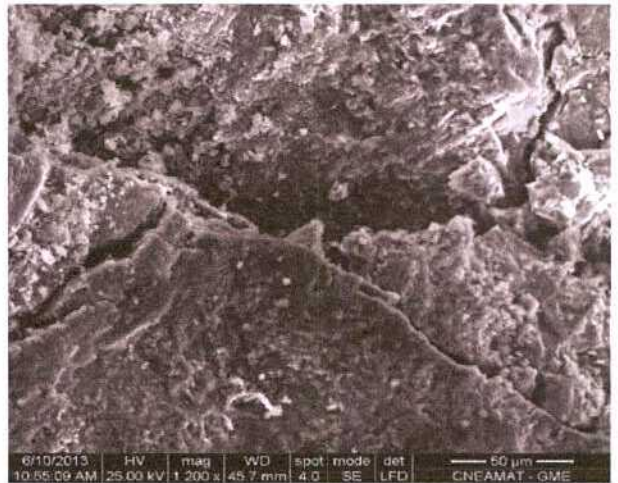
(d) Barra de cinc decapada.

Figura 5.63. Micrografías de la barra de cinc decapada, después de estar embebida en mortero con 1% de Cl^- durante 772 días, Serie 2: en (a), (b), (c) y (d) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie.

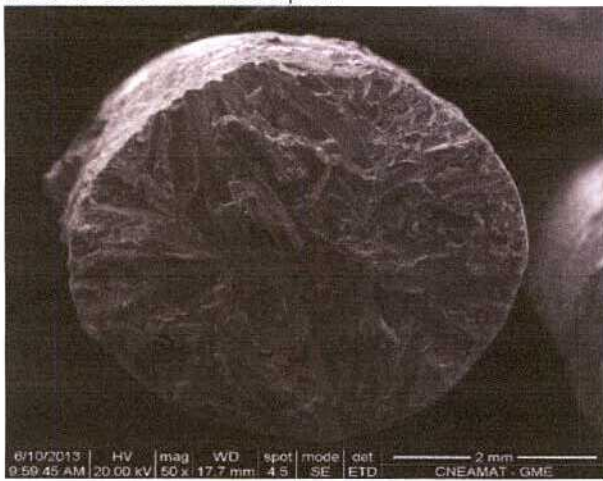
Cinc a los 1160 días de exposición, Serie 2



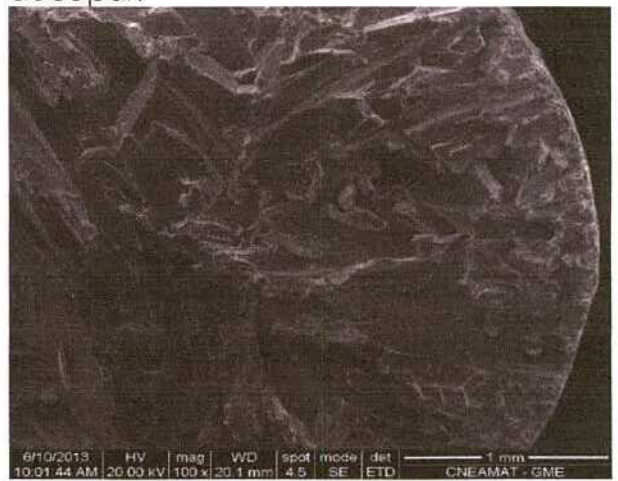
(a) Superficie de la barra de cinc sin fracturada sin decapar.



(b) Superficie de la barra de cinc sin decapar.



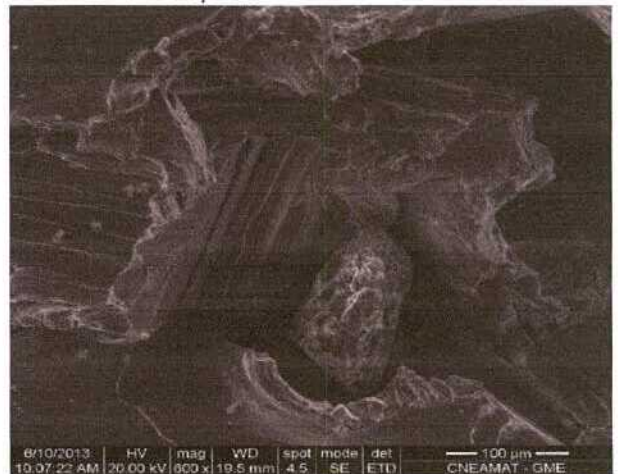
(c) Superficie de fractura de una de las barras de cinc sin decapar.



(d) Superficie de fractura de la barra de cinc sin decapar.



(e) Superficie de fractura de una de las barras de cinc sin decapar.

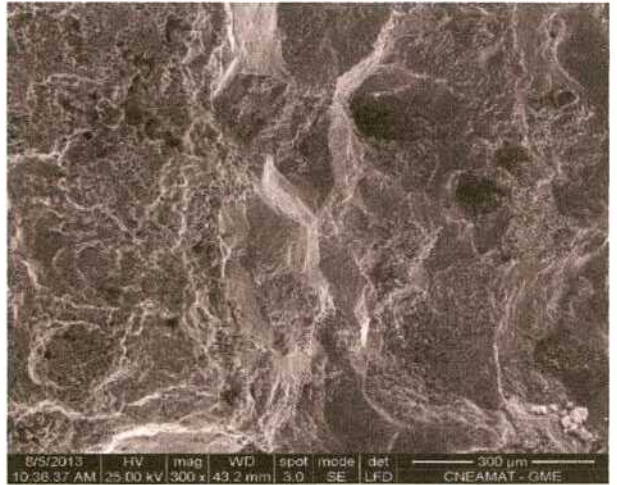


(f) Superficie de fractura de una de las barras de cinc sin decapar.

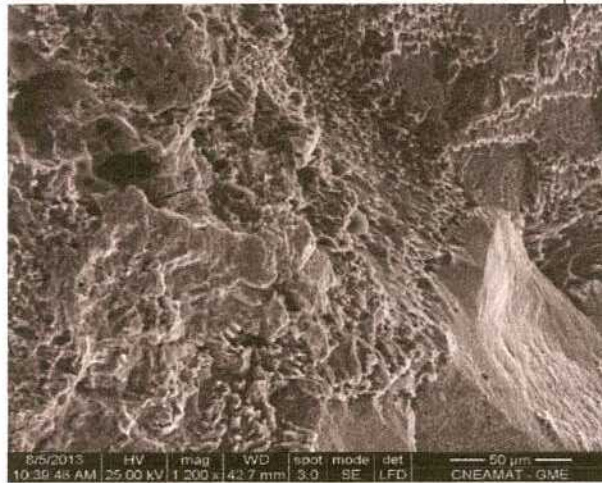
Figura 5.64. Micrografías de la barra de cinc sin decapar, después de estar embebida en mortero con 1% Cl^- durante 1160 días, Serie2, y que se fracturó al extraerla del mortero.



(a) Superficie de la barra de cinc fracturada decapada.



(b) Superficie de la barra de cinc fracturada decapada.



(c) Superficie de la barra de cinc fracturada decapada.

Figura 5.65. Micrografías de la barra de cinc decapada, después de estar embebida en mortero con 1% Cl^- durante 1160 días, Serie 2. En (a), (b) y (c) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 3. (Barras embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98 %HR)

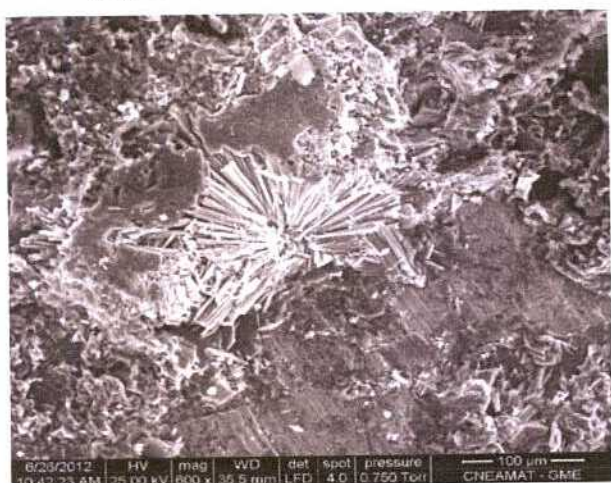
Cinc a los 773 días de exposición, Serie 3



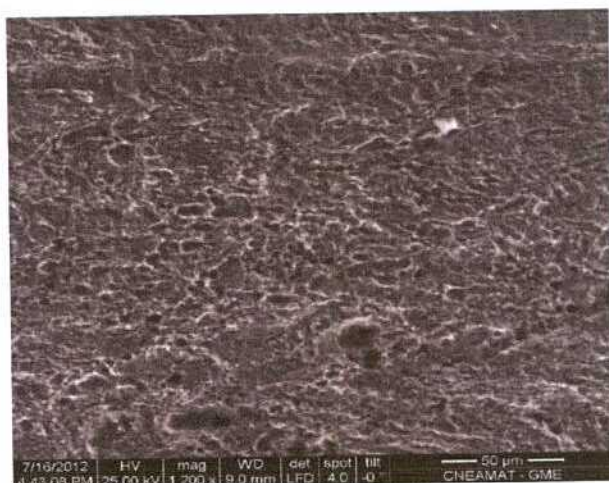
(a) Barra de cinc sin decapar.



(b) Barra de cinc decapada.



(c) Barra de cinc sin decapar.



(d) Barra de cinc decapada.

Figura 5.66 Micrografías de las barras de cinc, después de 773 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: **(a) y (c)** corresponden a la barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; **(b) y (d)** corresponden a la barra decapada donde se observa la superficie corroída.

Cinc a los 1110 días de exposición, Serie 3



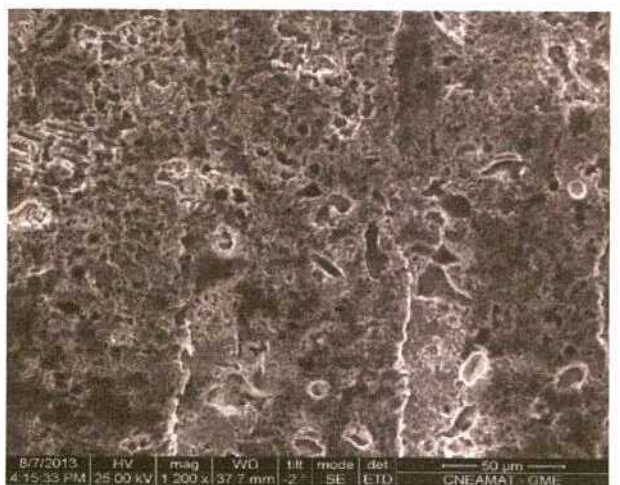
(a) Barra de cinc sin decapar.



(b) Barra de cinc decapada.



(c) Barra de cinc sin decapar.

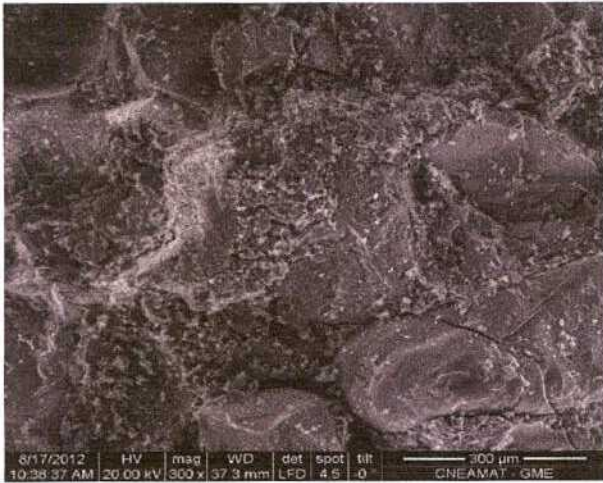


(d) Barra de cinc decapada.

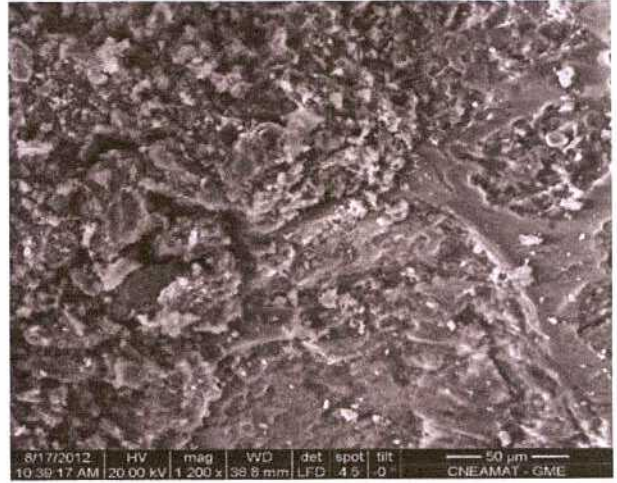
Figura 5.67. Micrografías de las barras de cinc, después de 1110 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: (a) y (c) corresponden a la barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; (b) y (d) corresponden a la barra decapada donde se observa la superficie corroída.

➤ **Serie 4. (Barras embebidas en mortero sumergido en agua de mar)**

Cinc a los 771 días de exposición, Serie 4



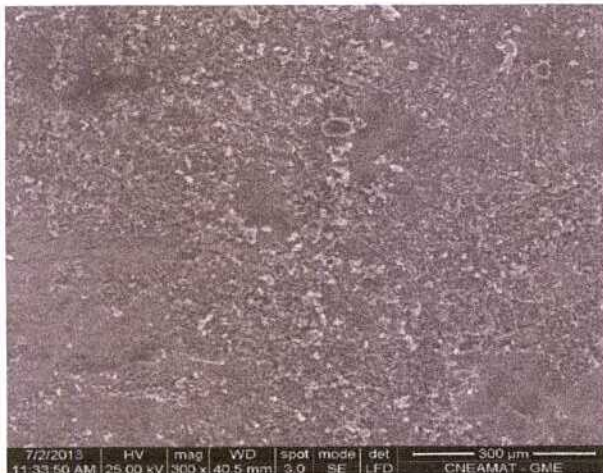
(a) Barra de cinc sin decapar.



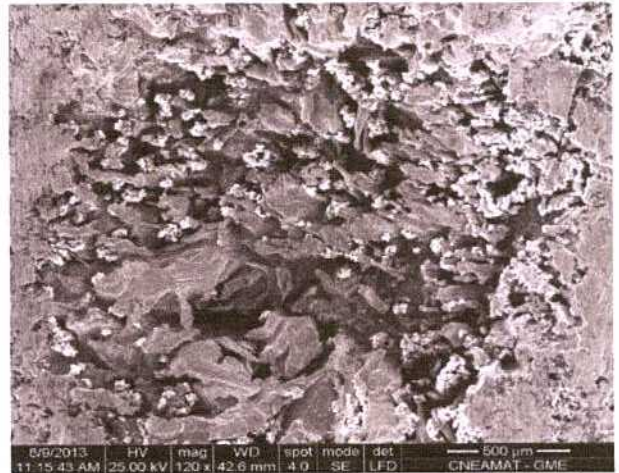
(b) Barra de cinc sin decapar.

Figura 5.68. Micrografías de las barras de cinc después de estar embebidas en mortero sumergido en agua de mar durante 771 días, Serie 4. En (a) y (b) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica.

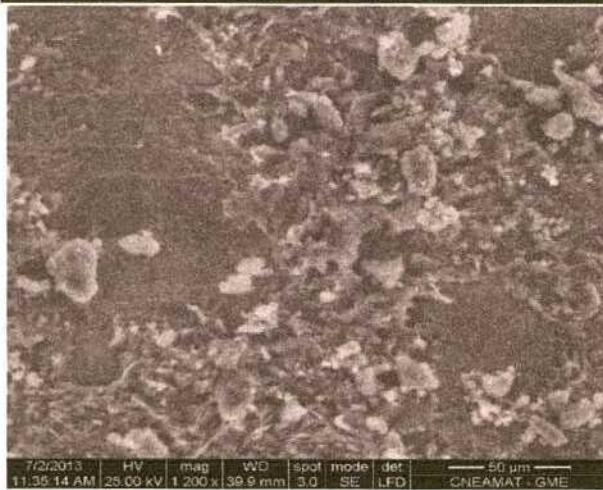
Cinc a los 1110 días de exposición, Serie 4



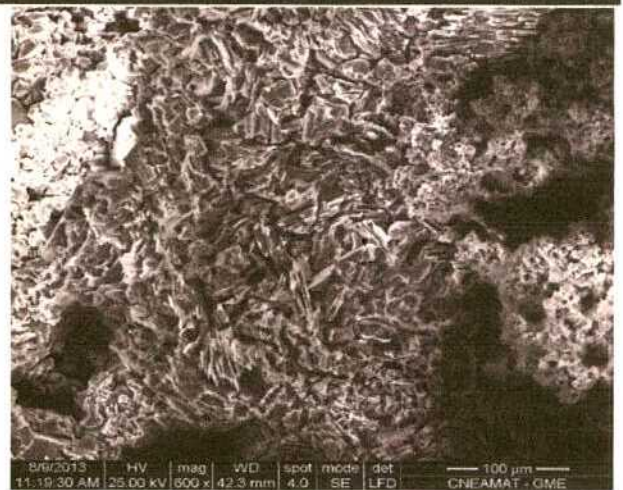
(a) Barra de cinc sin decapar.



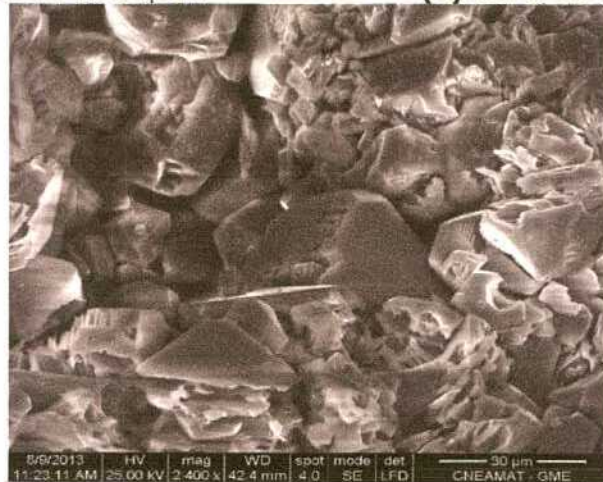
(b) Barra de cinc decapada.



(c) Barra de cinc sin decapar.



(d) Barra de cinc decapada.



(e) Barra de cinc decapada.

Figura 5.69. Micrografías de las barras de cinc después de estar embebidas en mortero sumergido en agua de mar durante 1110 días, Serie 4: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (e) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 5. (Barras embebidas en mortero y 98% HR)

Cinc a los 560 días de exposición, Serie 5



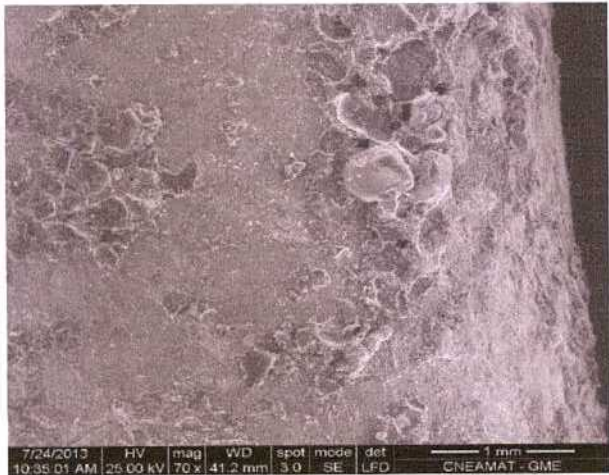
(a) Barra de cinc decapada.



(b) Barra de cinc decapada.

Figura 5.70. Micrografías de la barra de cinc después de estar embebida en mortero y 98% HR durante 560 días, Serie 5: en (a) y (b) se observa la superficie corroída.

Cinc a los 792 días de exposición, Serie 5



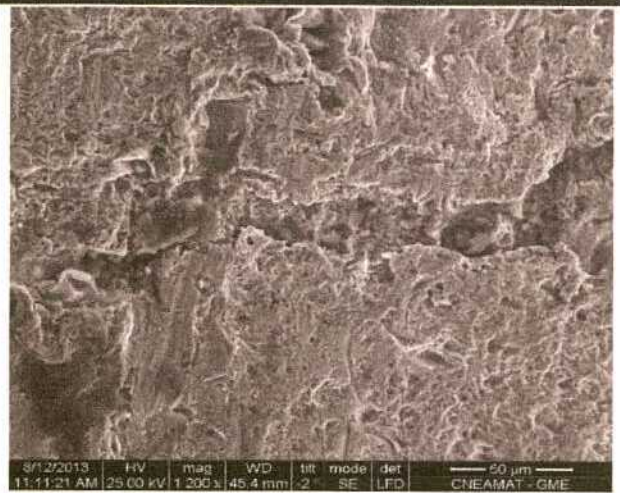
(a) Barra de cinc sin decapar.



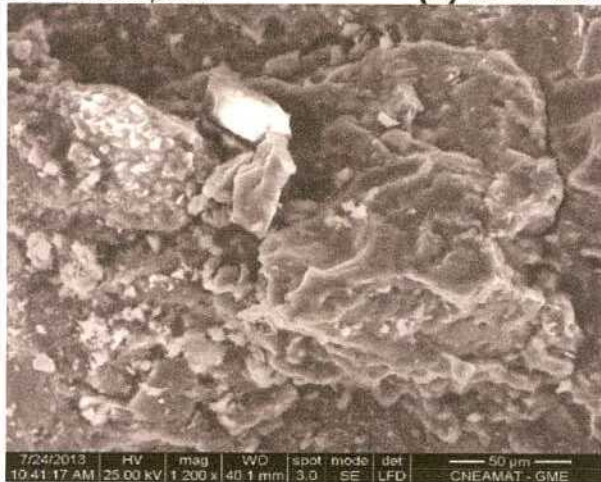
(b) Barra de cinc decapada.



(c) Barra de cinc sin decapar.



(d) Barra de cinc decapada.



(e) Barra de cinc sin decapar.

Figura 5.71. Micrografías de las barras de cinc después de estar embebidas en mortero y 98% HR durante 792 días, Serie 5: en **(a)**, **(c)** y **(e)** se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en **(b)** y **(d)** se observa la superficie corroída.

➤ Serie 6. (Barras embebidas en mortero con 1%Cl⁻ y 98% HR)

Cinc a los 560 días de exposición, Serie 6



(a) Barra de cinc decapada.



(b) Barra de cinc decapada.

Figura 5.72. Micrografías de la barra de cinc decapada después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ y 98% HR, durante 560 días, Serie 6: en (a) y (b) se observa la superficie corroída.

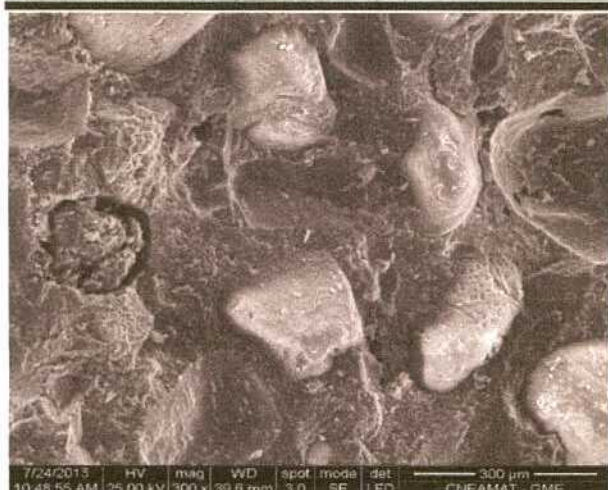
Cinc a los 788 días de exposición, Serie 6



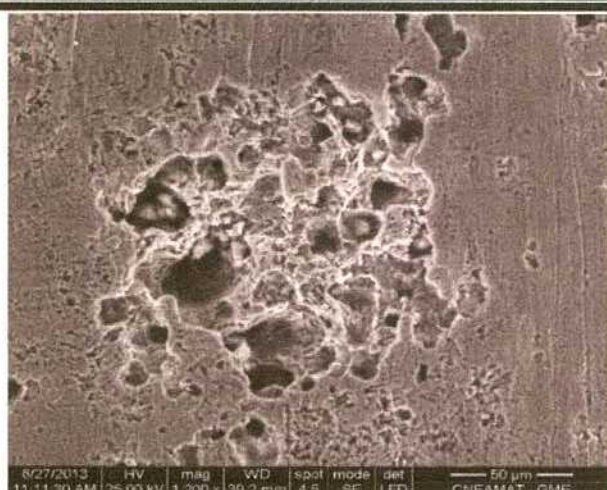
(a) Barra de cinc sin decapar.



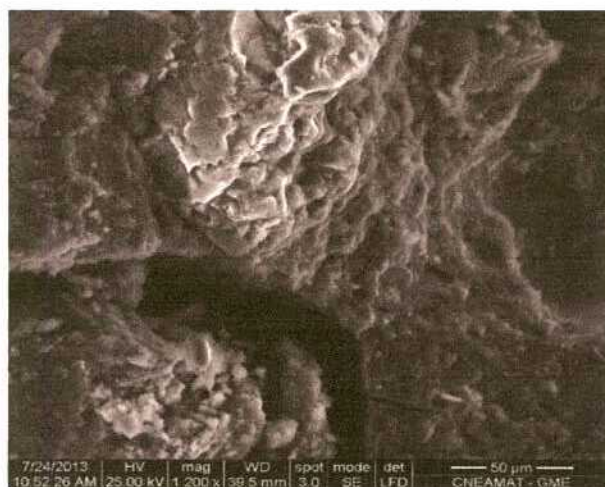
(b) Barra de cinc decapada.



(c) Barra de cinc sin decapar.



(d) Barra de cinc decapada.



(e) Barra de cinc sin decapar.

Figura 5.73. Micrografías de las barras de cinc después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- y 98% HR, durante 788 días, Serie 6: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d), se observa la superficie corroída.

Difracción de Rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de identificación de los productos de corrosión que pudieron ser extraídos de la barra de cinc en las diferentes condiciones.

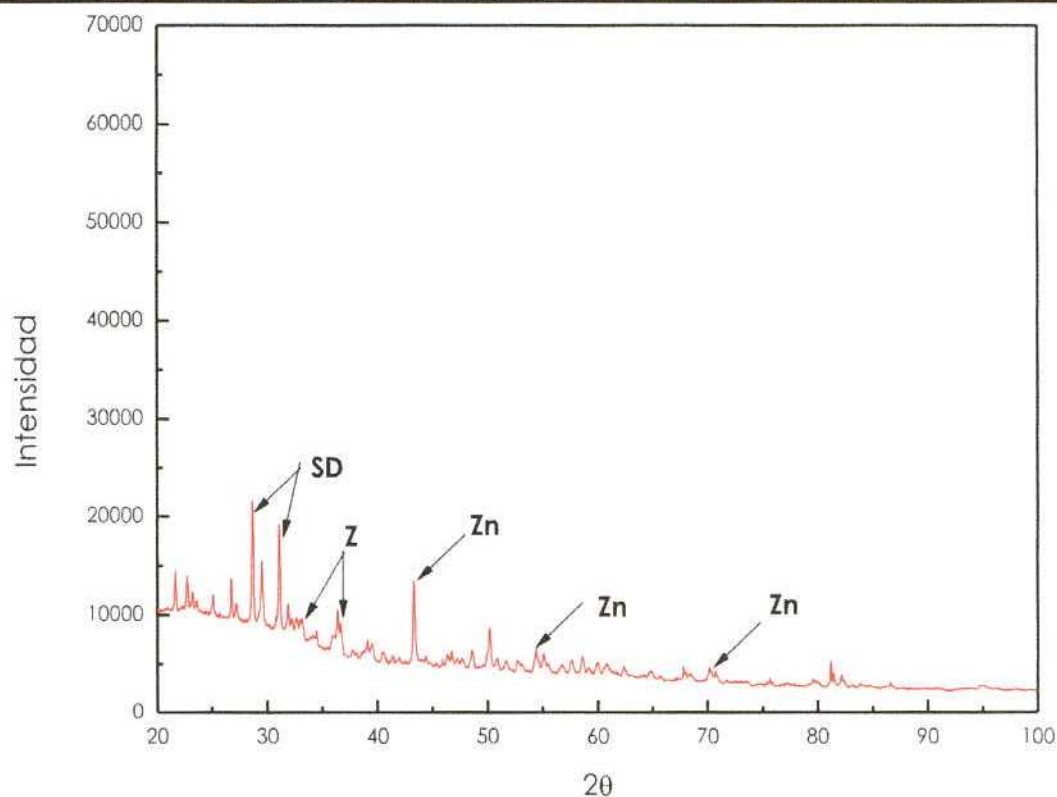


Figura 5.74. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de cinc, correspondiente a la Serie 3 (mortero con 0,3 % Cl⁻ y 98% HR) a los 773 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **SD**= *silicato dicálcico*, **Z**= *cincita* y **Zn**= *cinc*.

Tabla 5.11. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de cinc de la Serie 3 a los 773 días de exposición.

	(Zn10) Nombre del compuesto	Fórmula química
Productos de corrosión pertenecientes al cinc	Cincita	ZnO
Productos pertenecientes al mortero	Silicato dicálcico	Ca ₃ (SiO ₄)O

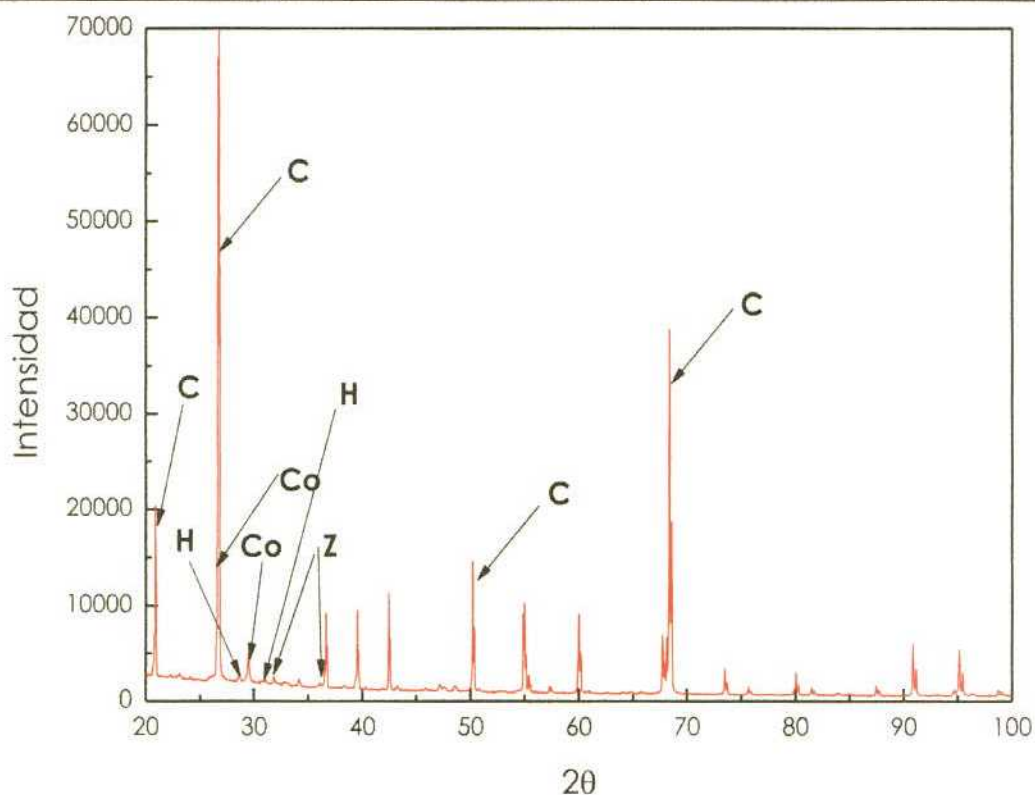


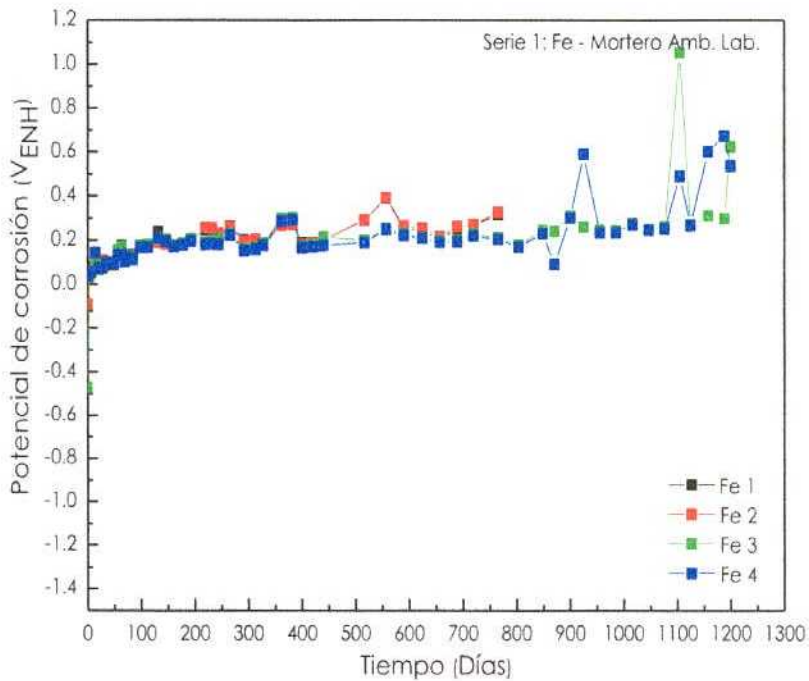
Figura 5.75. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de cinc, correspondiente a la Serie 6 (mortero con 1 % Cl⁻ y 98% HR) a los 788 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **C**= cuarzo, **Co**= coesita, **Z**= cincita, **H**= hardystonita.

Tabla 5.12. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de cinc de la Serie 6 a los 788 días de exposición.

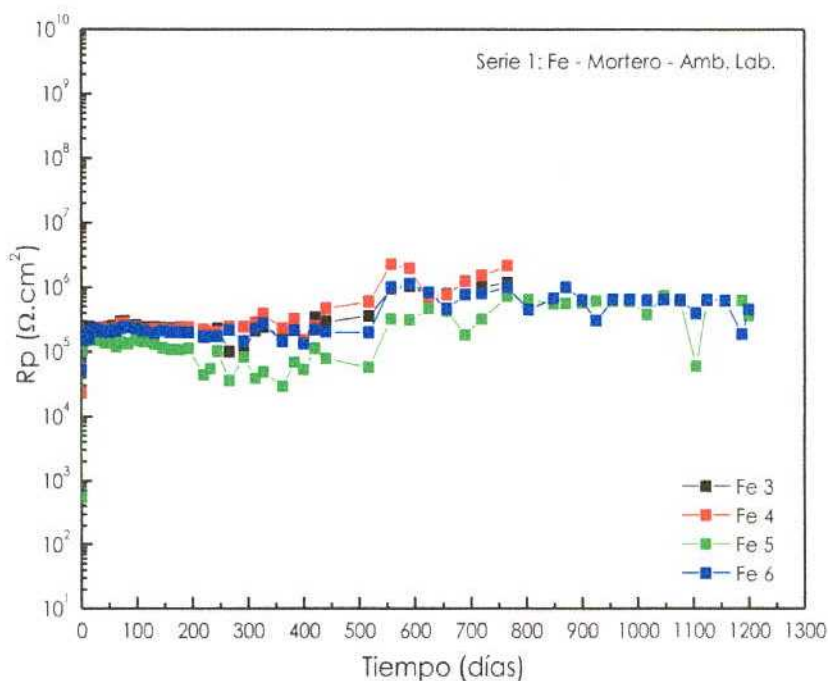
	(Zn23) Nombre del compuesto	Fórmula química
Productos de corrosión pertenecientes al cinc	Cincita	ZnO
	Hardystonita	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇
Productos pertenecientes al mortero	Cuarzo	SiO ₂
	Coesita	SiO ₂

5.2.3 Acero SAE 1040

5.2.3.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización

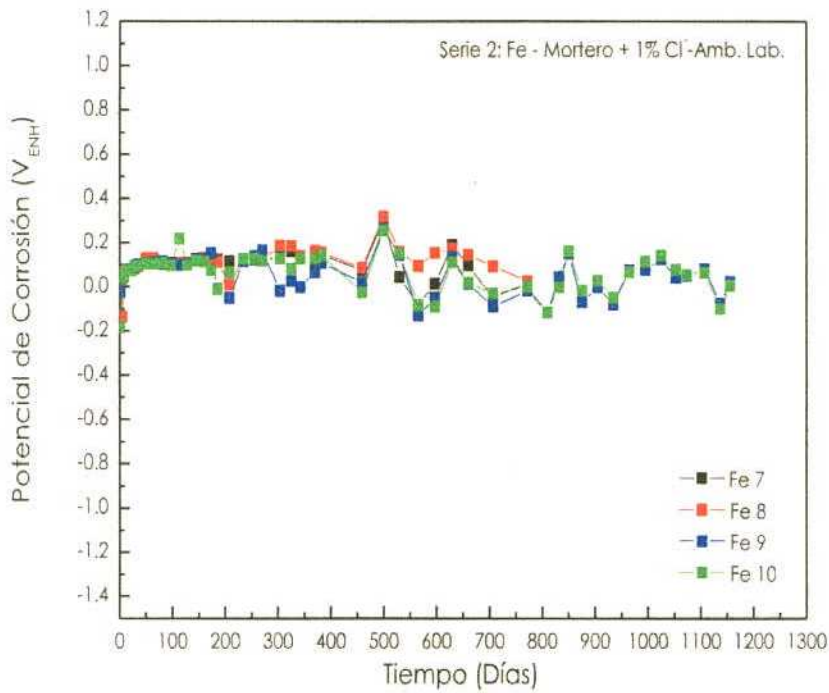


(a)

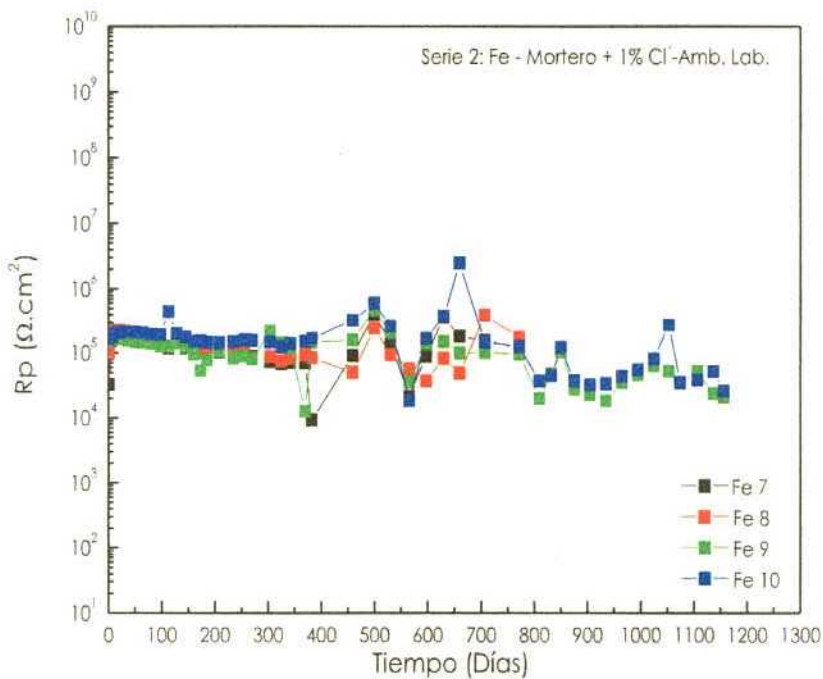


(b)

Figura 5.76. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 1. (b) Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 1.

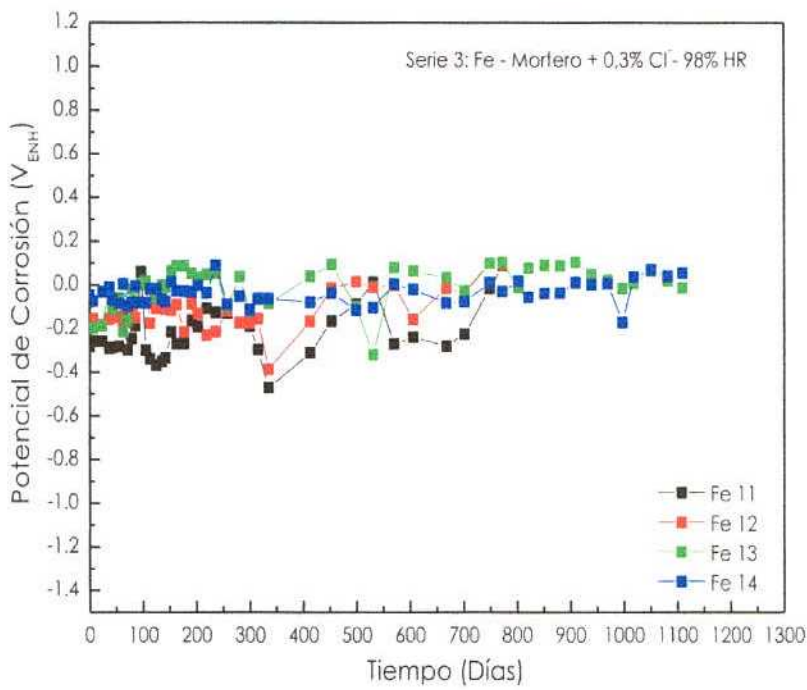


(a)

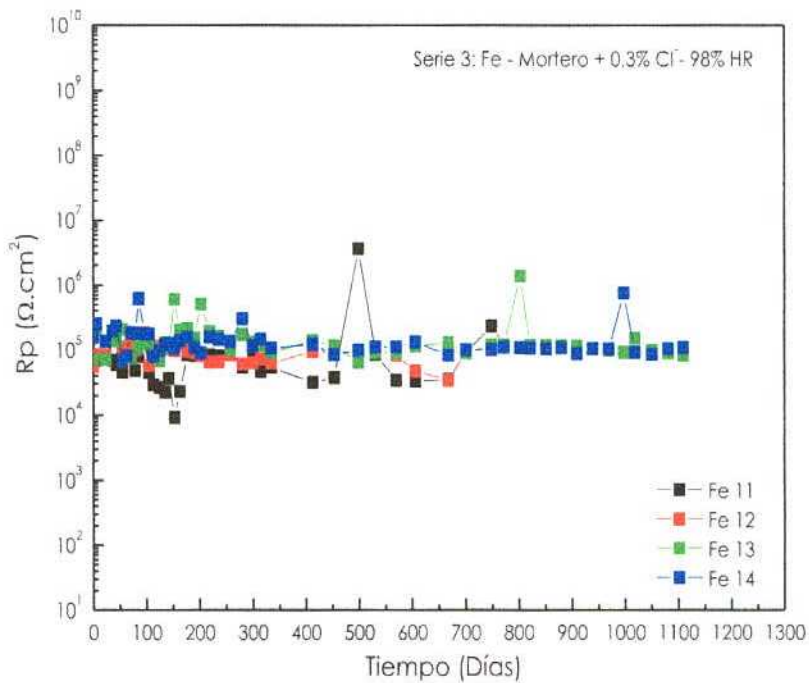


(b)

Figura 5.77. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 2. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 2.

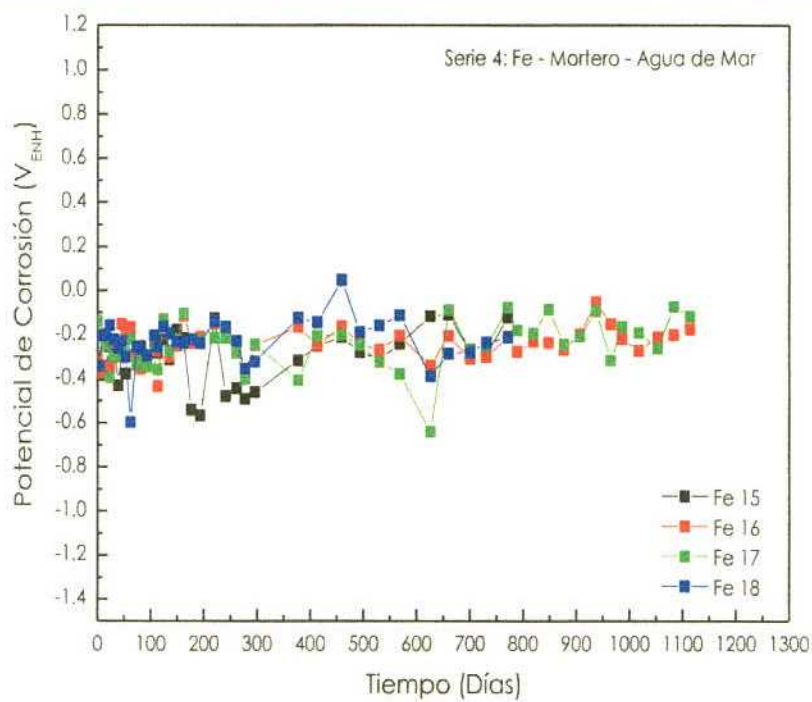


(a)

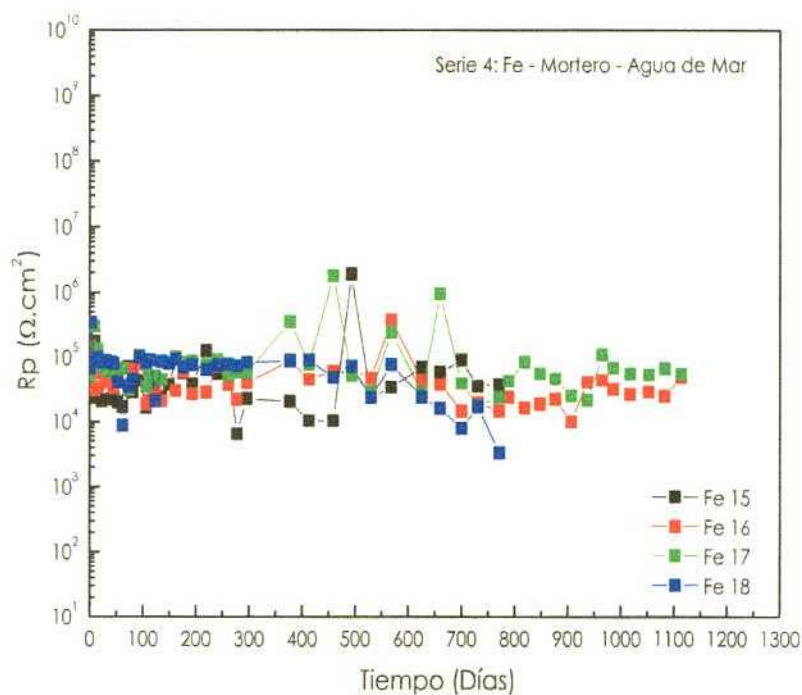


(b)

Figura 5.78. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 3. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 3.

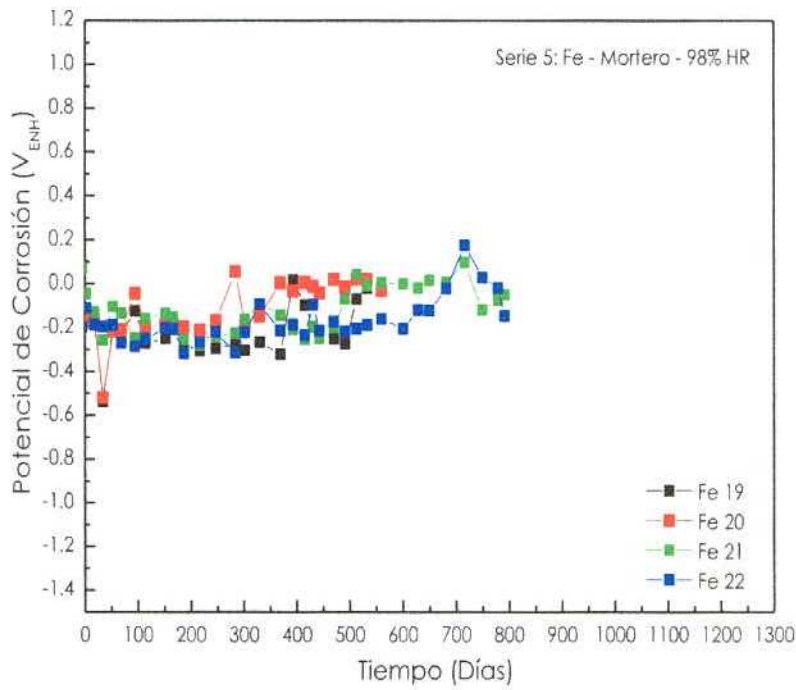


(a)

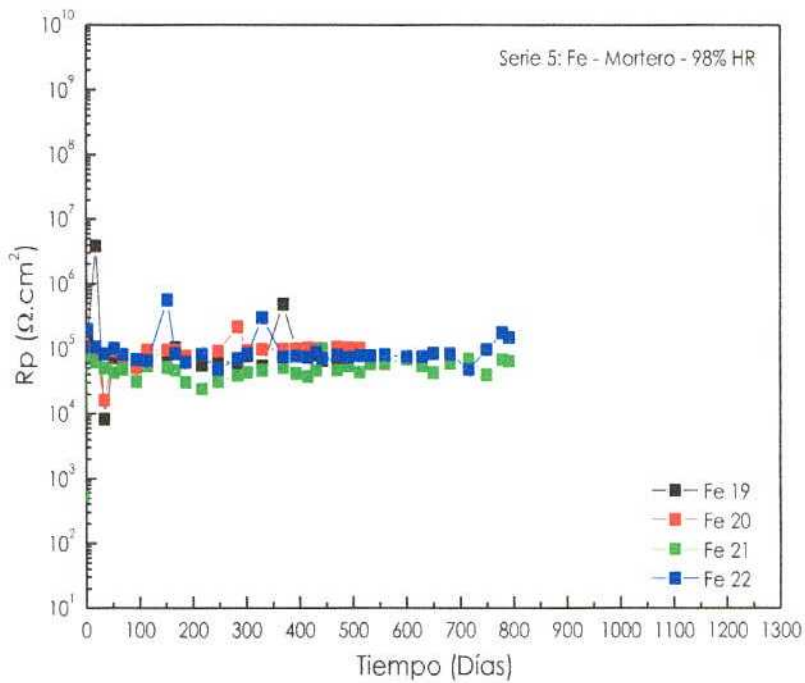


(b)

Figura 5.79. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 4. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 4.

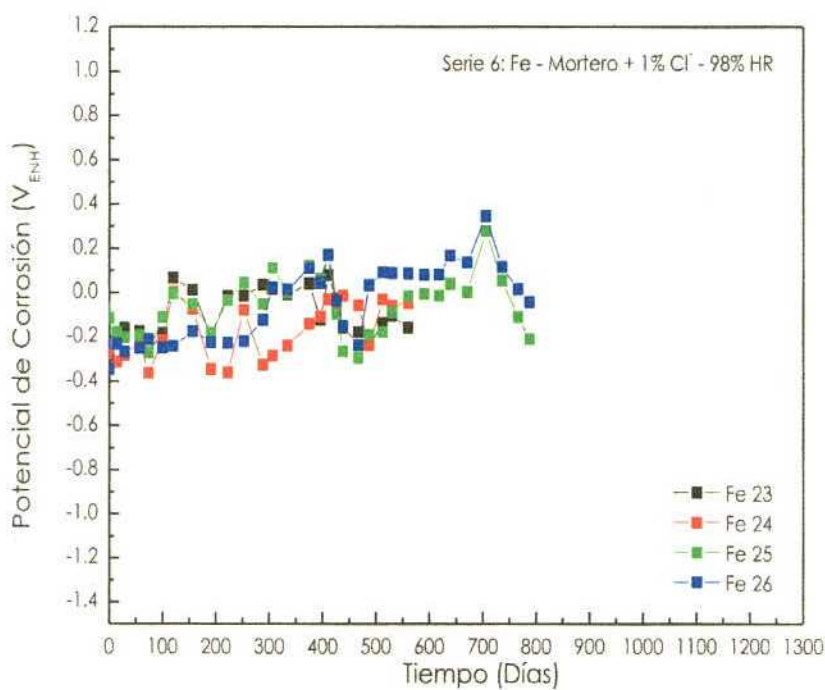


(a)

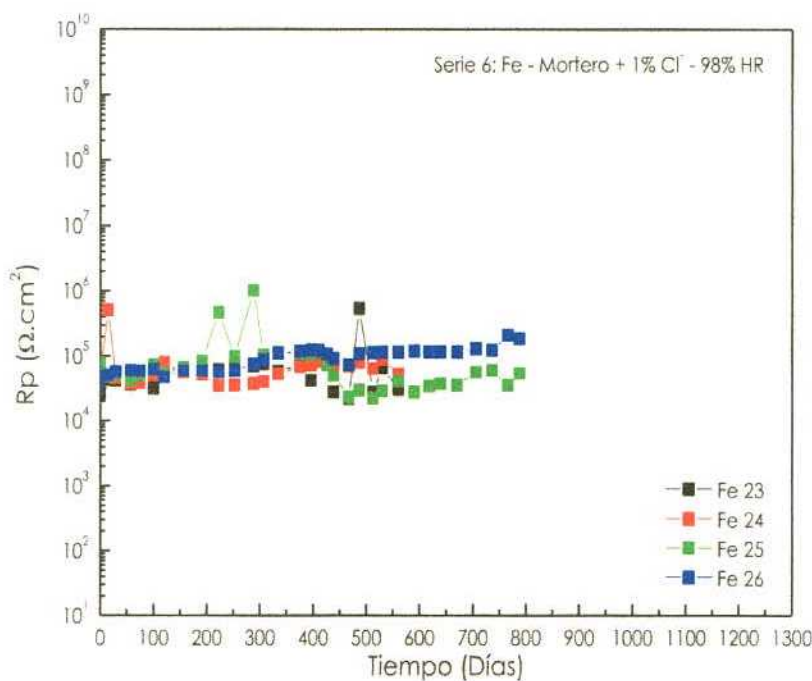


(b)

Figura 5.80. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 5. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 5.



(a)



(b)

Figura 5.81. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 6. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero SAE 1040 embebidas en las probetas de la Serie 6.

5.2.3.2 Ensayos gravimétricos

En la **Tabla 5.13 (a) - (f)**, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados en todas las barras de acero SAE 1040, en las diferentes condiciones.

Tabla 5.13. Pérdida de peso por unidad de tiempo y área para las barras de acero SAE 1040.

Tabla 5.13 (a). Acero SAE 1040 en Serie 1.

Serie 1	Ensayo realizado a los 766 días		Ensayo realizado a los 1200 días	
	Fe 3	Fe 4	Fe 5	Fe 6
w (g/cm ² .s)	2,1075x10 ⁻¹¹	4,4216 x10 ⁻¹¹	7,4845x10 ⁻¹²	1,2745 x10 ⁻¹¹

Tabla 5.13 (b). Acero SAE 1040 en Serie 2.

Serie 2	Ensayo realizado a los 772 días		Ensayo realizado a los 1160 días	
	Fe 7	Fe 8	Fe 9	Fe 10
w (g/cm ² .s)	4,6721 x10 ⁻¹¹	3,8287 x10 ⁻¹¹	8,5143 x10 ⁻¹¹	1,3466 x10 ⁻¹¹



Figura 5.82. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 1, a los 1200 días de exposición.



Figura5.83. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

Tabla 5.13 (c). Acero SAE 1040 en Serie 3.

Serie 3	Ensayo realizado a los 773 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Fe 11	Fe 12	Fe 13	Fe 14
w (g/cm ² .s)	6,8058x10 ⁻¹¹	3,4573x10 ⁻¹¹	3,0485x10 ⁻¹¹	3,4096x10 ⁻¹¹

Tabla 5.13 (d). Acero SAE 1040 en Serie 4.

Serie 4	Ensayo realizado a los 771 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Fe 15	Fe 16	Fe 17	Fe 18
w (g/cm ² .s)	2,6213x10 ⁻¹⁰	2,4521x10 ⁻¹⁰	6,0945x10 ⁻¹⁰	4,5172x10 ⁻¹⁰



Figura 5.84. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 3, a los 1110 días de exposición.

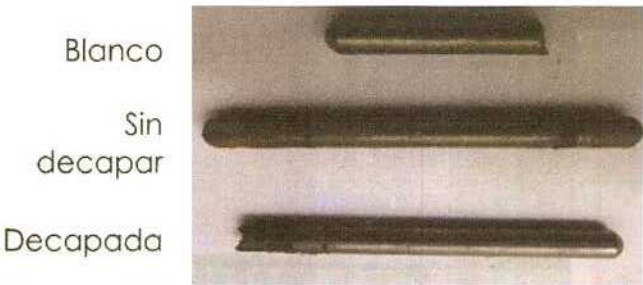


Figura 5.85. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 4, a los 1110 días de exposición.

Tabla 5.13 (e). Acero SAE 1040 en Serie 5.

Serie 5	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 792 días	
	Fe 19	Fe 20	Fe 21	Fe 22
w (g/cm ² .s)	7,7035x10 ⁻¹¹	2,1269x10 ⁻¹¹	9,0312x10 ⁻¹¹	1,9125x10 ⁻¹¹

Tabla 5.13 (f). Acero SAE 1040 en Serie 6.

Serie 6	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 788 días	
	Fe 23	Fe 24	Fe 25	Fe 26
w (g/cm ² .s)	1,1160x10 ⁻¹⁰	9,6098x10 ⁻¹¹	1,0714x10 ⁻¹⁰	6,6282x10 ⁻¹¹



Figura 5.86. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 5, a los 792 días de exposición.

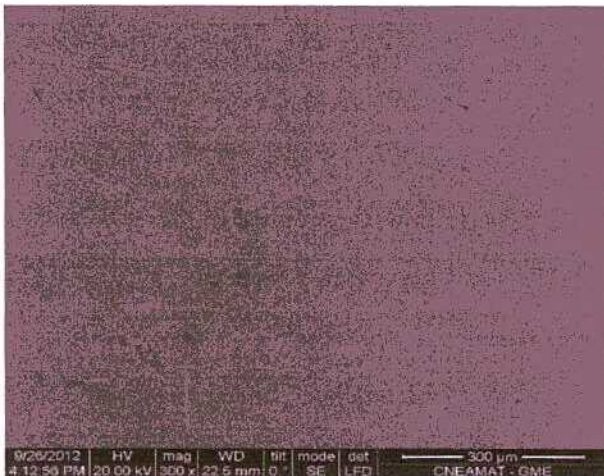


Figura 5.87. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

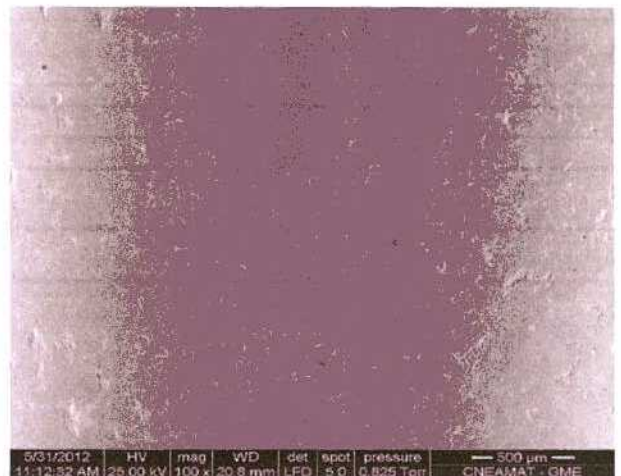
5.2.3.3 Caracterización por microscopia electrónica y difracción de rayos X

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

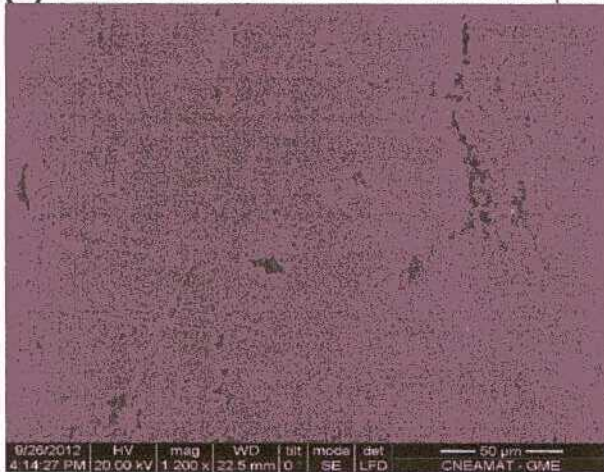
➤ Acero SAE 1040 – Blancos



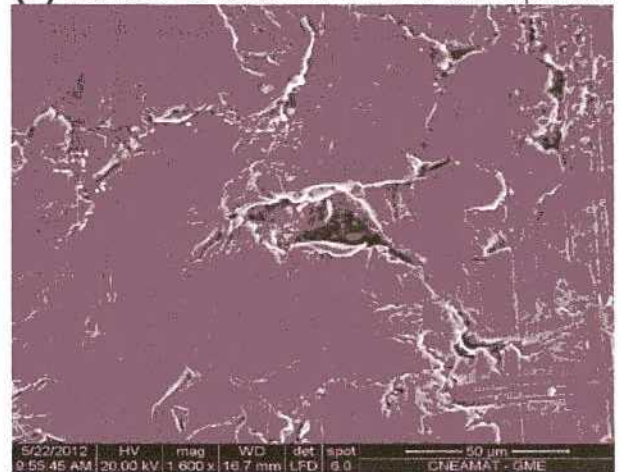
(a) Blanco de acero SAE 1040 sin decapar.



(b) Blanco de acero SAE 1040 decapado.



(c) Blanco de acero SAE 1040 sin decapar.

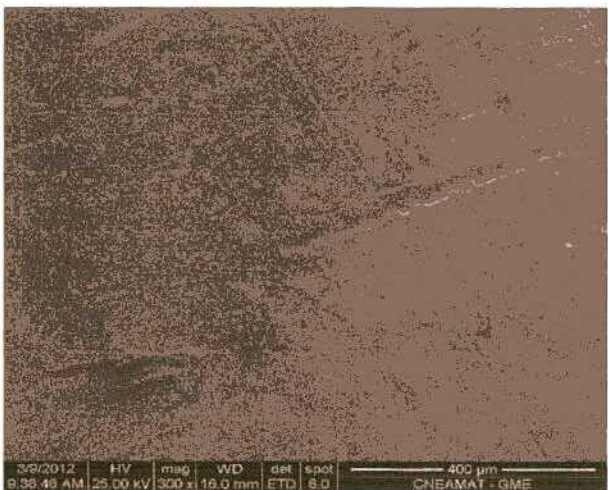


(d) Blanco de acero SAE 1040 decapado.

Figura 5.88. Micrografías de barras de acero SAE 1040 sin haber estado expuestas al medio corrosivo (blancos): **(a) y (c)** barra sin decapar; **(b) y (d)** barra decapada.

➤ Serie 1. (Barras en mortero)

Acero SAE 1040 a los 766 días de exposición, Serie 1



(a) Barra de acero SAE 1040 decapada. (b) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.89. Micrográficas de la superficie de la barra de acero SAE 1040 decapada, después de estar embebida en mortero durante 766 días, Serie1. En (a) y (b), se observa la superficie corroída.

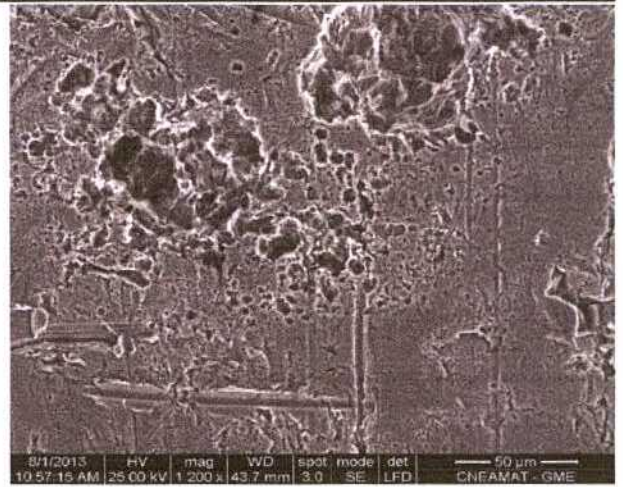
Acero SAE 1040 a los 1200 días de exposición, Serie 1.



(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar. (b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.

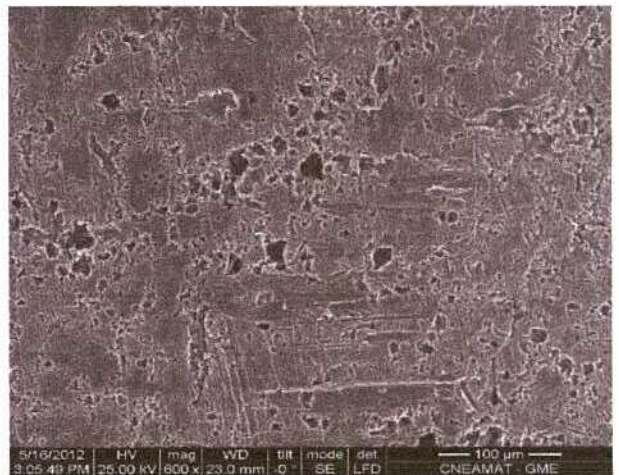
Figura 5.90. Micrografías de las barras de acero SAE 1040, después de 1200 días de estar embebida en mortero, Serie 1: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 2. (Barras embebidas en mortero con 1% Cl^-)

Acero SAE 1040 a los 772 días de exposición, Serie 2



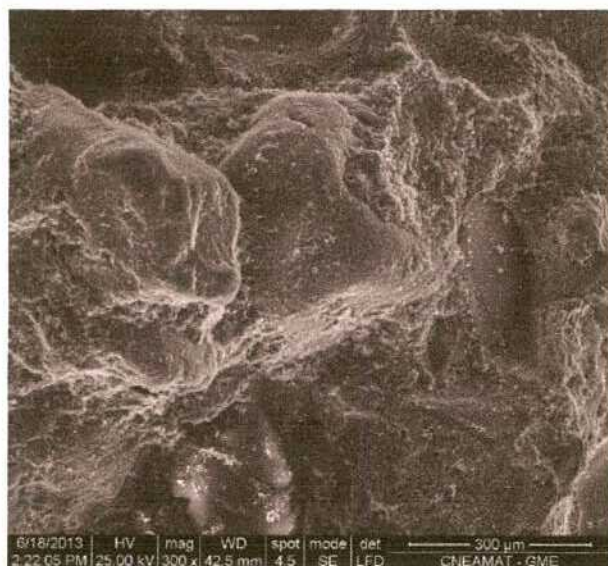
(a) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(a) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.91. Micrografías de la superficie de la barra de acero SAE 1040 decapada, después de estar embebida en mortero con 1% Cl^- durante 772 días, Serie 2.

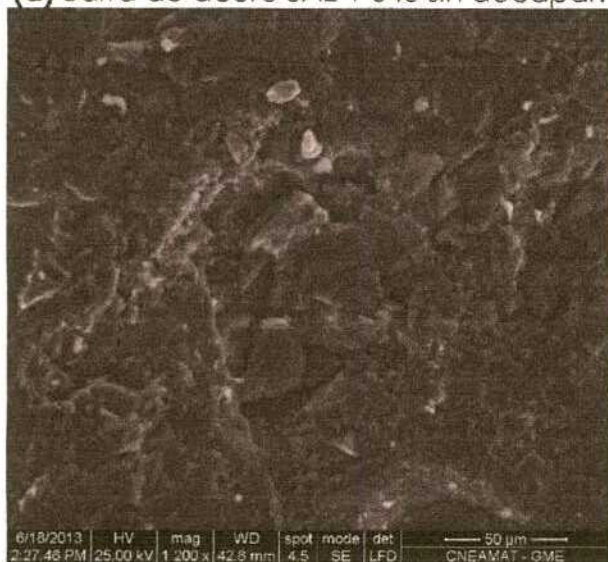
Acero SAE 1040 a los 1160 días de exposición, Serie 2



(a) Barra de acero SAE 1 040 sin decapar.



(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.

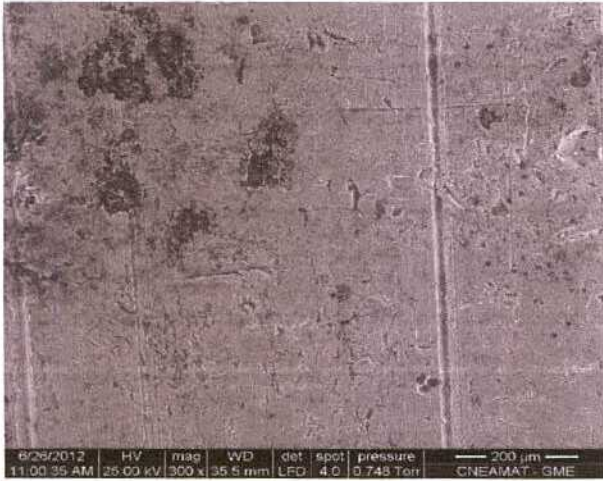


(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.92. Micrografías de las barras de acero SAE 1040 después de estar embebidas en mortero con $1\% \text{Cl}^-$ durante 1160 días, Serie2: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 3. (Barras embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98 %HR)

Acero SAE 1040 a los 773 días de exposición, Serie 3



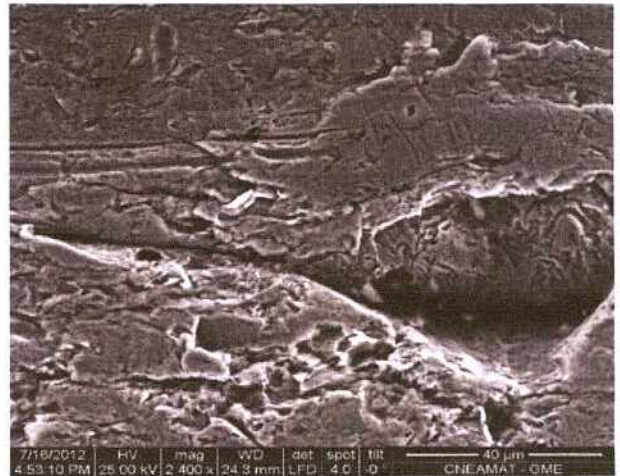
(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



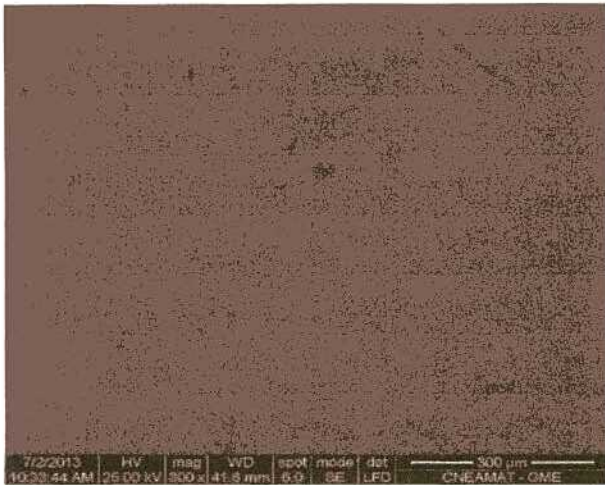
(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



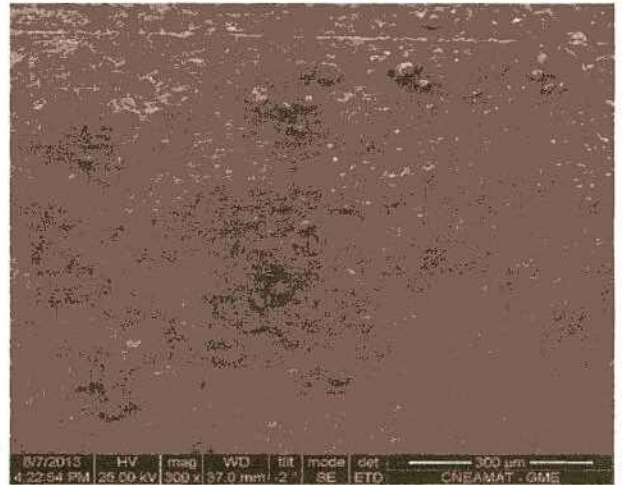
(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.93. Micrografías de las barras de acero SAE 1040, después de 773 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

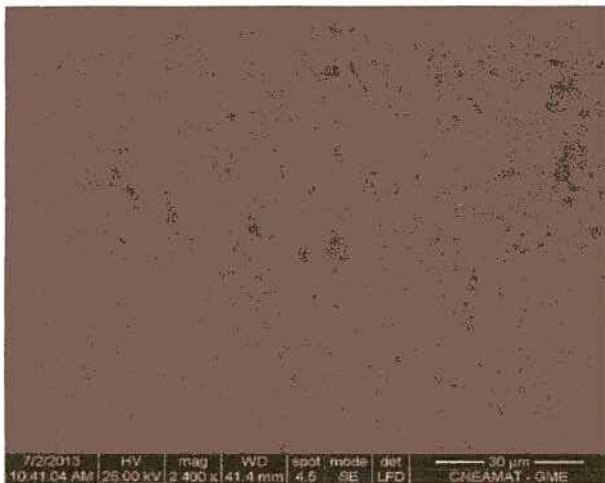
Acero SAE 1040 a los 1110 días de exposición, Serie 3



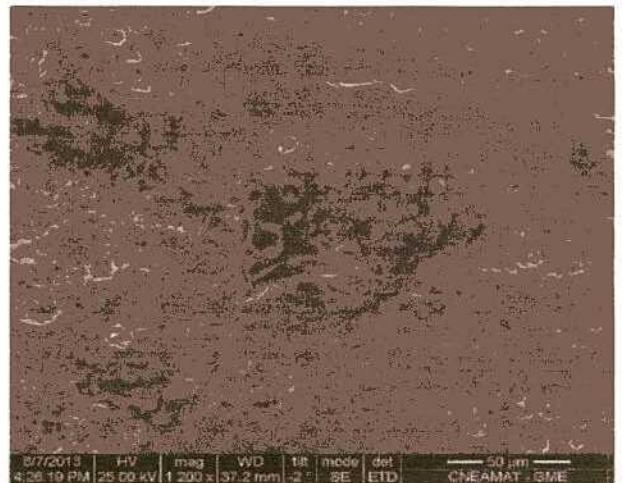
(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.94. Micrográficas de las barras de acero SAE 1040, después de 1110 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ **Serie 4. (Barras embebidas en mortero sumergido en agua de mar)**

Acero SAE 1040 a los 771 días de exposición, Serie 4

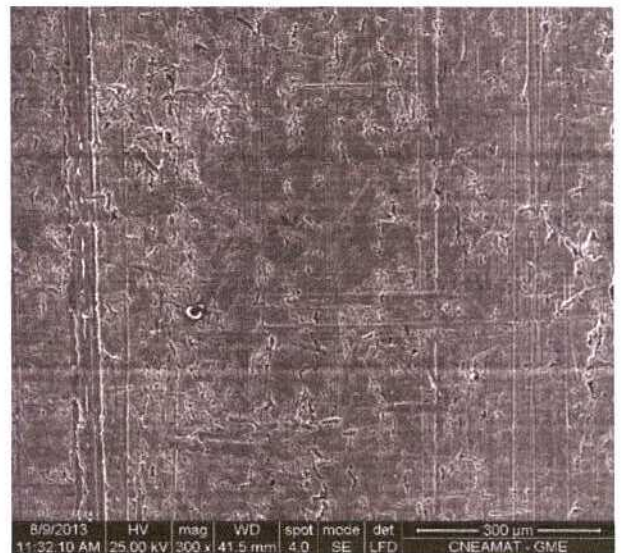


Figura 5.95. Micrografía de la barra de acero SAE 1040 después de estar embebida en mortero sumergido en agua de mar durante 771 días, Serie 4. En la imagen se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica de la barra, sin decapar.

Acero SAE 1040 a los 1110 días de exposición, Serie 4



(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



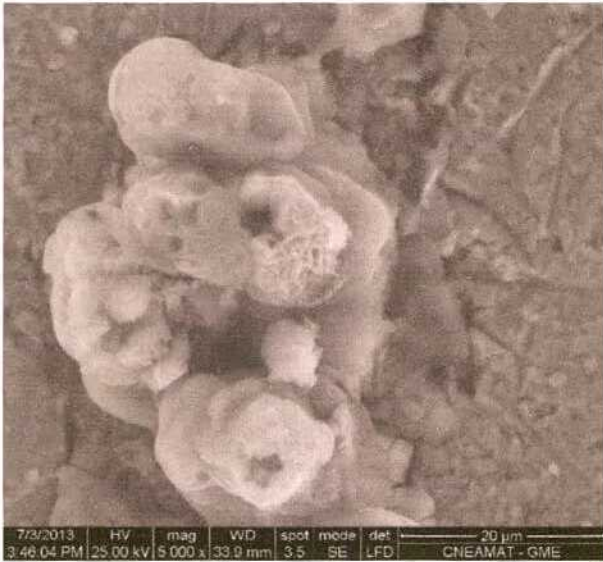
(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



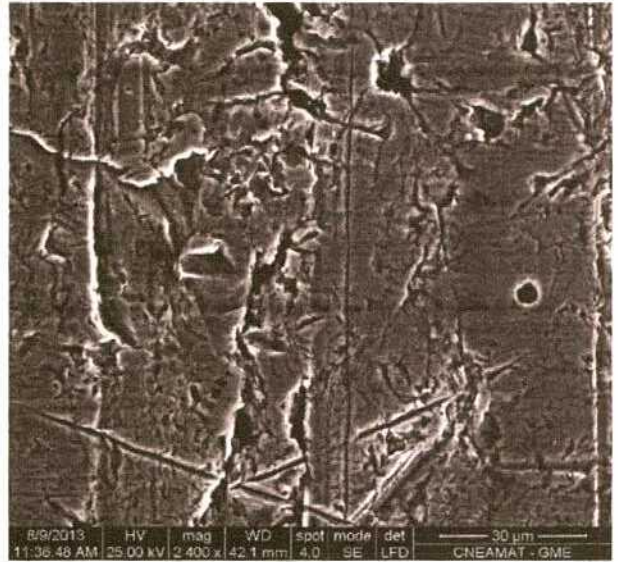
(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(e) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(f) Barra de acero SAE 1040 decapada.

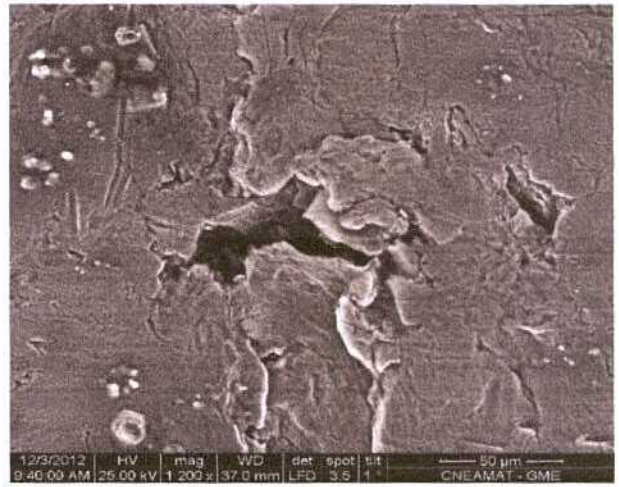
Figura 5.96. Micrografías de las barras de aluminio después de estar embebidas en mortero sumergido en agua de mar durante 1110 días, Serie 4: en (a), (b) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (e), se observan la superficies corroídas.

➤ **Serie 5. (Barras embebidas en mortero y 98% HR)**

Acero SAE 1040 a los 560 días de exposición, Serie 5



(a) Barra de acero SAE 1040 decapada.



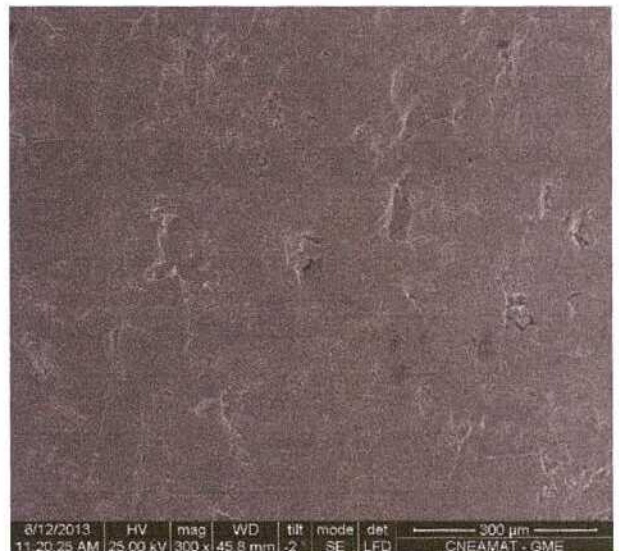
(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.97. Micrografías de la barra de acero SAE 1040 después de estar embebidas en mortero y 98%HR durante 560 días, Serie 5: en (a) y (b) se observa la superficie corroída.

Acero SAE 1040 a los 792 días de exposición, Serie 5



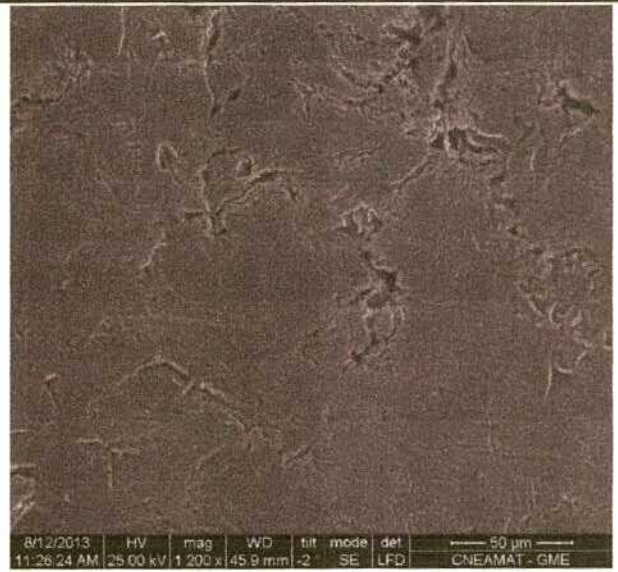
(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



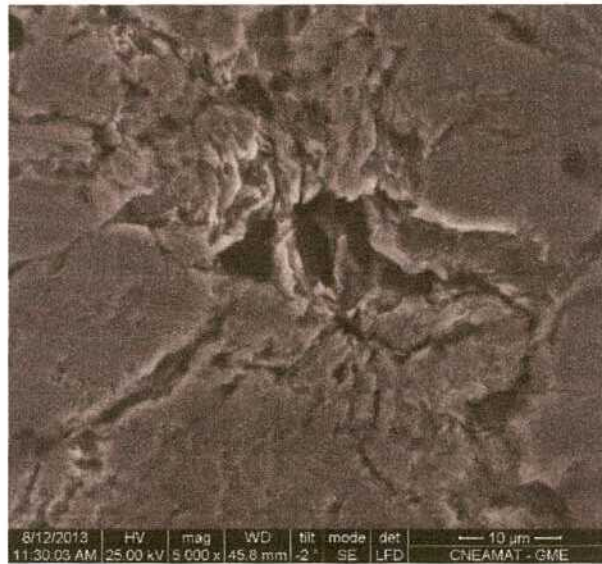
(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.

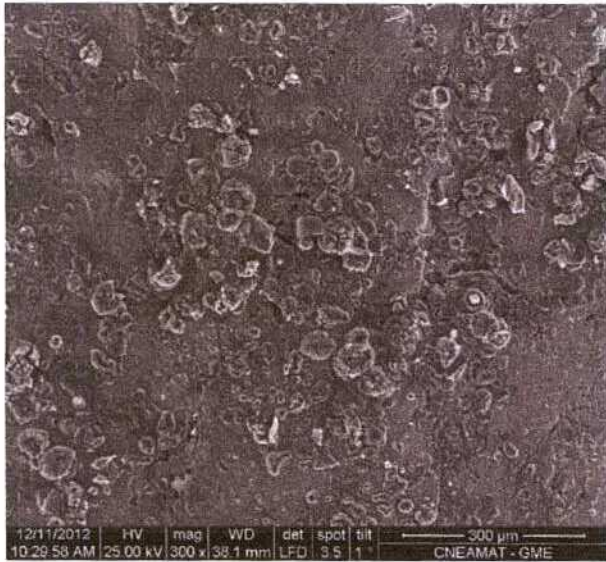


(e) Barra de acero SAE 1040 decapada.

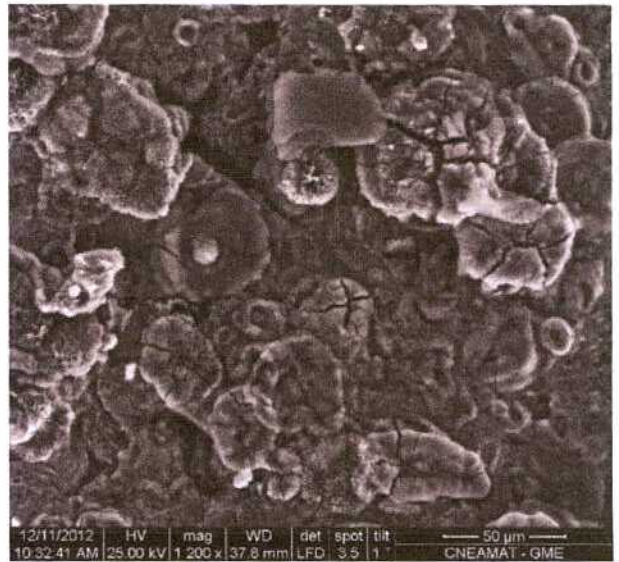
Figura 5.98. Micrografías de las barras de acero SAE 1040 después de estar embebidas en mortero y 98%HR durante 792 días, Serie 5: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (e) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 6. (Barras embebidas en mortero con 1%Cl⁻ y 98% HR)

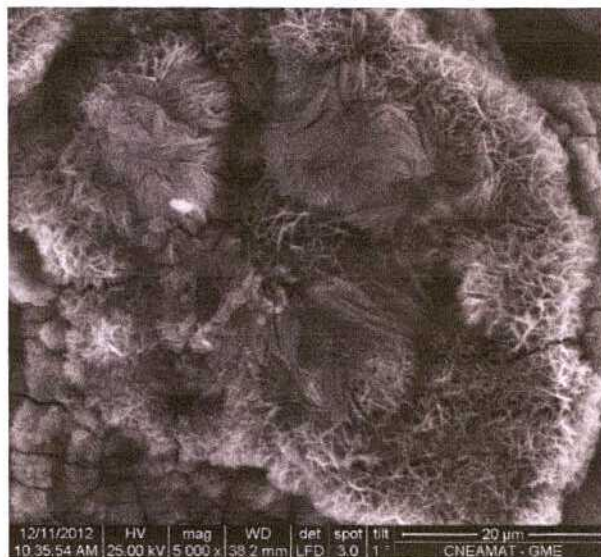
Acero SAE 1040 a los 560 días de exposición, Serie 6



(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(b) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.

Figura 5.99. Micrografías de la barra de acero SAE 1040 sin decapar después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ y 98% HR, durante 560 días, Serie 6: en (a), (b) y (c) se observan los productos de corrosión.

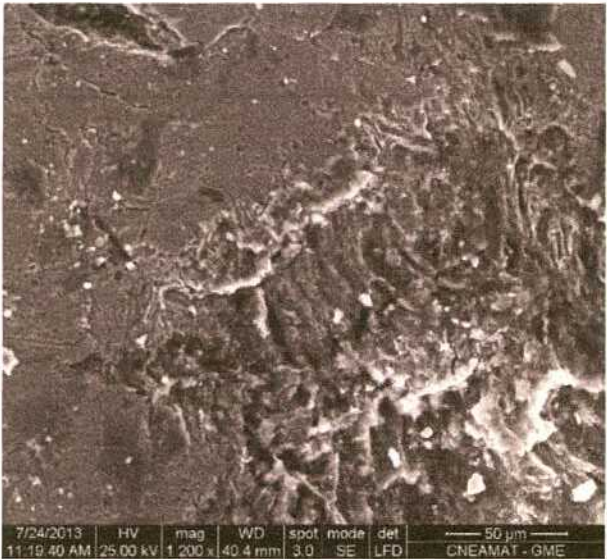
Acero SAE 1040a los 788 días de exposición, Serie 6



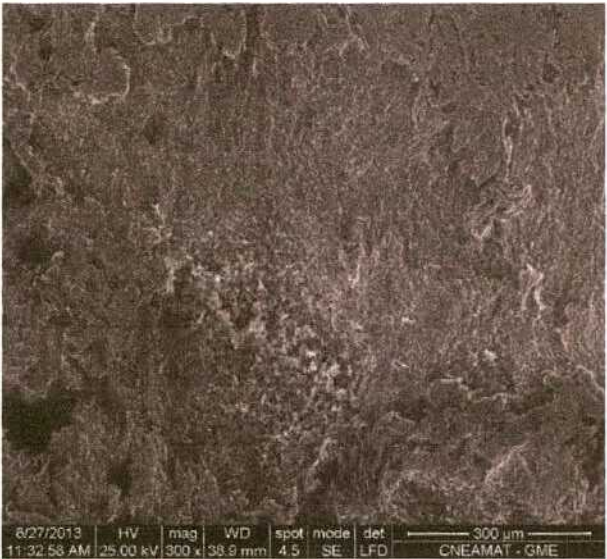
(a) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



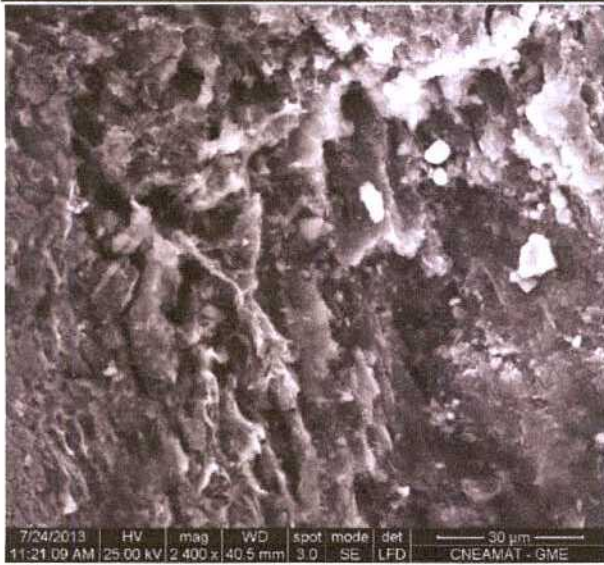
(b) Barra de acero SAE 1040 decapada.



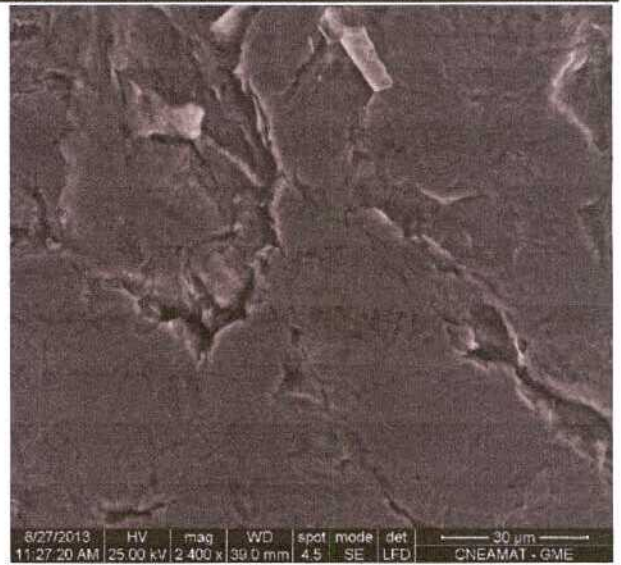
(c) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(d) Barra de acero SAE 1040 decapada.



(e) Barra de acero SAE 1040 sin decapar.



(f) Barra de acero SAE 1040 decapada.

Figura 5.100. Micrografías de la barras de acero SAE 1040 después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- y 98% HR, durante 788 días, Serie 6: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

Difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de identificación de los productos de corrosión que pudieron ser extraídos de la barra de acero SAE 1040 de la Serie 2.

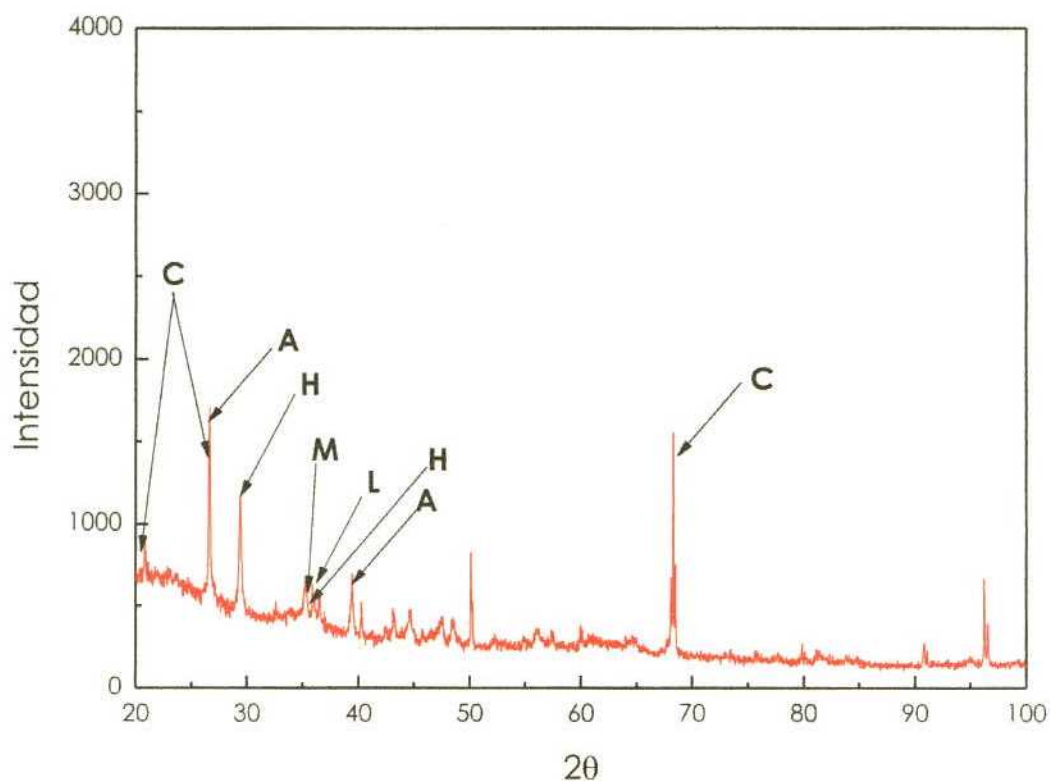


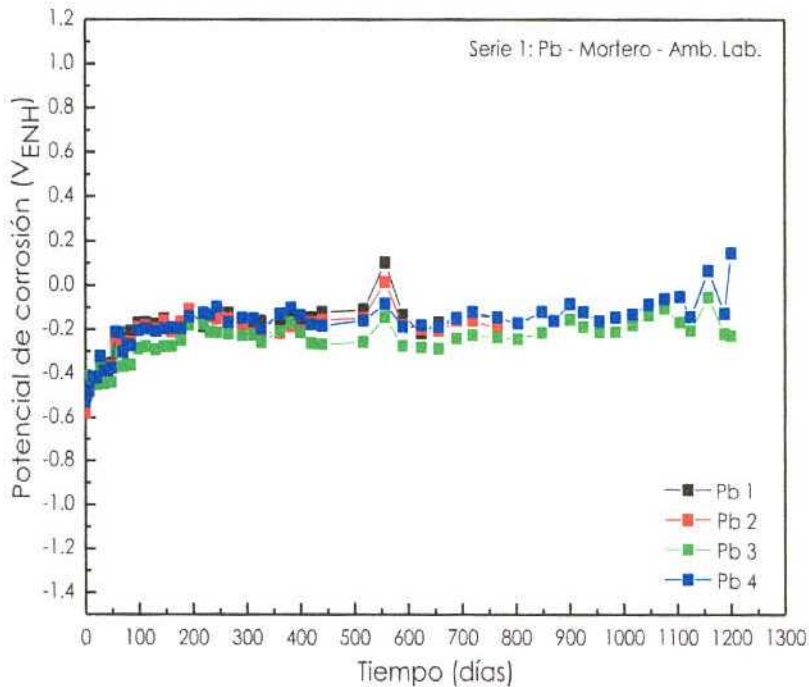
Figura 5.101. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de acero 1040, correspondiente a la Serie 2 (mortero con 1% Cl⁻ en condiciones de laboratorio) a los 1160 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **C**= cuarzo, **A**= akaganeita, **H**= hedenbergita, **M**= magnetita y **L**= lepidicrocita.

Tabla 5.14. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de acero 1040 de la Serie 2 a los 1160 días de exposición.

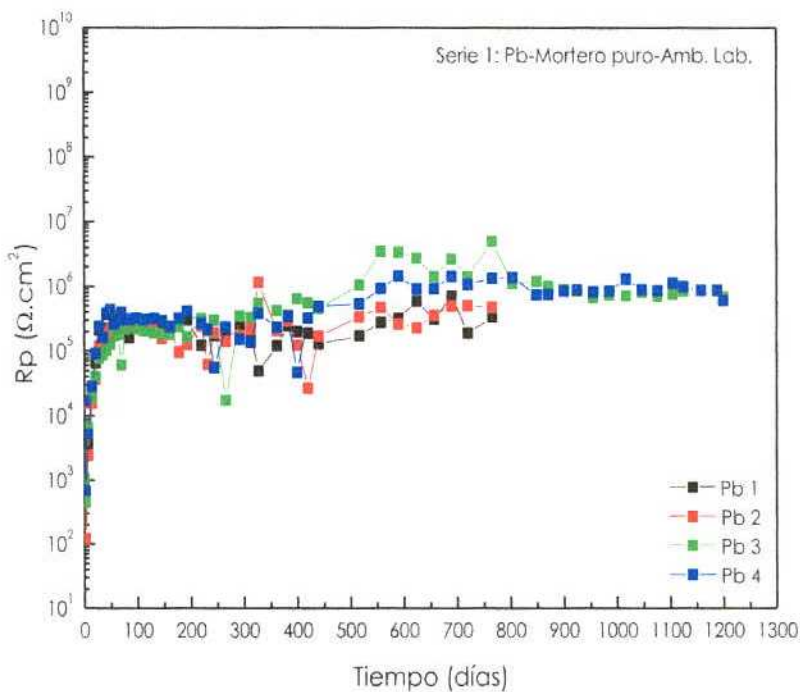
	(Fe10) Nombre del compuesto	Fórmula química
Productos de corrosión pertenecientes al acero	Akaganeita	Fe ₈ O ₁₆ Cl _{1,35}
	Hedenbergita	Si ₂ Fe ₄ Ca ₄ O ₂₄
	Magnetita	Fe ₃ O ₄
	Lepidocrocita	Fe ₄ O ₈ H ₄
Productos pertenecientes al mortero	Cuarzo	SiO ₂

5.2.4 Plomo

5.2.4.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización

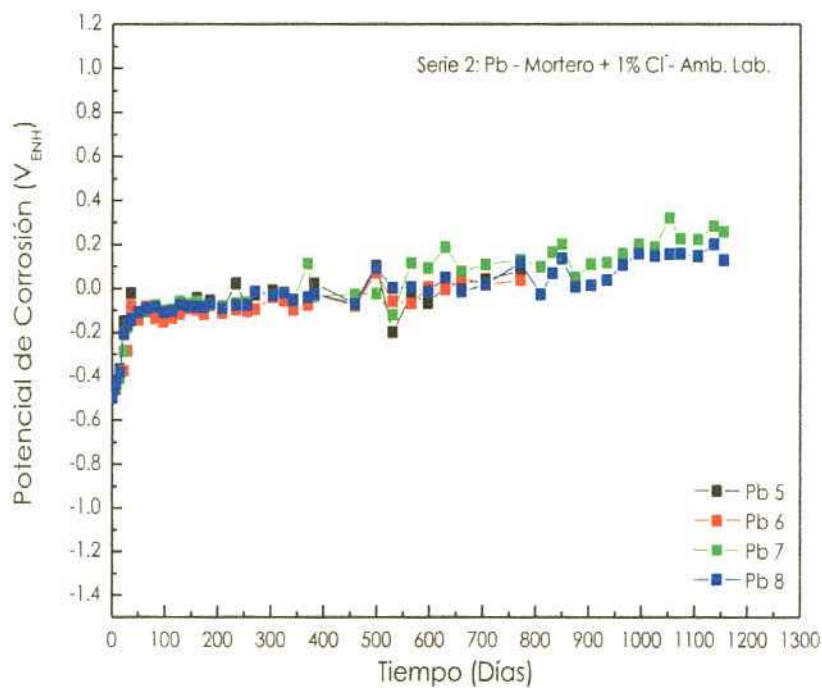


(a)

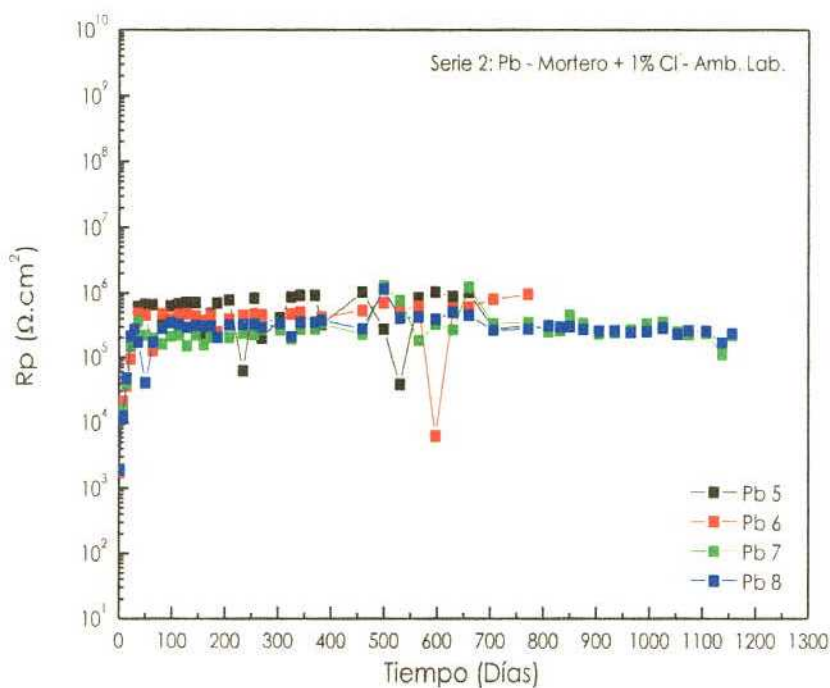


(b)

Figura 5.102. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 1. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 1.

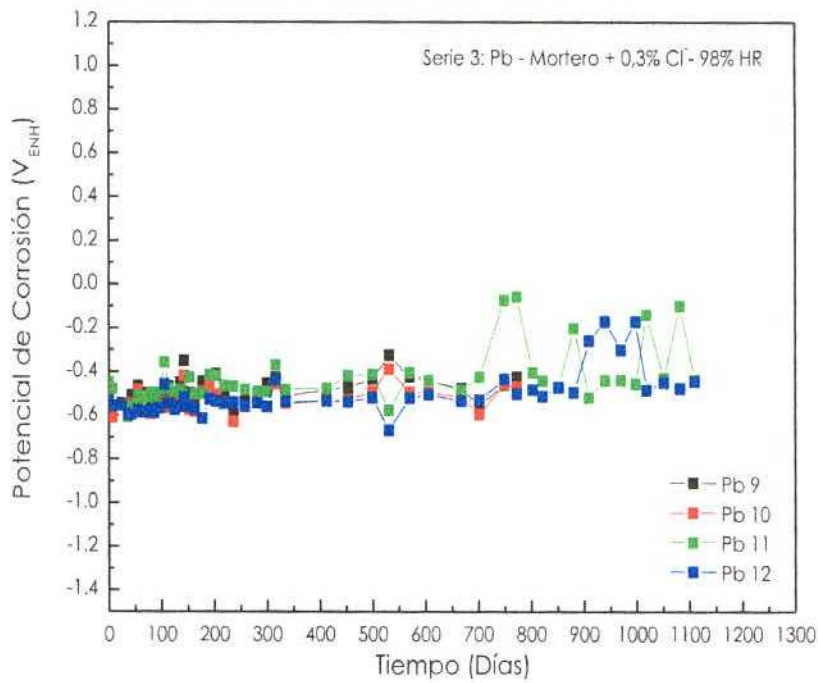


(a)

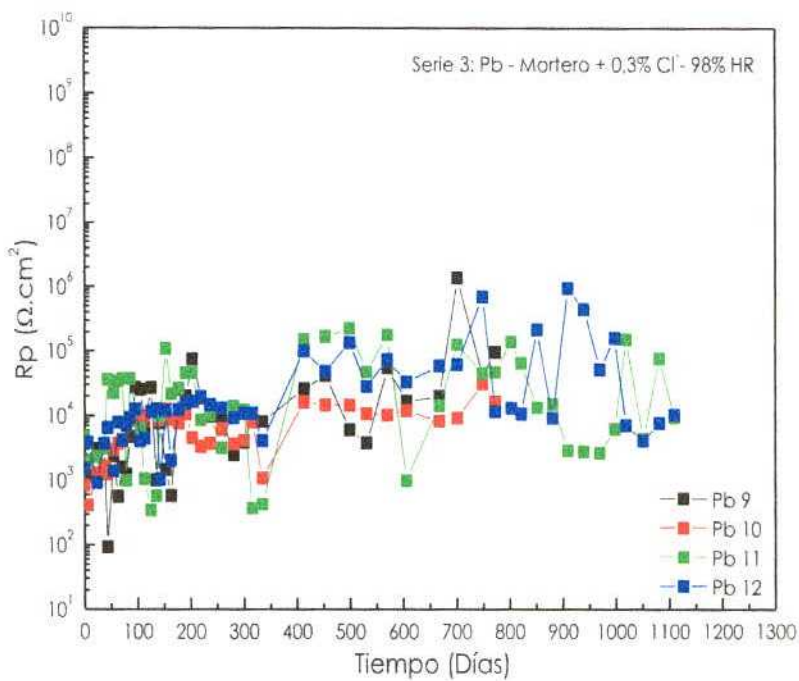


(b)

Figura 5.103. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 2. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 2.

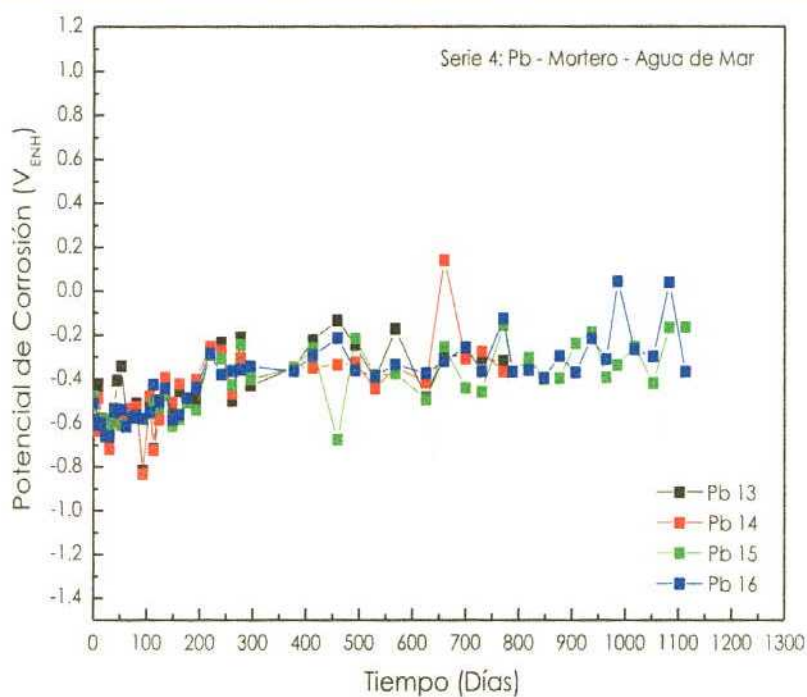


(a)

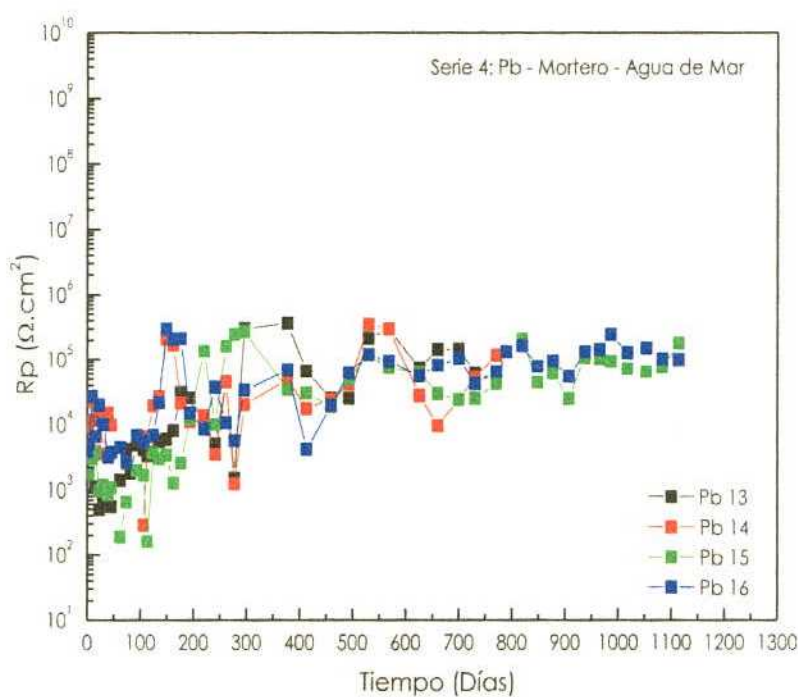


(b)

Figura 5.104. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 3. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 3.

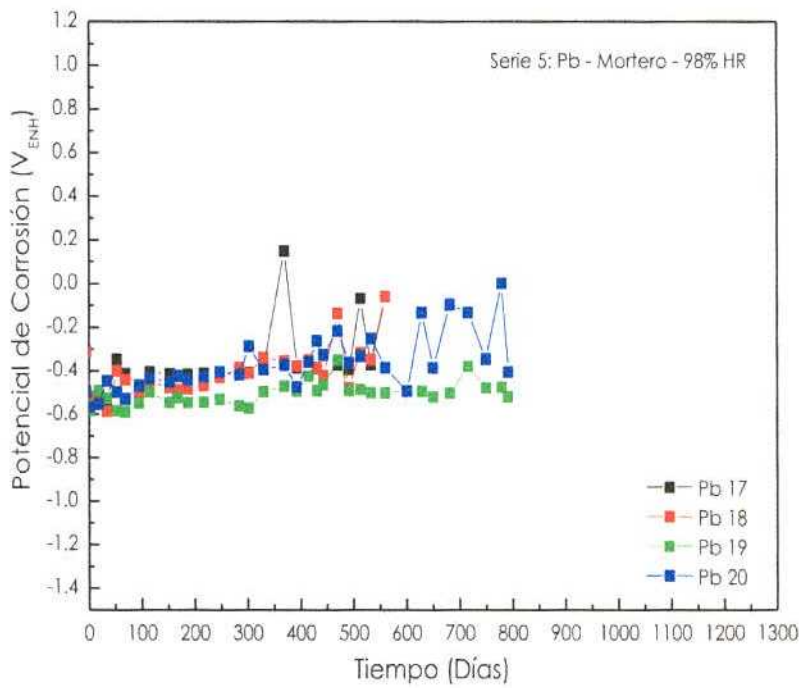


(a)

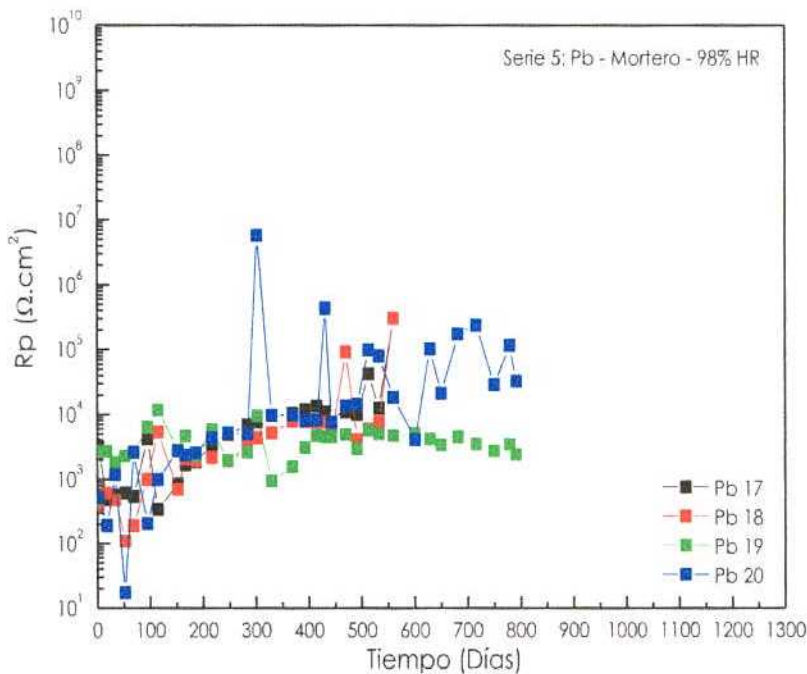


(b)

Figura 5.105. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 4. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 4.

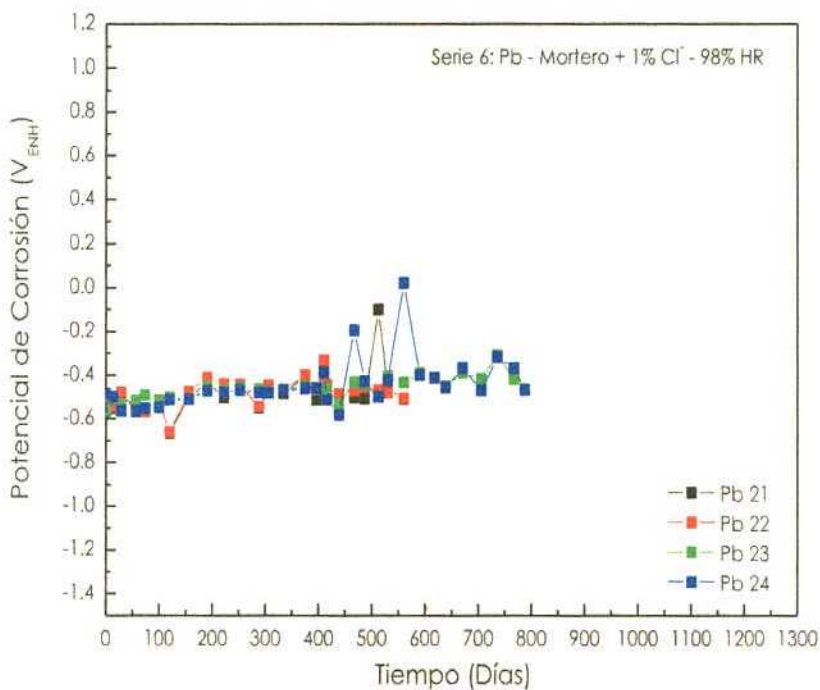


(a)

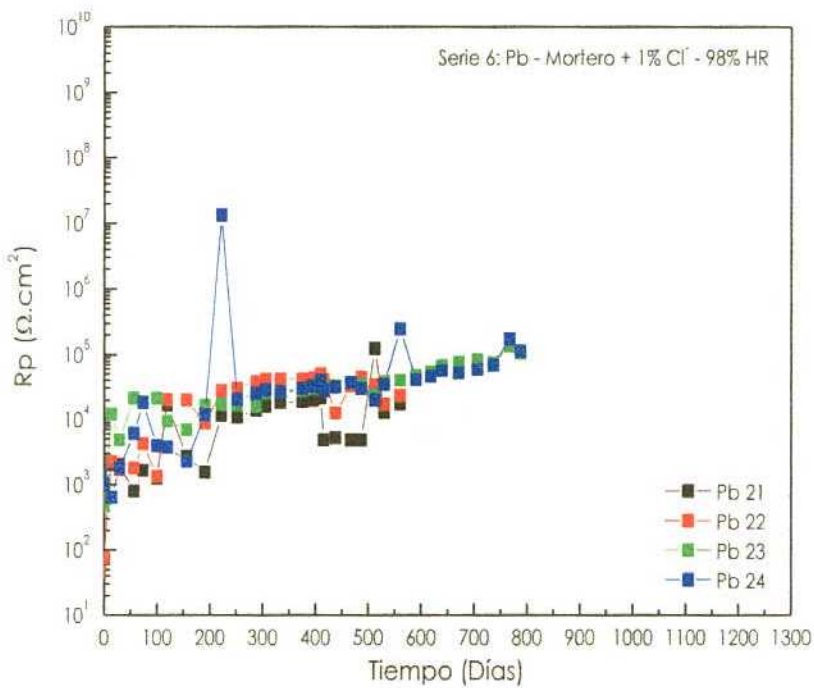


(b)

Figura 5.106. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 5. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 5.



(a)



(b)

Figura 5.107. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 6. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de plomo embebidas en las probetas de la Serie 6.

5.2.4.2 Ensayos gravimétricos

En la **Tabla 5.15 (a) - (f)**, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados en todas las barras de plomo, en las diferentes condiciones.

Tabla 5.15. Pérdida de peso por unidad de tiempo y área para las barras de plomo.

Tabla 5.15 (a). Plomo en Serie 1.

Serie 1	Ensayo realizado a los 766 días		Ensayo realizado a los 1200 días	
	Pb 1	Pb 2	Pb 3	Pb 4
w (g/cm ² .s)	1,6584x10 ⁻¹⁰	2,1267x10 ⁻¹⁰	2,8137x10 ⁻¹⁰	4,7822x10 ⁻¹⁰

Tabla 5.15 (b). Plomo en Serie 2.

Serie 2	Ensayo realizado a los 772 días		Ensayo realizado a los 1160 días	
	Pb 5	Pb 6	Pb 7	Pb 8
w (g/cm ² .s)	2,1028x10 ⁻¹⁰	1,8058x10 ⁻¹⁰	1,7548x10 ⁻¹⁰	1,7567x10 ⁻⁹



Figura 5.108. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de plomo de la Serie 1, a los 1200 días de exposición.



Figura 5.109. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de plomo de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

Tabla 5.15 (c). Plomo en Serie 3.

Serie 3	Ensayo realizado a los 773 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Pb 9	Pb 10	Pb 11	Pb 12
w (g/cm ² .s)	5,7822x10 ⁻¹⁰	3,2352x10 ⁻¹⁰	9,4662x10 ⁻¹⁰	2,1294x10 ⁻¹⁰

Tabla 5.15 (d). Plomo en Serie 4.

Serie 4	Ensayo realizado a los 771 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Pb 13	Pb 14	Pb 15	Pb 16
w (g/cm ² .s)	3,9732x10 ⁻¹⁰	1,9313x10 ⁻¹⁰	2,0512x10 ⁻¹⁰	1,8711x10 ⁻¹⁰

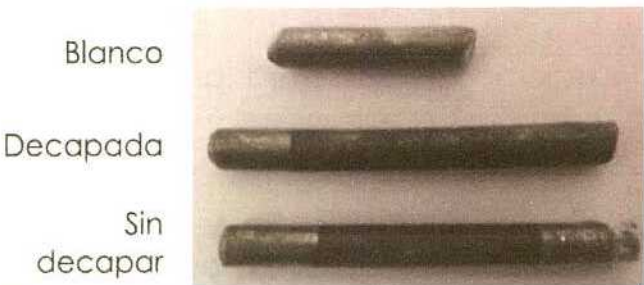


Figura 5.110. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de plomo de la Serie 3, a los 1110 días de exposición.



Figura 5.111. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de plomo de la Serie 4, a los 1110 días de exposición.

Tabla 5.15 (e). Plomo en Serie 5.

Serie 5	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 792 días	
	Pb 17	Pb 18	Pb 19	Pb 20
w (g/cm ² .s)	4,5972x10 ⁻⁹	3,8719x10 ⁻⁹	7,2433x10 ⁻¹⁰	3,8419x10 ⁻⁹

Tabla 5.15 (f). Plomo en Serie 6.

Serie 6	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 788 días	
	Pb 21	Pb 22	Pb 23	Pb 24
w (g/cm ² .s)	1,2695x10 ⁻⁹	1,0305x10 ⁻⁹	1,4938x10 ⁻⁹	3,5455x10 ⁻¹⁰

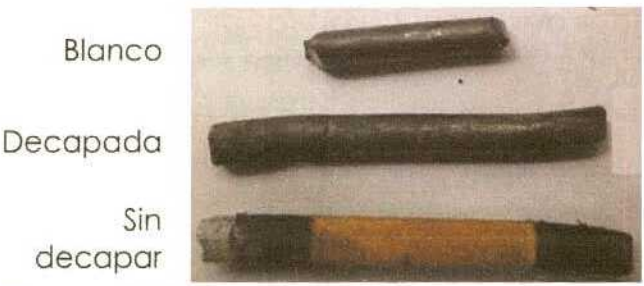


Figura 5.112. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de plomo de la Serie 5, a los 792 días de exposición.

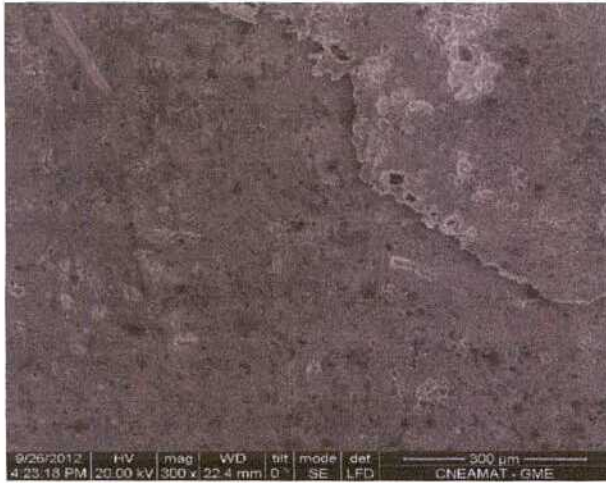


Figura 5.113. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de plomo de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

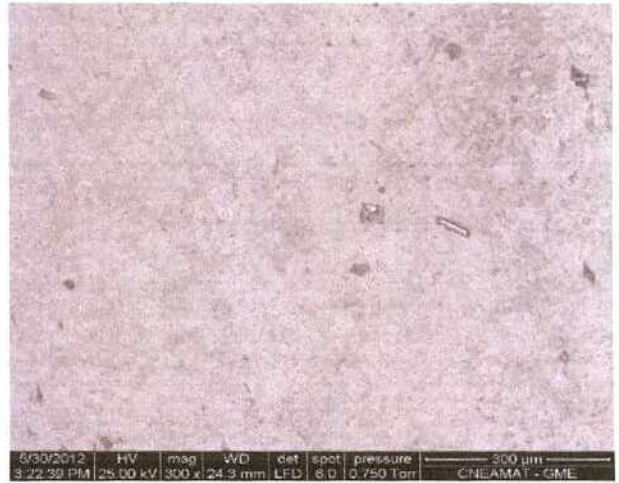
5.2.4.3 Caracterización por microscopia electrónica y difracción de rayos X

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

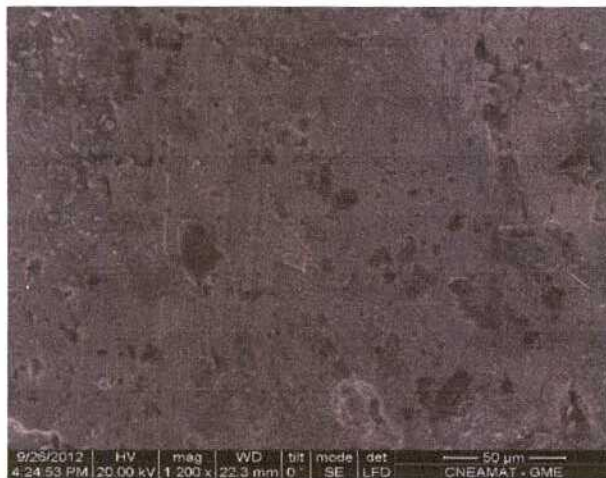
➤ Plomo- Blancos



(a) Blanco de plomo sin decapar.



(b) Blanco de plomo decapado.



(c) Blanco de plomo sin decapar.



(d) Blanco de plomo decapado.

Figura 5.114. Micrografías de la superficie de barras de plomo sin haber estado expuestas al medio corrosivo (blancos): (a) y (c) barra sin decapar; (b) y (d) barra decapada.

➤ Serie 1. (Barras en mortero)

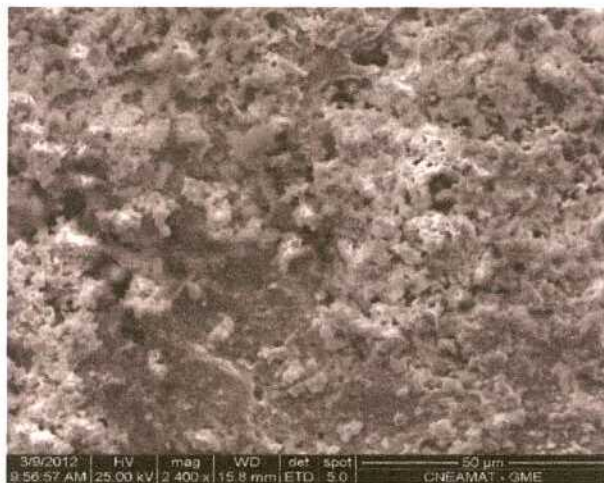
Plomo a los 766 días de exposición, Serie 1



(a) Barra de plomo decapada.



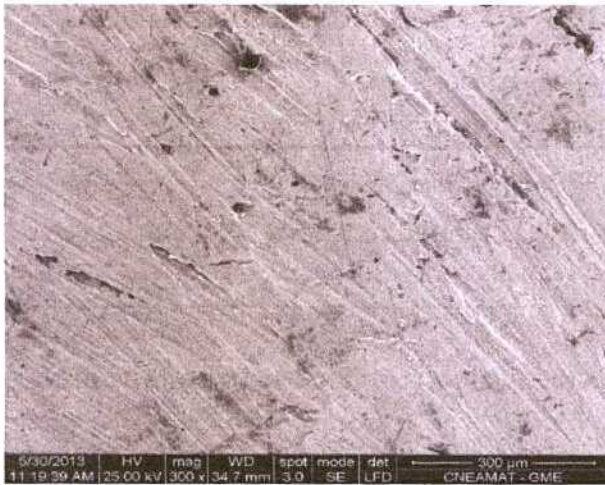
(b) Barra de plomo decapada.



(c) Barra de plomo decapada.

Figura 5.115. Micrografías de la superficie de la barra de plomo, después de estar embebida en mortero durante 766 días, Serie 1. En (a), (b) y (c) se observa la superficie corroída.

Plomo a los 1200 días de exposición, Serie 1



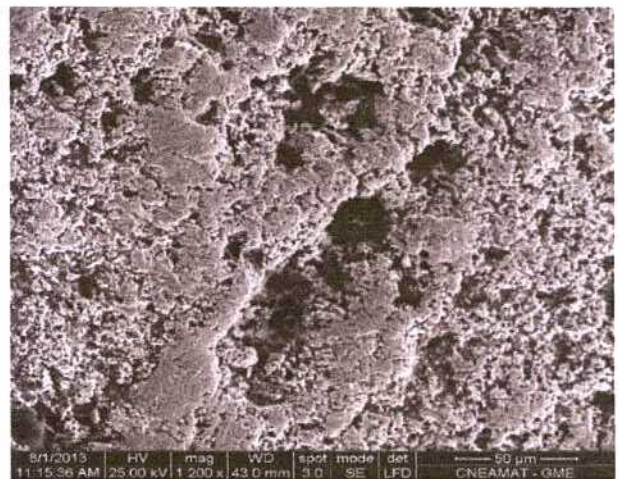
(a) Barra de plomo sin decapar.



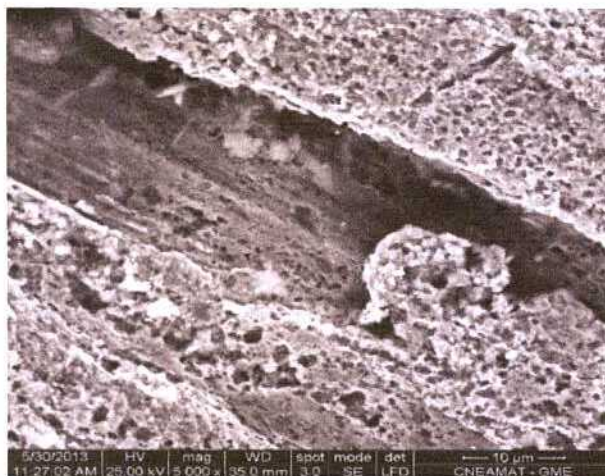
(b) Barra de plomo decapada.



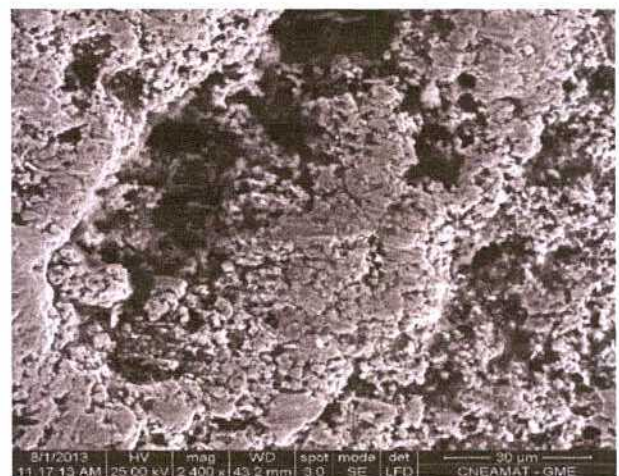
(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.



(e) Barra de plomo sin decapar.



(f) Barra de plomo decapada.

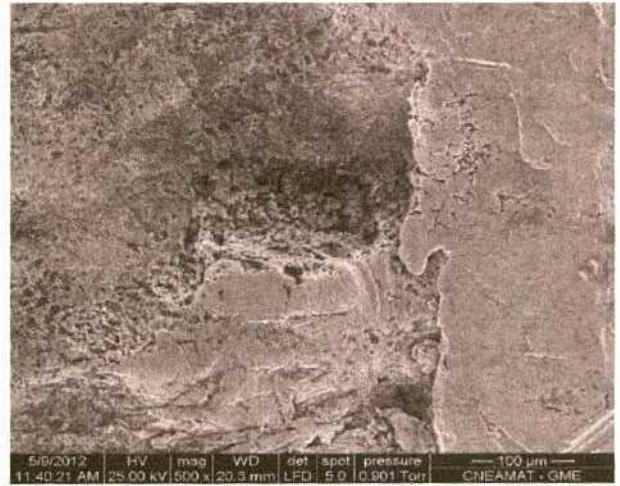
Figura 5.116. Micrografías de las barras de plomo, después de 1200 días de estar embebidas en mortero, Serie 1: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 2. (Barras embebidas en mortero con 1% Cl⁻)

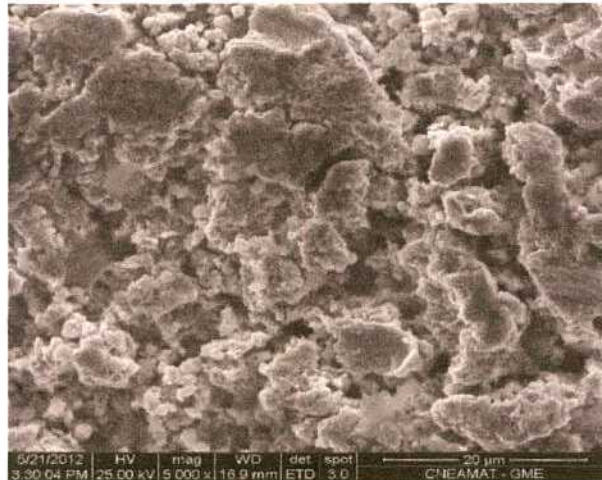
Plomo a los 772 días de exposición, Serie 2



(a) Barra de plomo decapada.



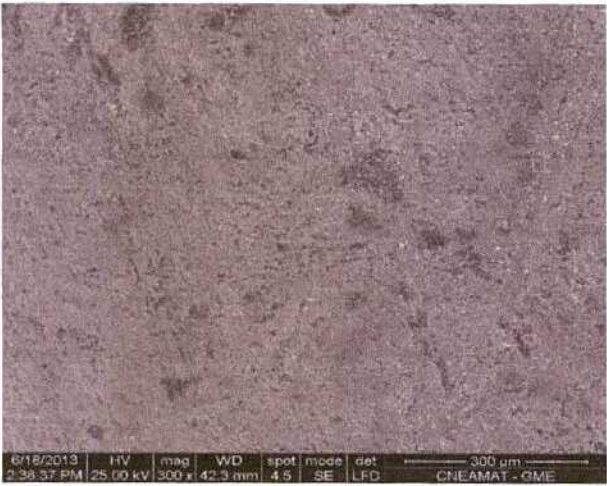
(b) Barra de plomo decapada.



(c) Barra de plomo decapada.

Figura 5.117. Micrografías de la barra plomo, después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ durante 772 días, Serie 2. En (a), (b) y (c) se observan las imágenes de la superficie corroída.

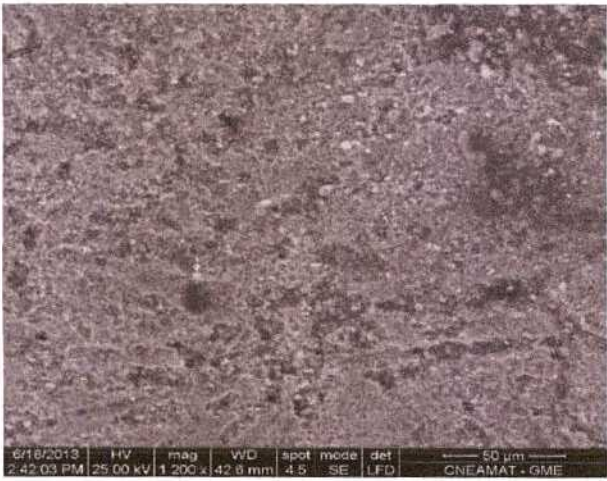
Plomo a los 1160 días de exposición, Serie 2



(a) Barra de plomo sin decapar.



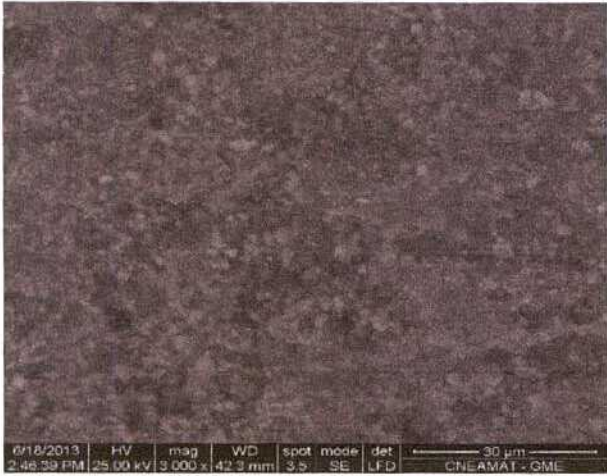
(b) Barra de plomo decapada.



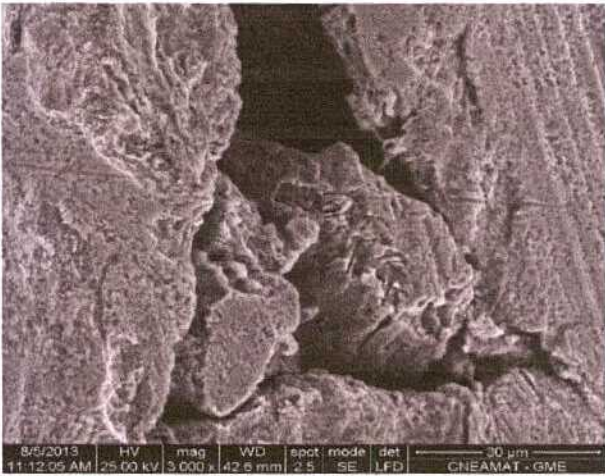
(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.



(e) Barra de plomo sin decapar.



(f) Barra de plomo decapada.

Figura 5.118. Micrografías de las barras de plomo después de estar embebidas en mortero con 1%Cl⁻ durante 1160 días, Serie2: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 3. (Barras embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98 %HR)

Plomo a los 773 días de exposición, Serie 3



(a) Barra de plomo sin decapar.



(b) Barra de plomo decapada.



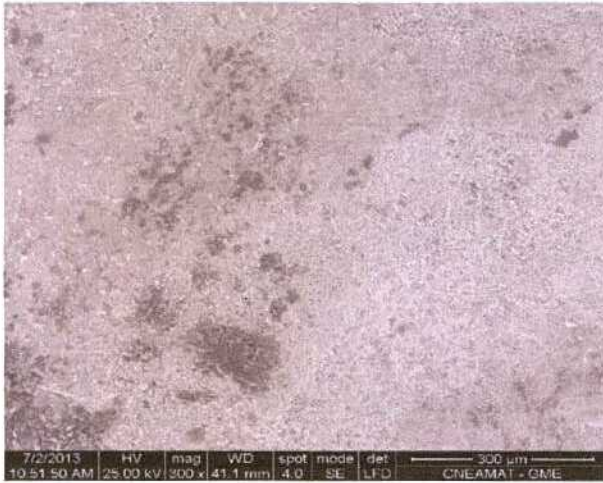
(c) Barra de plomo sin decapar.



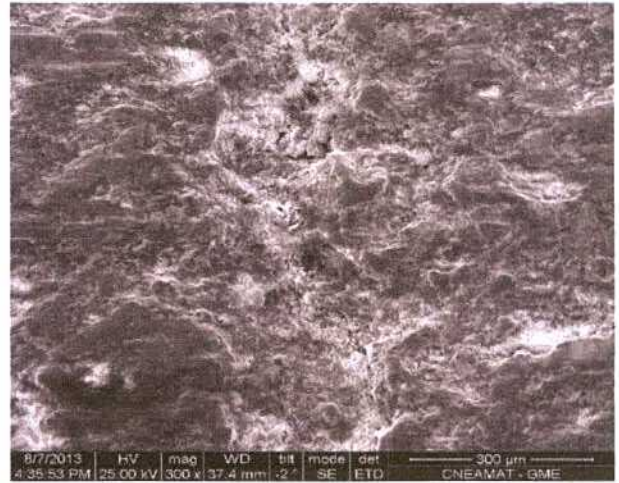
(d) Barra de plomo decapada.

Figura 5.119. Micrografías de las barras de plomo, después de 773 días de estar embebida en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

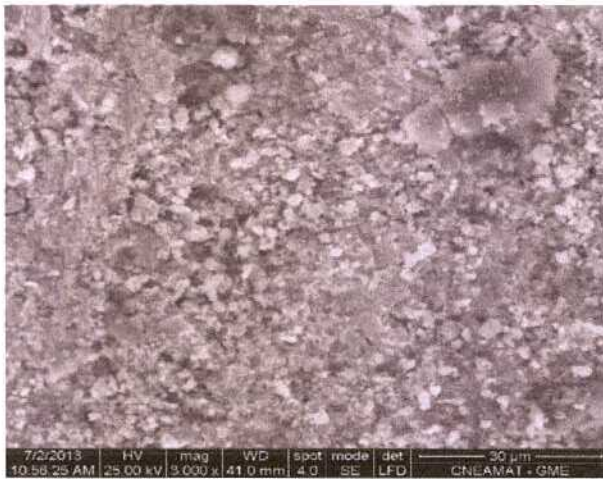
Plomo a los 1110 días de exposición, Serie3



(a) Barra de plomo sin decapar.



(b) Barra de plomo decapada.



(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.

Figura 5.120. Micrografías de las barras de plomo, después de 1110 días de estar embebida en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 4. (Barras embebidas en mortero sumergido en agua de mar)

Plomo a los 771 días de exposición, Serie 4



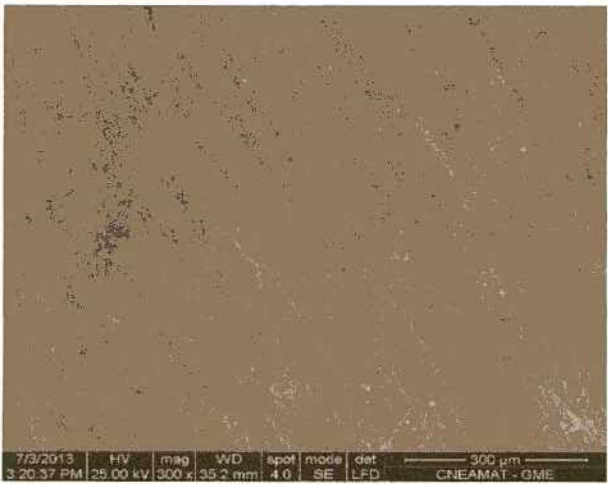
(a) Barra de plomo sin decapar.



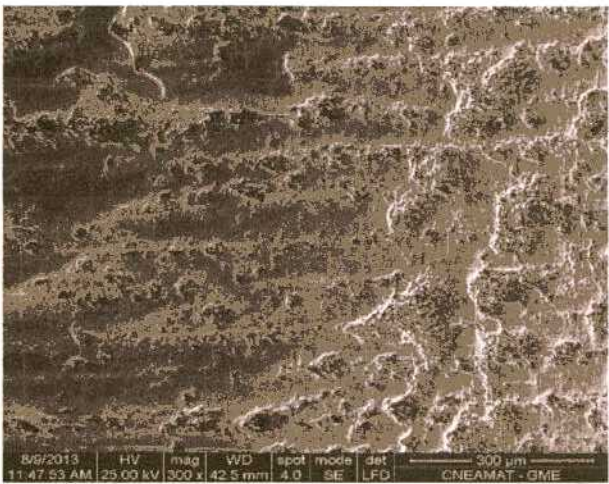
(b) Barra de plomo sin decapar.

Figura 5.121. Micrografías de las barras de plomo después de estar embebidas en mortero y sumergidos en agua de mar durante 771 días, Serie 4. En (a) y (b) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica.

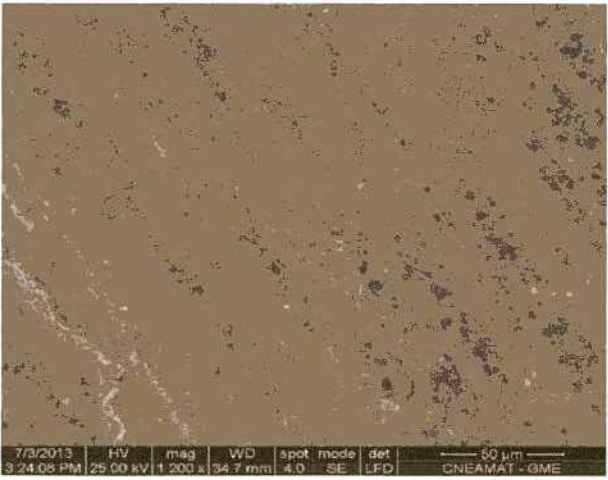
Plomo a los 1110 días de exposición, Serie 4



(a) Barra de plomo sin decapar.



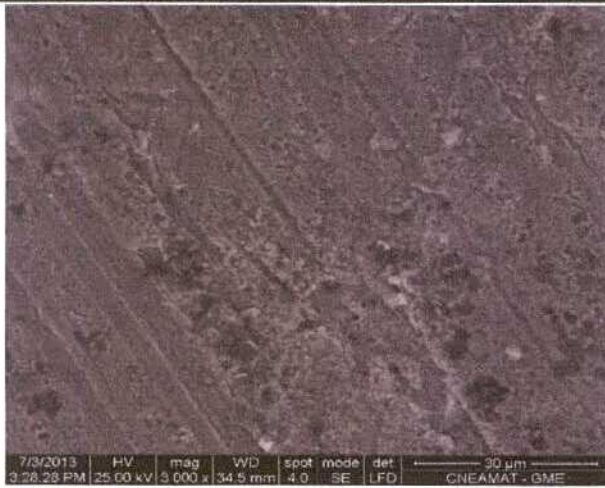
(b) Barra de plomo decapada.



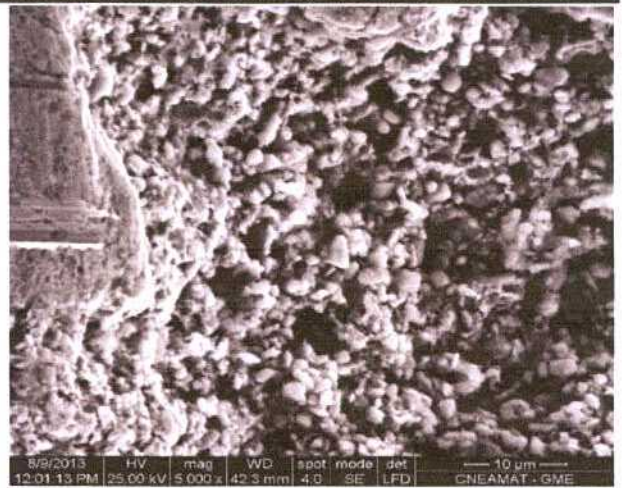
(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.



(e) Barra de plomo sin decapar.



(f) Barra de plomo decapada.

Figura 5.122. Micrografías de las barras de plomo después de estar embebidas en mortero y sumergidos en agua de mar durante 1110 días, Serie 4: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

➤ **Serie 5. (Barras embebidas en mortero y 98% HR)**

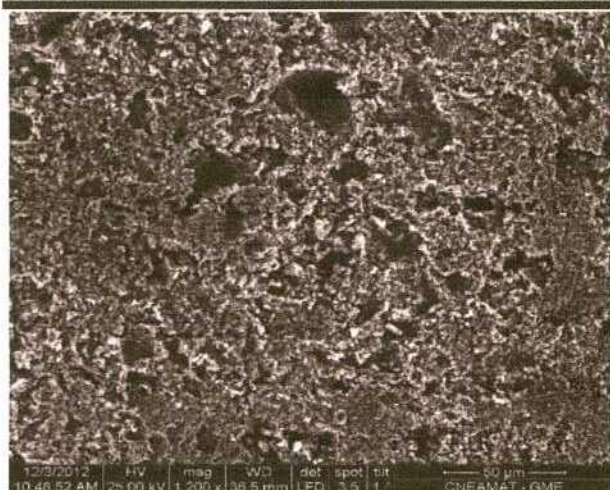
Plomo a los 560 días de exposición, Serie 5



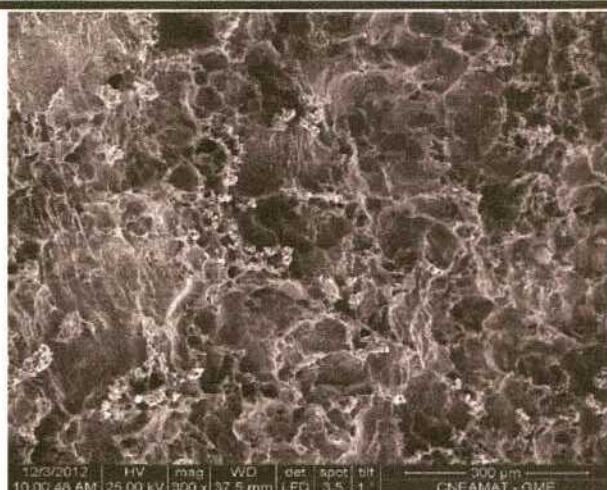
(a) Barra de plomo sin decapar.



(b) Barra de plomo decapada.



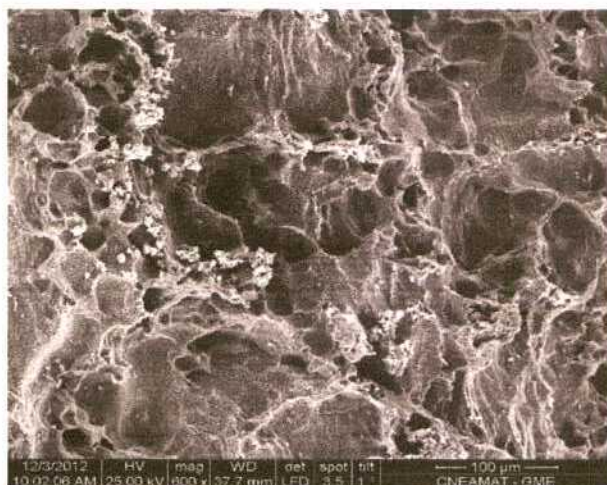
(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.



(e) Barra de plomo sin decapar.



(f) Barra de plomo decapada.

Figura 5.123. Micrografías de las barras de plomo después de estar embebidas en mortero y 98% HR durante 560 días, Serie 5: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

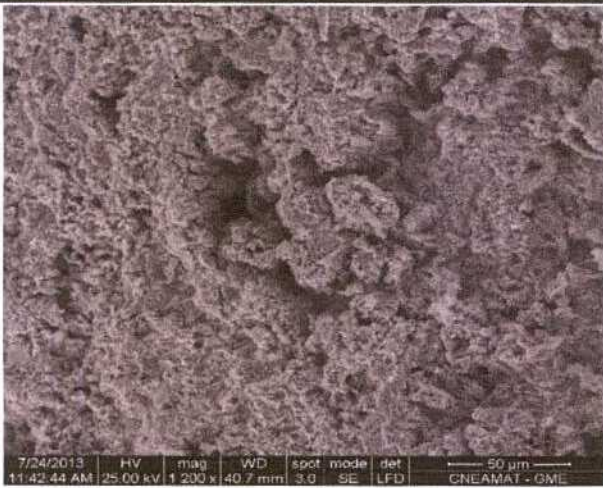
Plomo a los 792 días de exposición, Serie 5



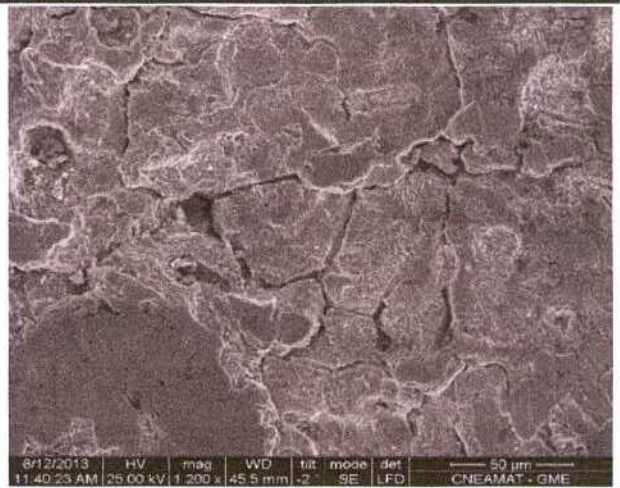
(a) Barra de plomo sin decapar.



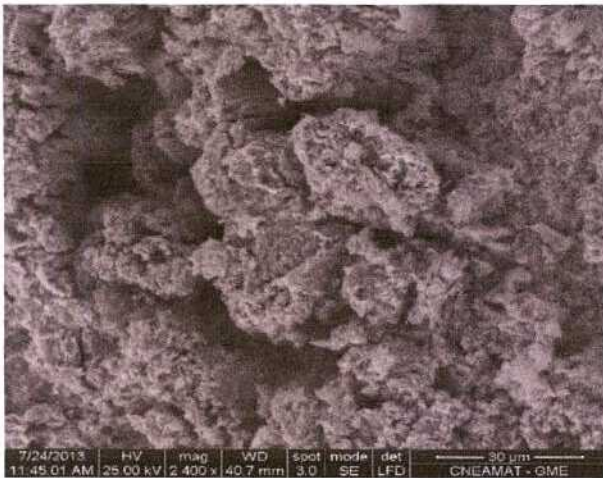
(b) Barra de plomo decapada.



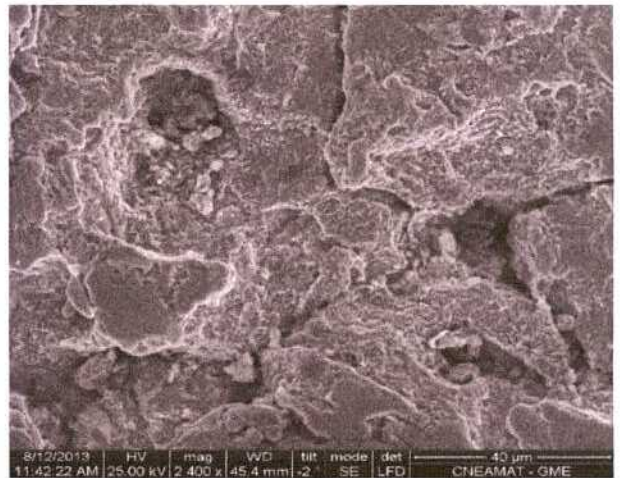
(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.



(e) Barra de plomo sin decapar.

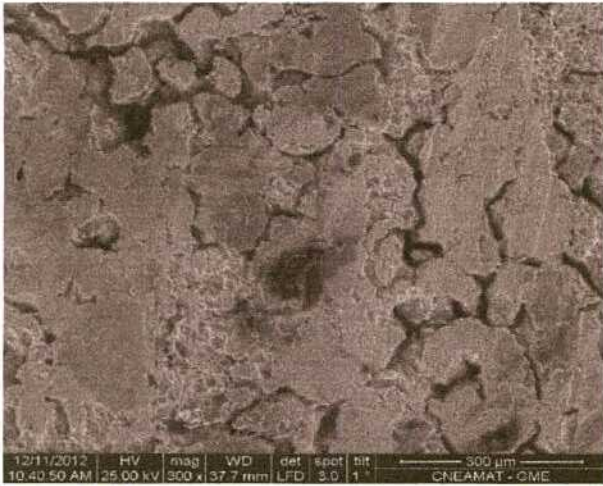


(f) Barra de plomo decapada.

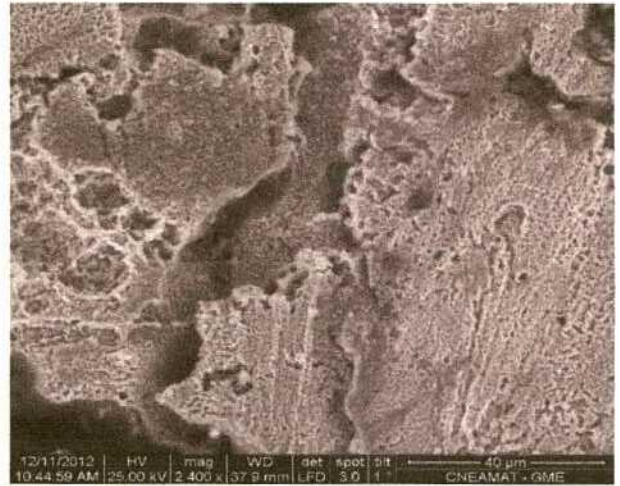
Figura 5.124. Micrografías de las barras de plomo después de estar embebidas en mortero y 98% HR durante 792 días, Serie 5: en (a), (c) y (e) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b), (d) y (f) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 6. (Barras embebidas en mortero con 1%Cl⁻ y 98% HR)

Plomo a los 560 días de exposición, Serie 6



(a) Barra de plomo decapada.



(b) Barra de plomo decapada.

Figura 5.125. Micrografía de la barra de plomo decapada después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ y 98% HR, durante 560 días, Serie 6: en (a) y (b) se observa la superficie corroída.

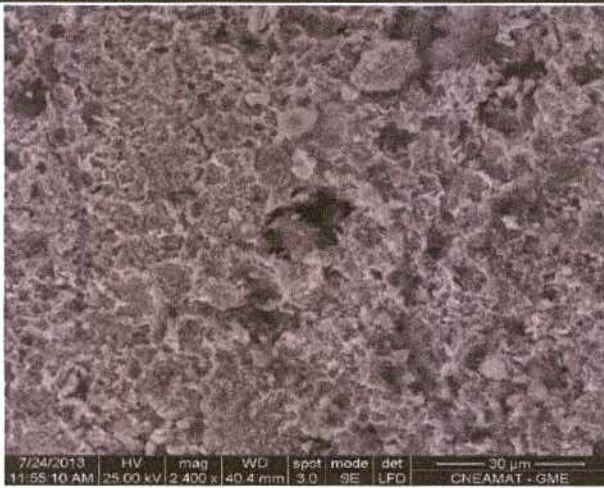
Plomo a los 788 días de exposición, Serie 6



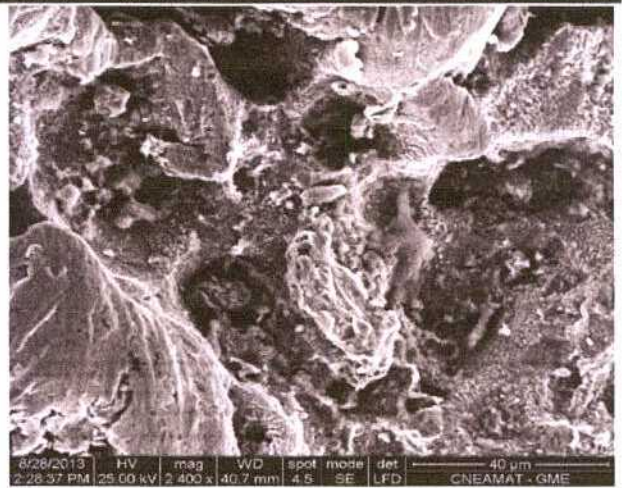
(a) Barra de plomo sin decapar.



(b) Barra de plomo decapada.



(c) Barra de plomo sin decapar.



(d) Barra de plomo decapada.

Figura 5.126. Micrografías de las barras de plomo después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- y 98% HR, durante 788 días, Serie 6: en **(a) y (c)** se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en **(b) y (d)** se observa la superficie corroída.

Difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de identificación de los productos de corrosión que pudieron ser extraídos de la barra de plomo en las diferentes condiciones.

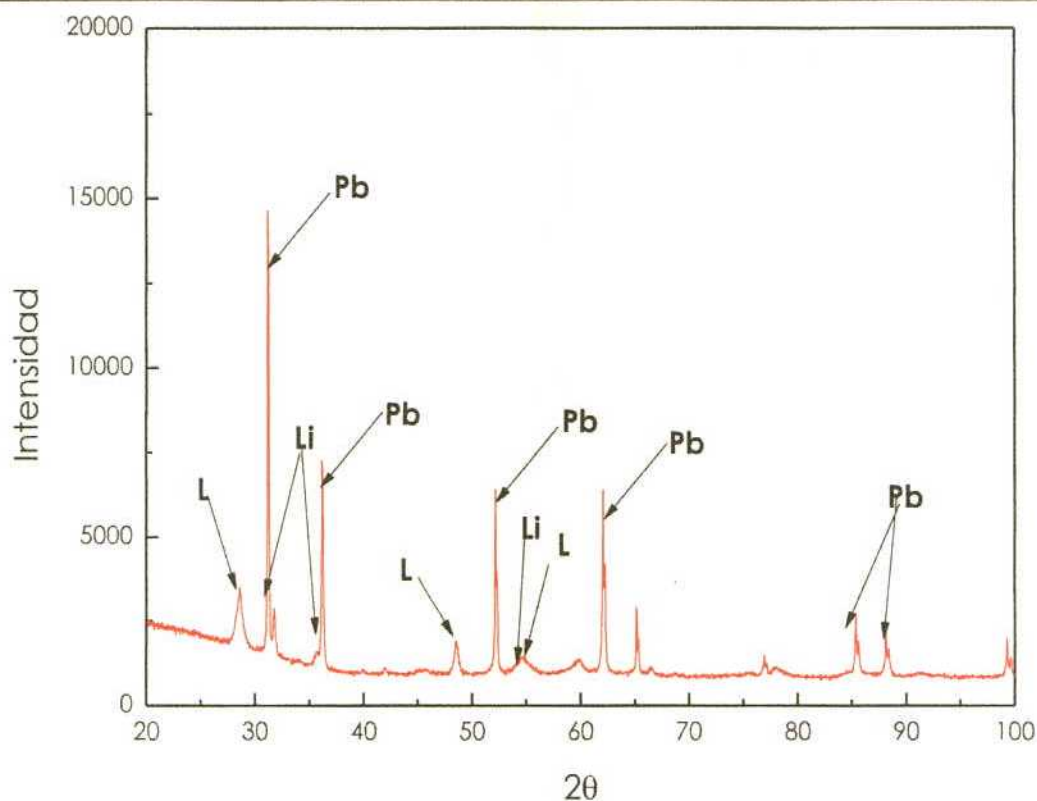


Figura 5.127. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de plomo, correspondiente a la Serie 1 (mortero en condiciones de laboratorio) a los 1200 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **L**=litargirio, **Pb**= plomo y **Li**= lima.

Tabla 5.16. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de plomo de la Serie 1 a los 1200 días de exposición.

	(P4) Nombre del compuesto	Fórmula química
Productos de corrosión pertenecientes al plomo	Plomo	Pb
	Litargirio	PbO
Productos pertenecientes al mortero	Lima	CaO

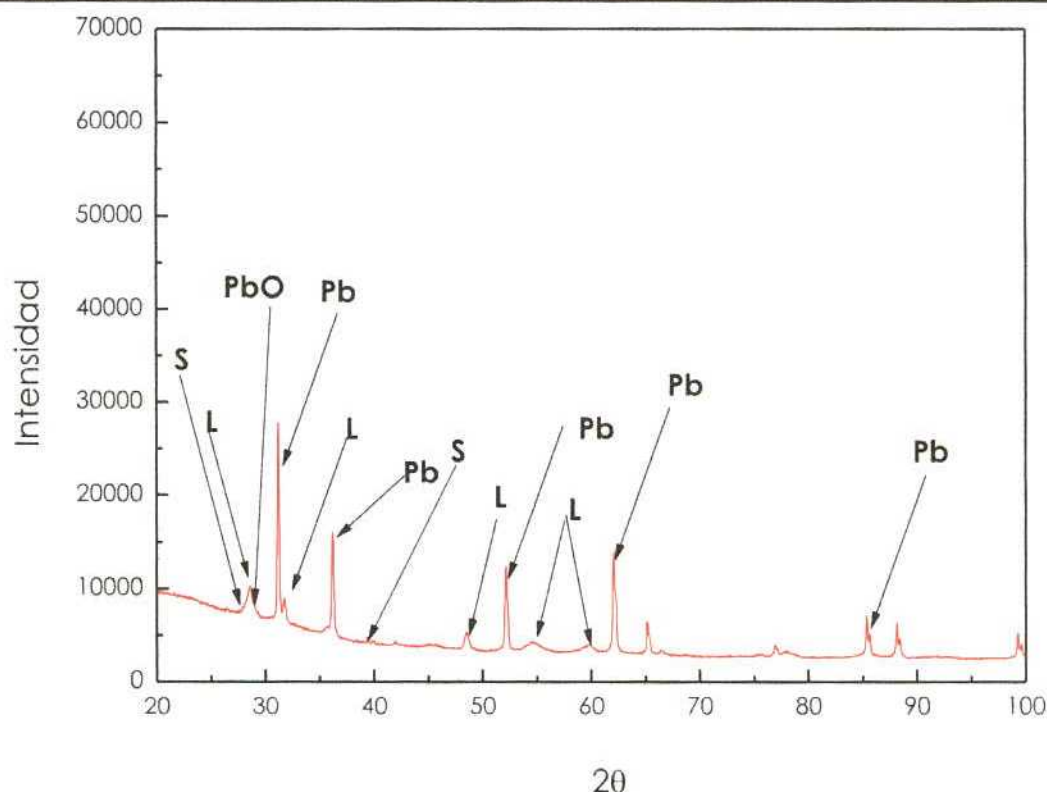


Figura 5.128. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de plomo, correspondiente a la Serie 2 (mortero con 1% Cl⁻ en condiciones de laboratorio) a los 772 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **L**=litargirio, **Pb**= plomo, **PbO**= PbO y **S**= silvita.

Tabla 5.17. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de plomo de la Serie 2 a los 772 días de exposición.

	(P6) Nombre del compuesto	Fórmula química
Productos de corrosión pertenecientes al plomo	Litargirio	PbO
	Plomo	Pb
	PbO	PbO
Productos pertenecientes al mortero	Silvita	KCl

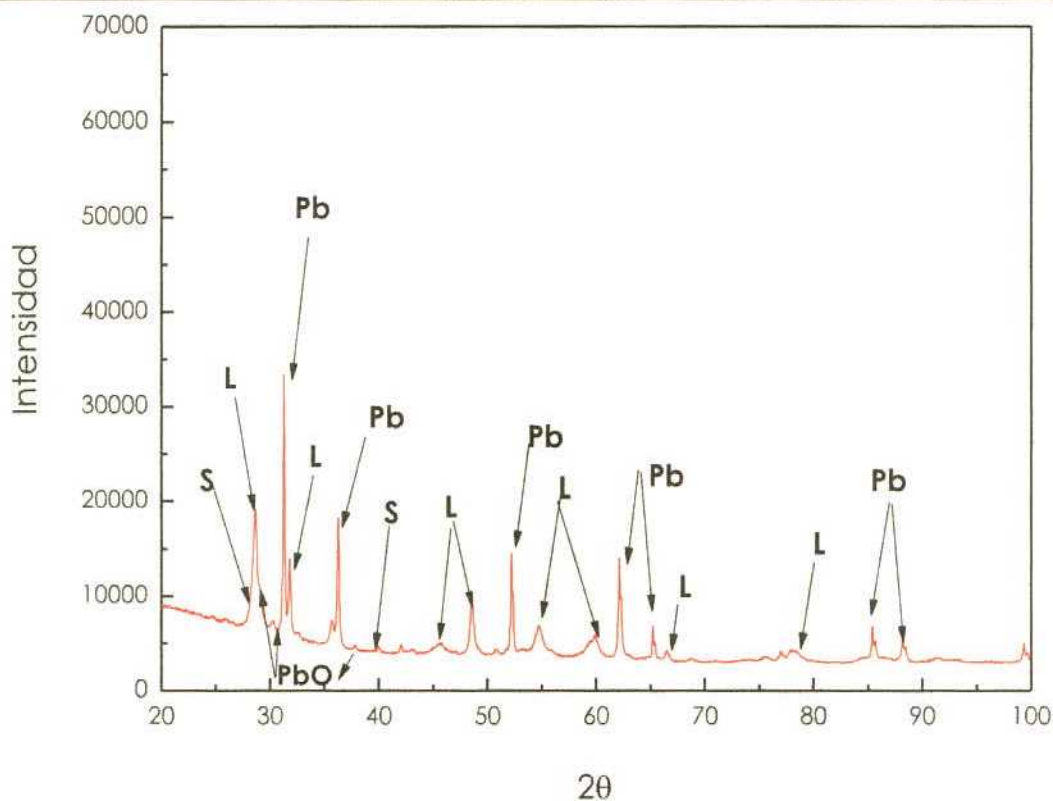


Figura 5.129. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de plomo, correspondiente a la Serie 3 (mortero con 0,3 % Cl^- y con 98% de HR) a los 773 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **L**=litargirio, **Pb**= plomo, **PbO**= PbO y **S**= silvita.

Tabla 5.18. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de plomo de la Serie 3 a los 773 días de exposición.

	(P9)Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al plomo	Litargirio	PbO
	Plomo	Pb
	PbO	PbO
Productos pertenecientes al mortero	Silvita	KCl

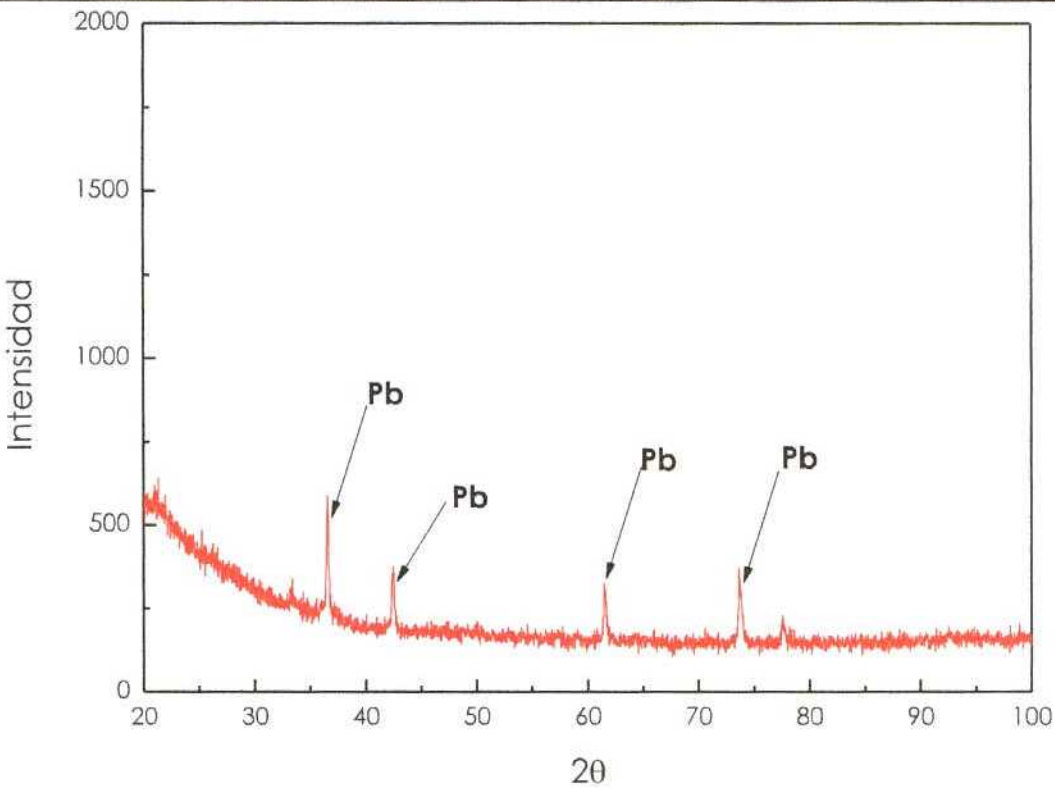


Figura 5.130. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de plomo, correspondiente a la Serie 4 (mortero sumergido en agua de mar) a los 771 días, donde los picos identificados corresponden al plomo, **Pb**= plomo.

Tabla 5.19. Compuestos que podrían estar presentes en los productos de corrosión separados de la barra de plomo de la Serie 4 a los 771 días de exposición.

	(P13) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al plomo	Plomo	Pb

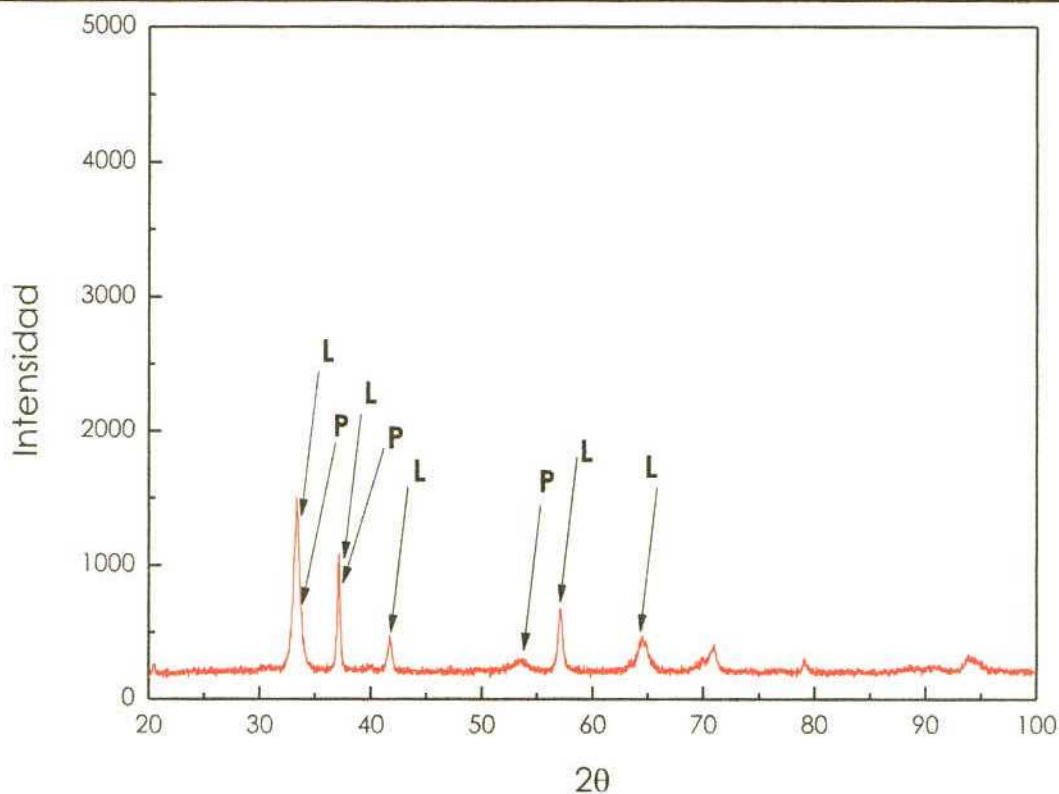


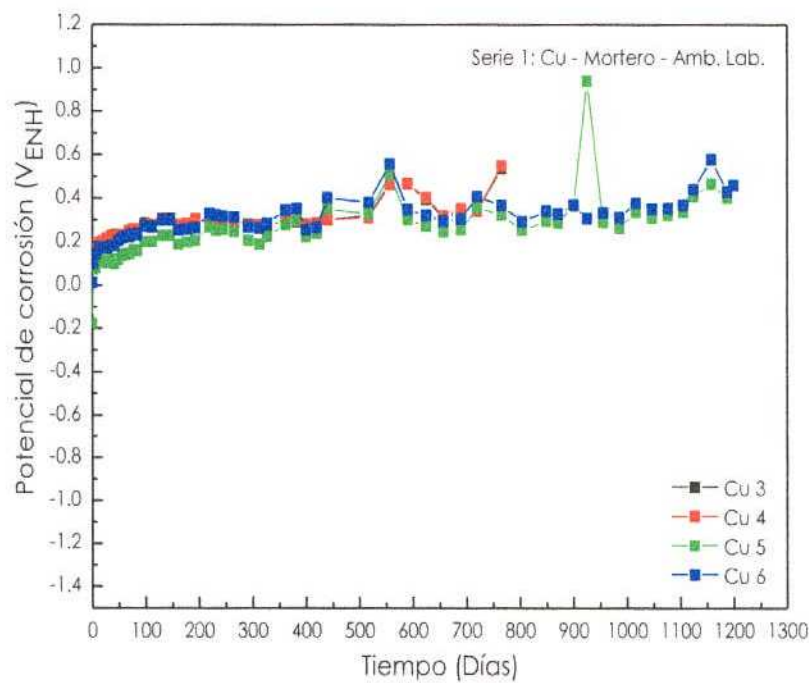
Figura 5.131. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de plomo, correspondiente a la Serie 5 (mortero sumergido en agua de mar) a los 560 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **L= litargirio**, **P= portlandita II**.

Tabla 5.20. Compuestos que podrían estar presentes en los productos de corrosión separados de la barra de plomo de la Serie 5 a los 560 días de exposición.

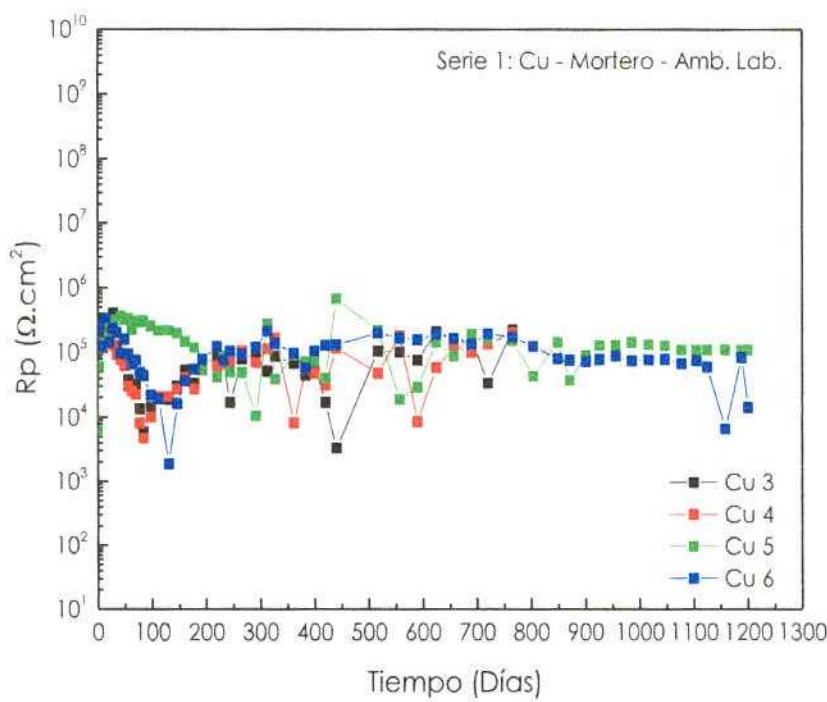
	(P17) Nombre del compuesto	Fórmula Química
Productos de corrosión pertenecientes al plomo	Litargirio	PbO
Productos pertenecientes al mortero	Portlandita II	Ca(OH) ₂

5.2.5 Cobre

5.2.5.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización

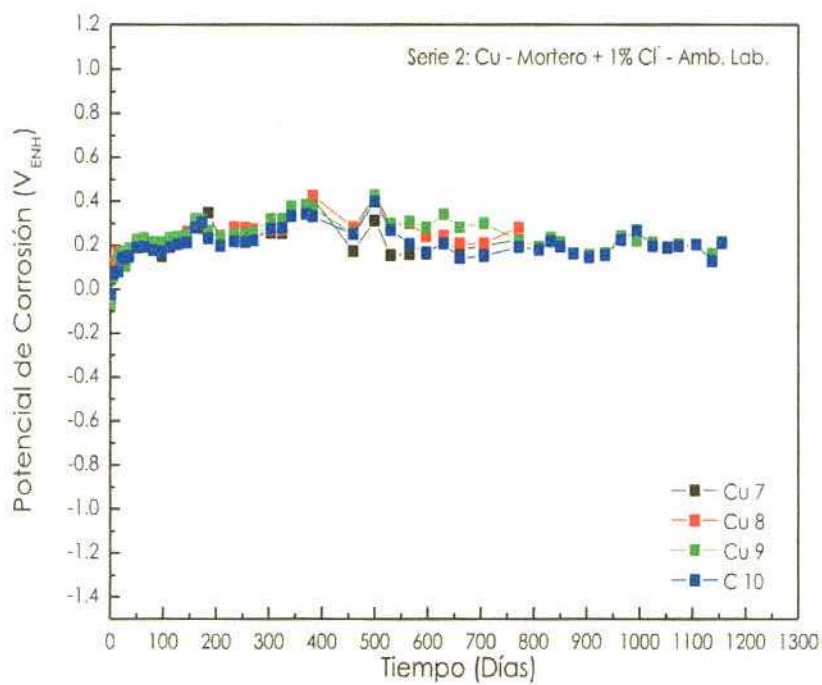


(a)

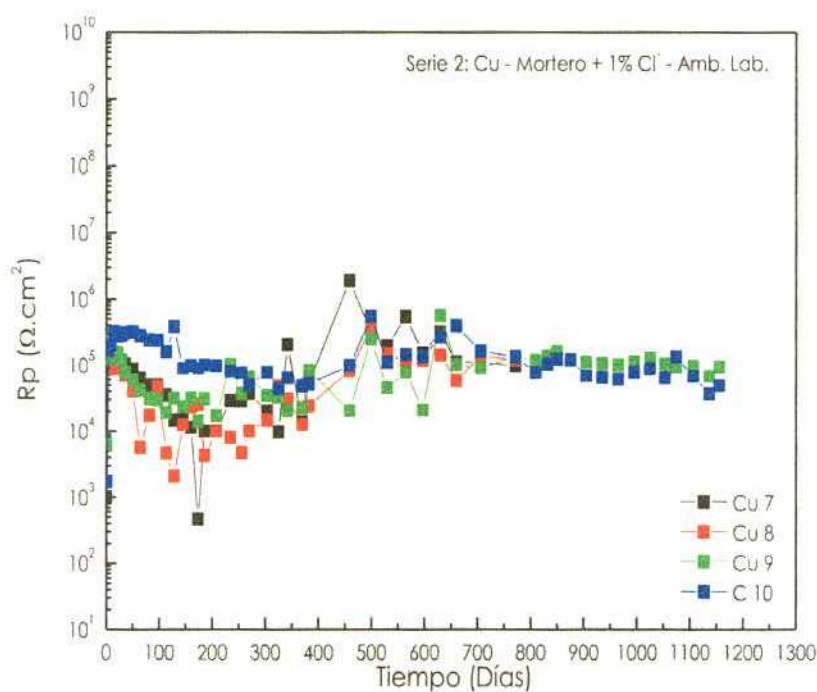


(b)

Figura 5.132 (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 1. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 1.

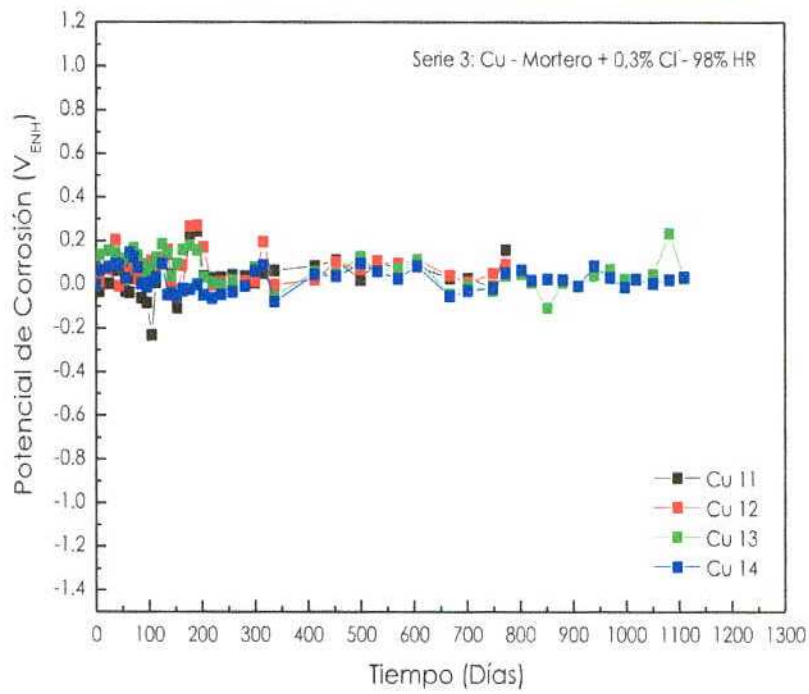


(a)

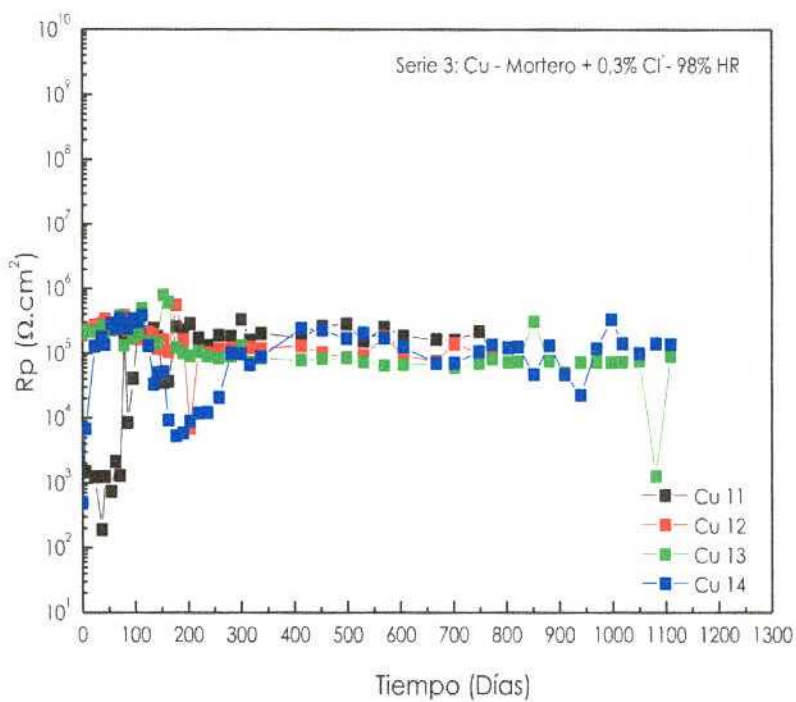


(b)

Figura 5.133. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 2. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 2.

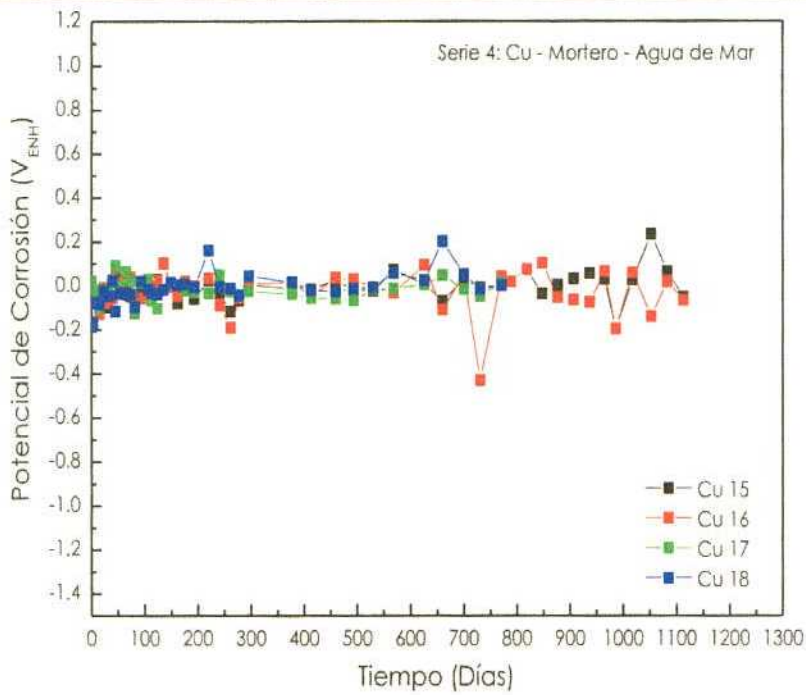


(a)

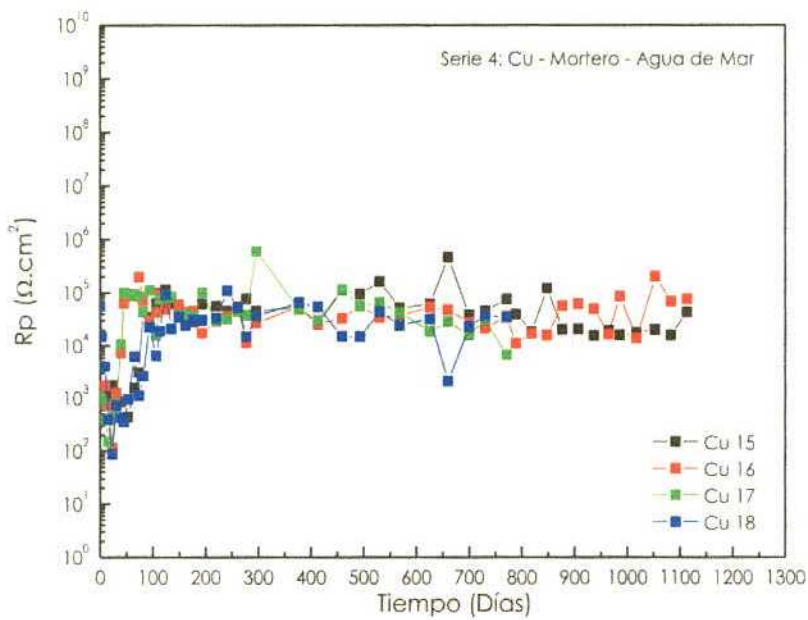


(b)

Figura 5.134. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 3. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 3.

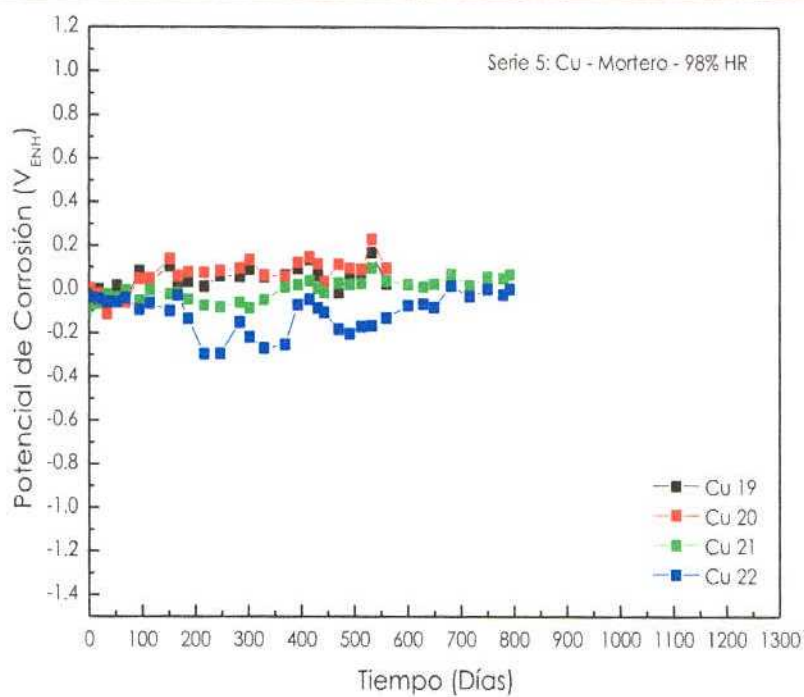


(a)

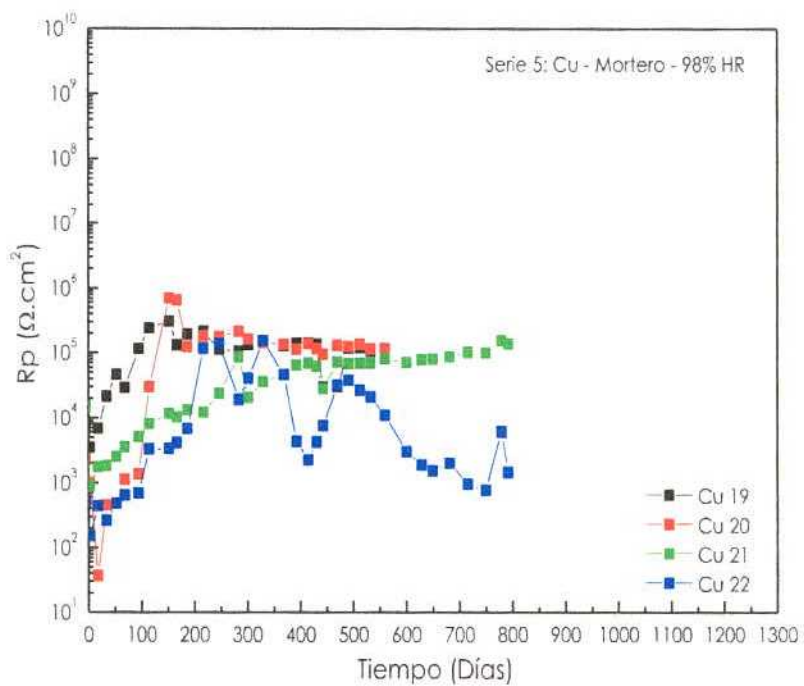


(b)

Figura 5.135. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 4. (b) Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 4.

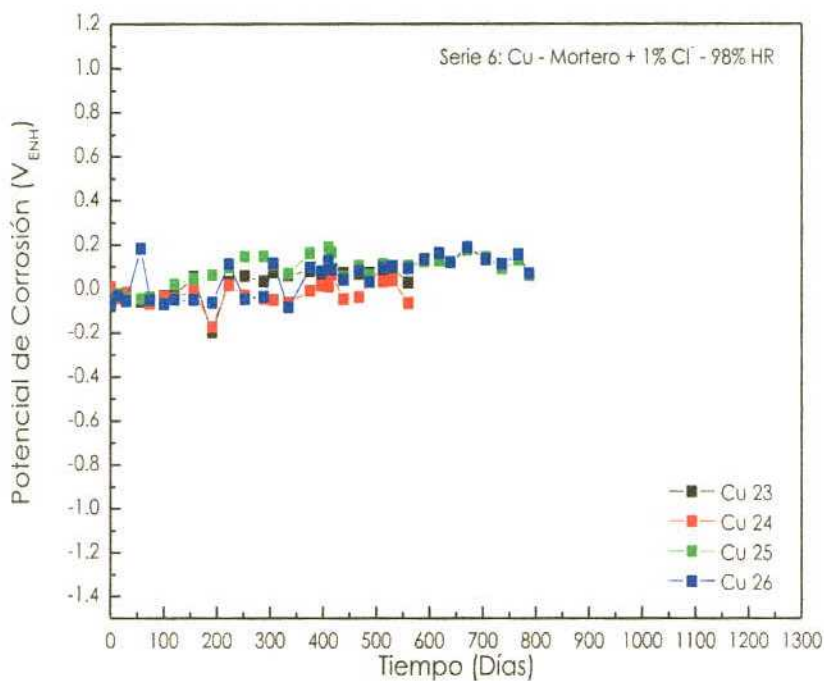


(a)

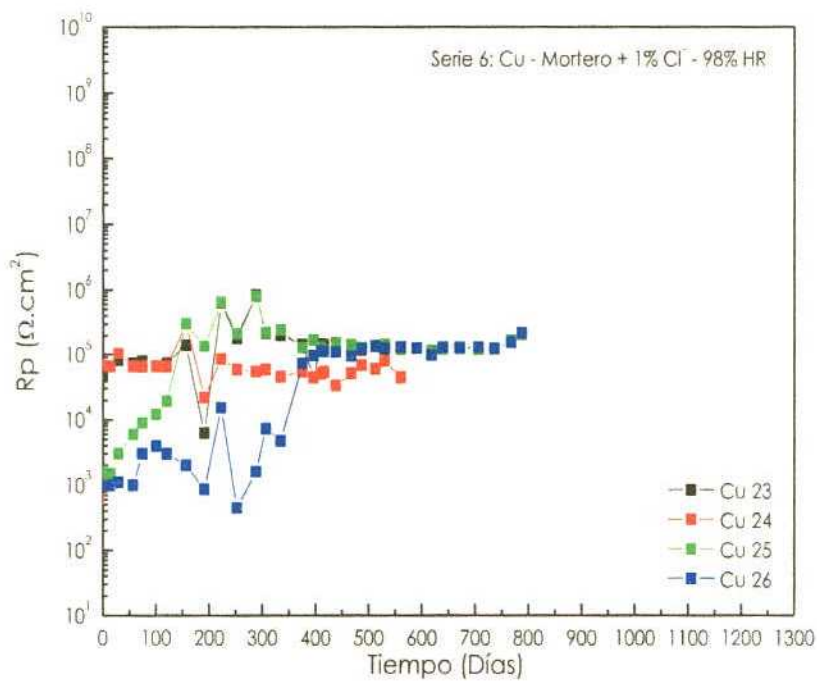


(b)

Figura 5.136. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 5. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 5.



(a)



(b)

Figura 5.137. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 6. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de cobre embebidas en las probetas de la Serie 6.

5.2.5.2 Ensayos gravimétricos

En la **Tabla 5.21 (a) - (f)**, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados en todas las barras de cobre, en las diferentes condiciones.

Tabla 5.21. Pérdida de peso por unidad de tiempo y área para las barras de cobre.

Tabla 5.21 (a). Cobre en Serie 1

Serie 1	Ensayo realizado a los 766 días		Ensayo realizado a los 1200 días	
	Cu 3	Cu 4	Cu 5	Cu 6
w (g/cm ² .s)	3,3041x10 ⁻¹¹	3,6173x10 ⁻¹¹	1,8536x10 ⁻¹¹	2,1883x10 ⁻¹¹

Tabla 5.21 (b). Cobre en Serie 2

Serie 2	Ensayo realizado a los 772 días		Ensayo realizado a los 1160 días	
	Cu 7	Cu 8	Cu 9	Cu 10
w (g/cm ² .s)	3,6008x10 ⁻¹¹	4,3376x10 ⁻¹¹	3,1449x10 ⁻¹¹	3,0544x10 ⁻¹¹



Figura 5.138. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 1, a los 1200 días de exposición.



Figura 5.139. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

Tabla 5.21 (c). Cobre en Serie 3

Serie 3	Ensayo realizado a los 773 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Cu 11	Cu 12	Cu 13	Cu 14
w (g/cm ² .s)	6,1797x10 ⁻¹¹	6,5450x10 ⁻¹¹	4,7471x10 ⁻¹¹	4,4628x10 ⁻¹¹

Tabla 5.21 (d). Cobre en Serie 4

Serie 4	Ensayo realizado a los 771 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	Cu 15	Cu 16	Cu 17	Cu 18
w (g/cm ² .s)	1,0000x10 ⁻¹⁰	7,2179x10 ⁻¹¹	7,5947x10 ⁻¹¹	6,9330x10 ⁻¹¹



Figura 5.140. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 3, a los 1110 días de exposición.

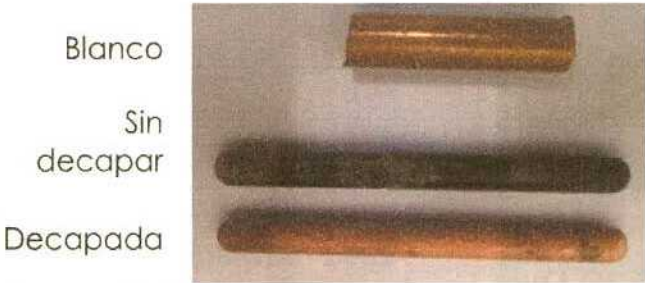


Figura 5.141. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 4, a los 1110 días de exposición.

Tabla 5.21 (e). Cobre en Serie 5

Serie 5	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 792 días	
	Cu 19	Cu 20	Cu 21	Cu 22
w (g/cm ² .s)	1,75451x10 ⁻¹¹	2,6868x10 ⁻¹¹	3,4192x10 ⁻¹¹	3,7010x10 ⁻¹¹

Tabla 5.21 (f). Cobre en Serie 6

Serie 6	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 788 días	
	Cu 23	Cu 24	Cu 25	Cu 26
w (g/cm ² .s)	2,9727x10 ⁻¹¹	3,9410x10 ⁻¹¹	2,5188x10 ⁻¹¹	2,1770x10 ⁻¹¹



Figura 5.142. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 5, a los 792 días de exposición.

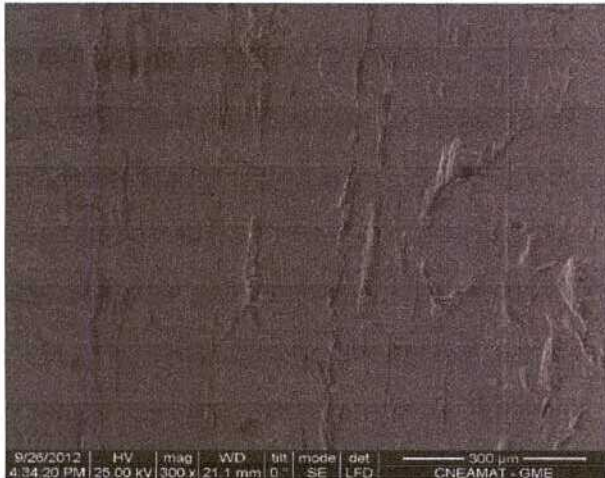


Figura 5.143. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

5.2.5.3 Caracterización por microscopia electrónica y difracción de rayos X

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

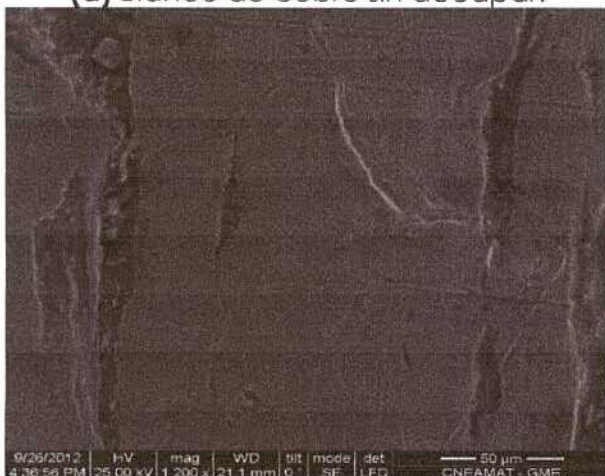
➤ Cobre- Blancos



(a) Blanco de cobre sin decapar.



(b) Blanco de cobre decapado.



(c) Blanco de cobre sin decapar.



(d) Blanco de cobre decapado.

Figura 5.144. Micrografías de barras de cobre sin haber estado expuestas al medio corrosivo (blancos): **(a) y (c)** barra sin decapar; **(b) y (d)** barra decapada.

➤ Serie 1. (Barras en mortero)

Cobre a los 766 días de exposición, Serie 1

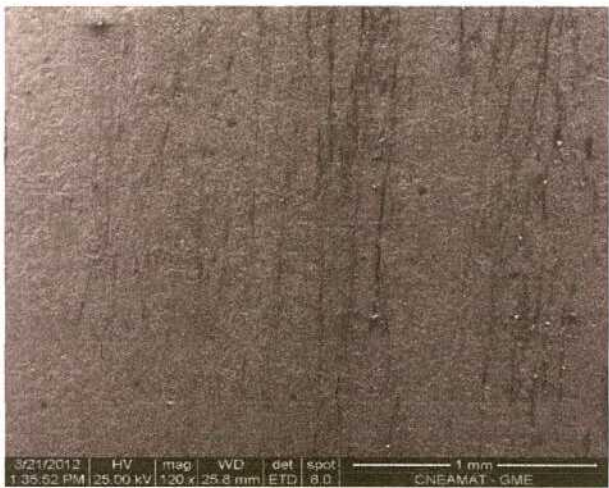
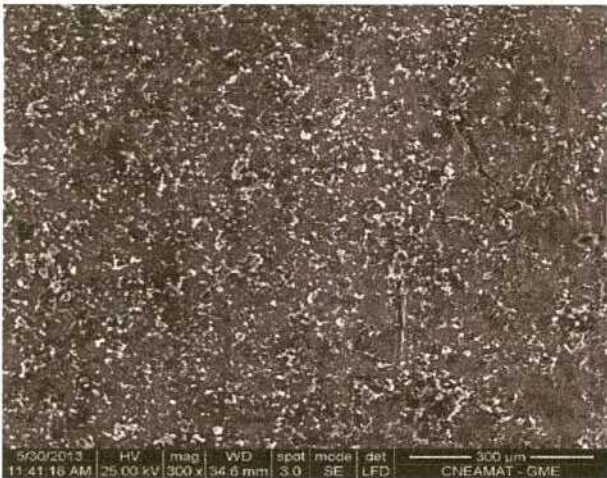
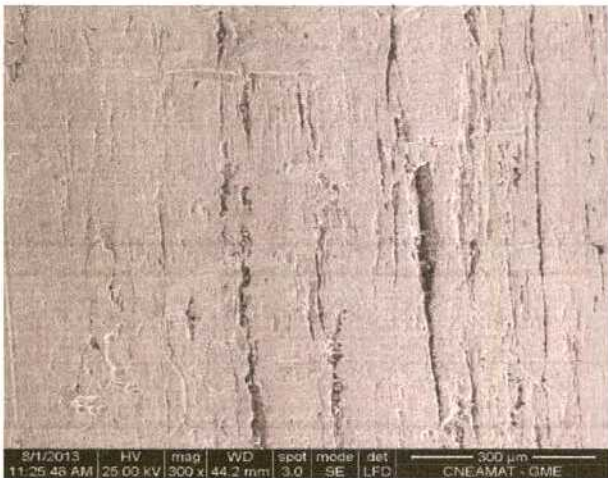


Figura 5.145. Micrografía de la superficie de la barra de cobre, después de estar embebida en mortero durante 766 días, Serie1. En la imagen se observa el aspecto de la barra decapada y la superficie corroída.

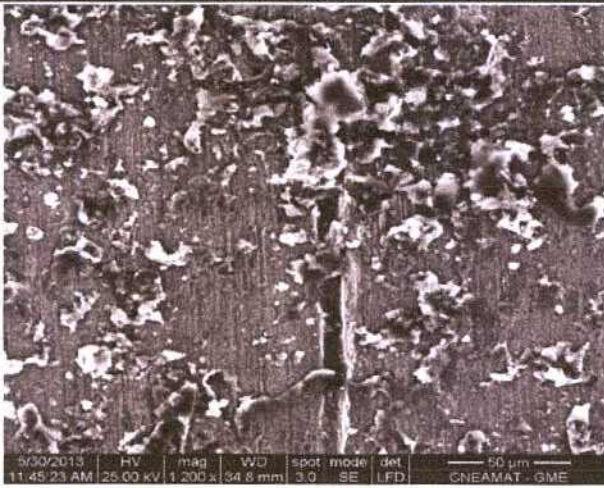
Cobre a los 1200 días de exposición, Serie 1



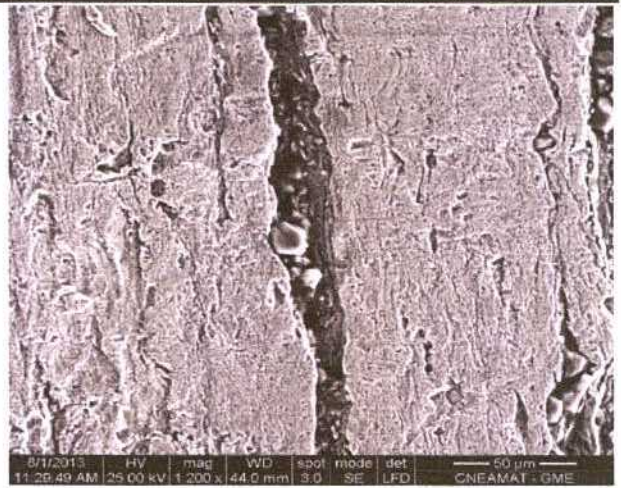
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre sin decapar.



(d) Barra de cobre decapada.

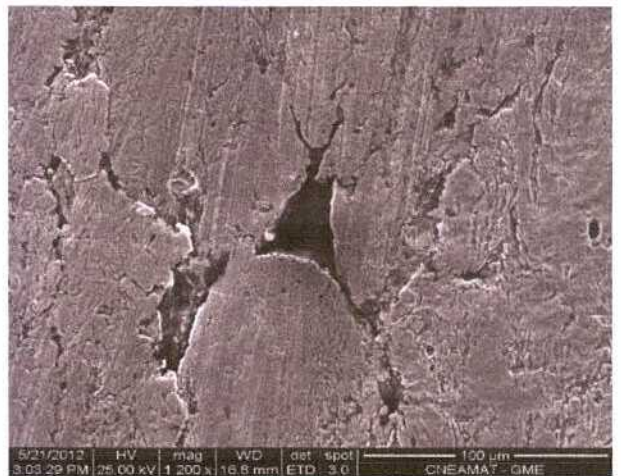
Figura 5.146. Micrografías de las barras de cobre, después de 1200 días de estar embebidas en mortero, Serie 1: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ **Serie 2. (Barras embebidas en mortero con 1% Cl⁻)**

Cobre a los 772 días de exposición, Serie 2



(a) Barra de cobre decapada.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre decapada.



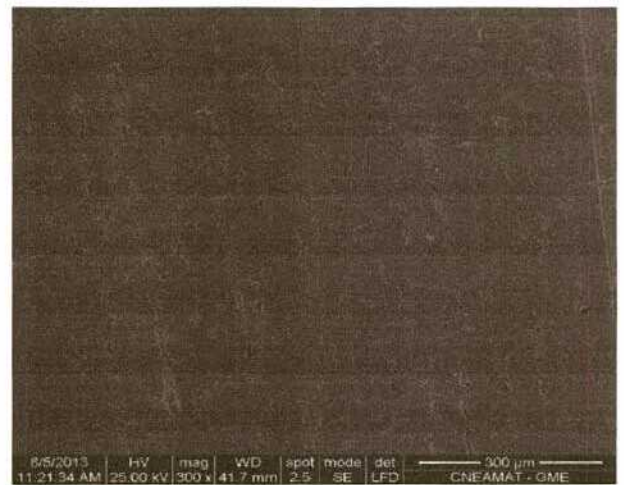
(d) Barra de cobre decapada.

Figura 5.147. Micrografías de la barra cobre, después de estar embebida en mortero con 1% Cl^- durante 772 días, Serie 2. En (a), (b), (c) y (d) se observan las imágenes de la superficie corroída.

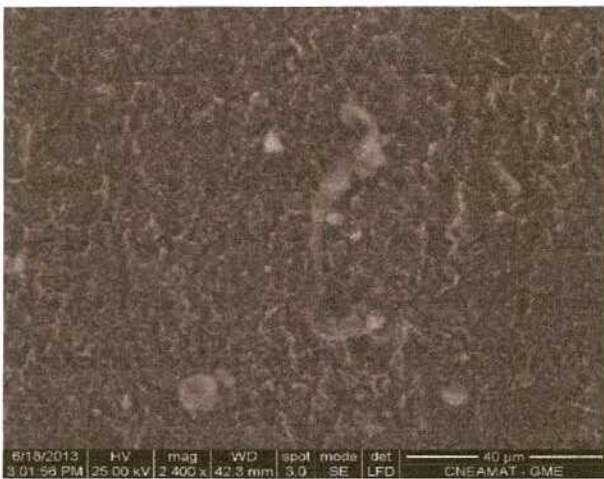
Cobre a los 1160 días de exposición, Serie 2



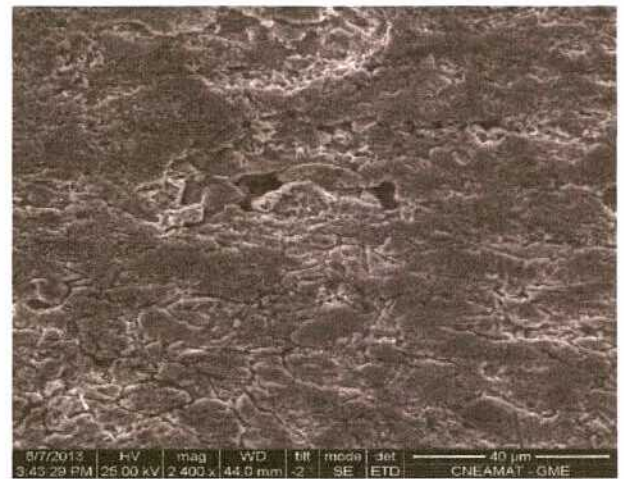
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre sin decapar.



(d) Barra de cobre decapada.

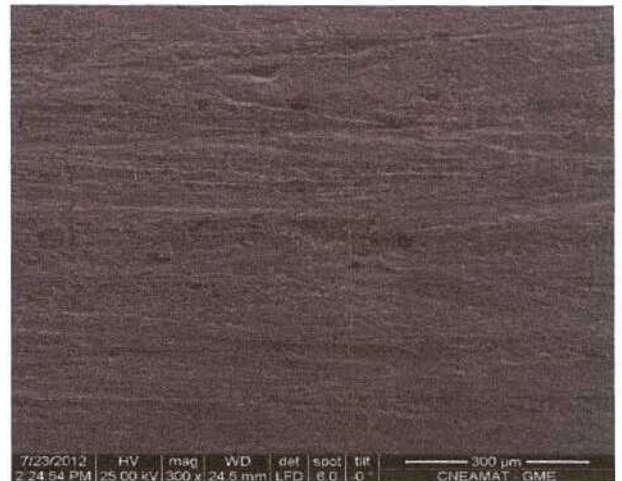
Figura 5.148. Micrografías de las barras de cobre después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- durante 1160 días, Serie2: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 3. (Barras embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98 %HR)

Cobre a los 773 días de exposición, Serie3



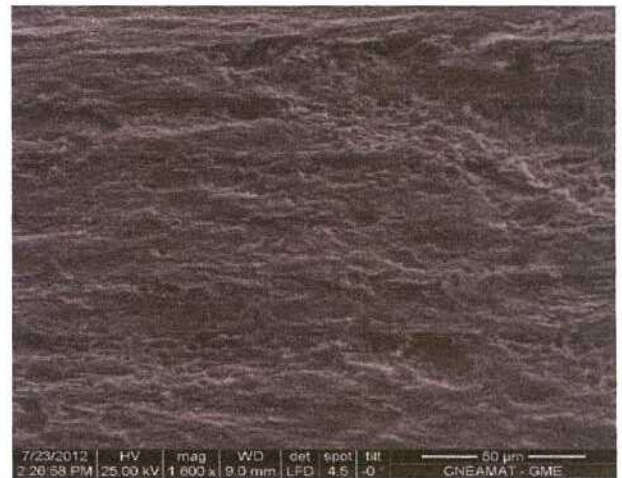
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



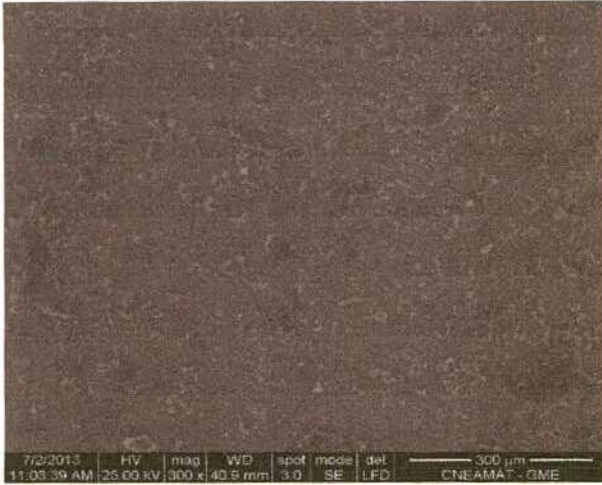
(c) Barra de cobre sin decapar.



(d) Barra de cobre decapada.

Figura 5.149. Micrografías de las barras de cobre, después de 773 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en **(a) y (c)** se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en **(b) y (d)** se observa la superficie corroída.

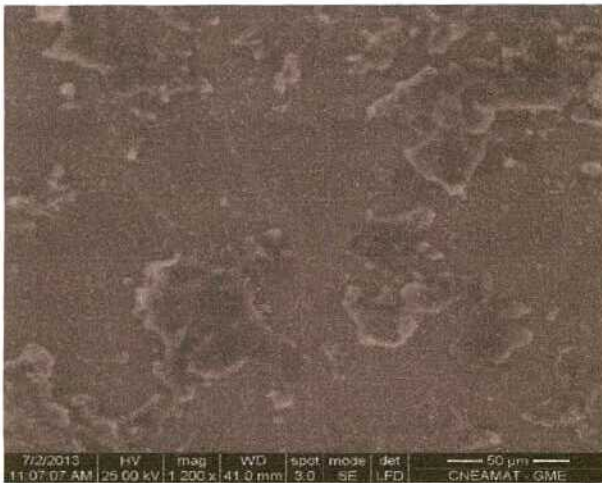
Cobre a los 1110 días de exposición, Serie3



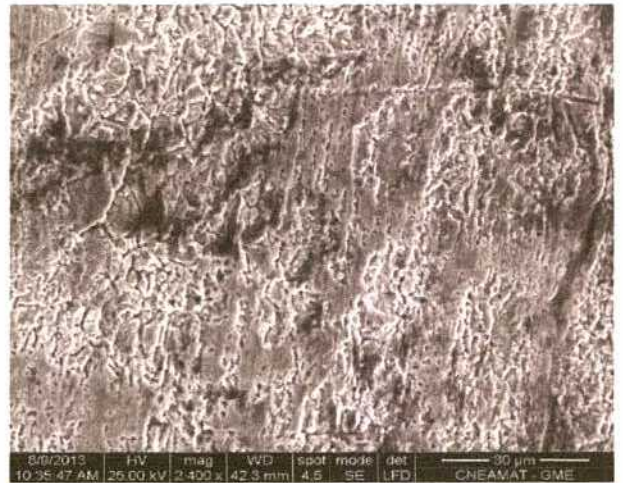
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre sin decapar.

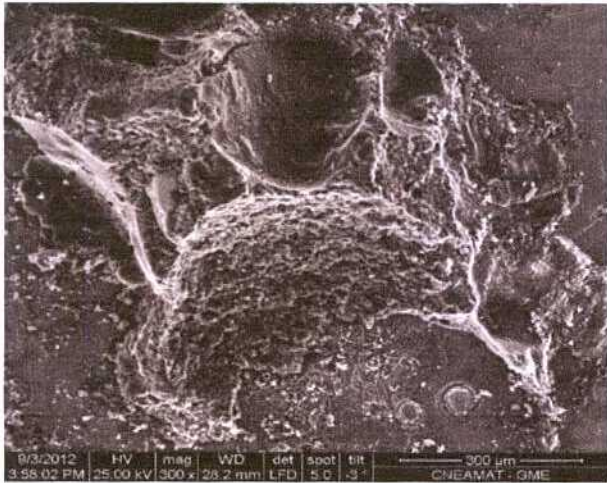


(d) Barra de cobre decapada.

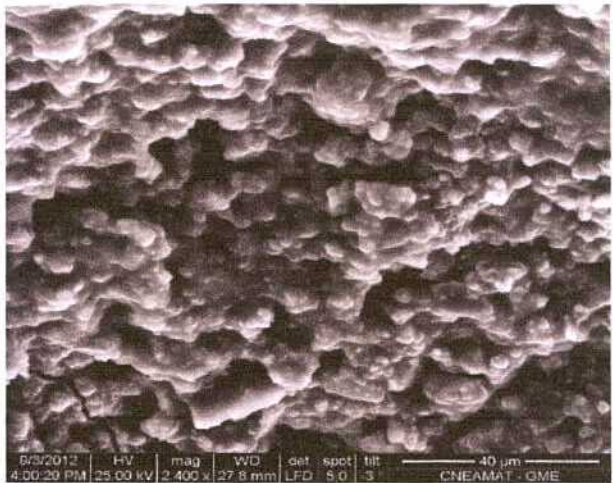
Figura 5.150. Micrografías de las barras de cobre, después de 1110 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: (a) y (c) barra sin decapar donde se observan los productos de corrosión formados; (b) y (d) barra decapada.

➤ Serie 4. (Barras embebidas en mortero sumergido en agua de mar)

Cobre a los 771 días de exposición, Serie 4



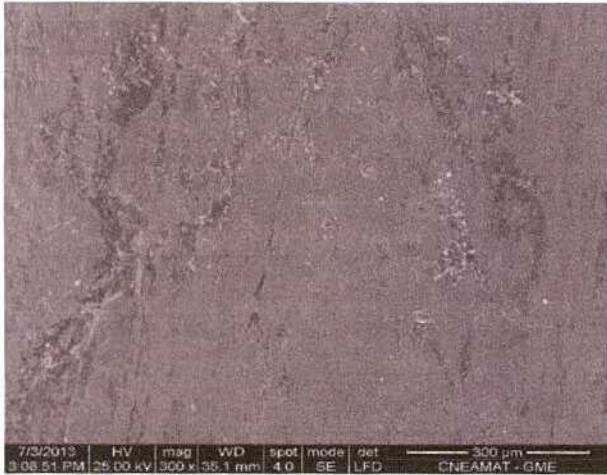
(a) Barra de cobre sin decapar.



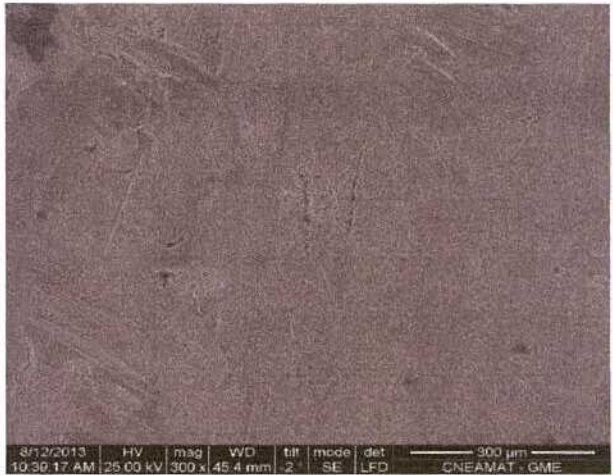
(b) Barra de cobre sin decapar.

Figura 5.151. Micrografías de la barra de cobre después de estar embebida en mortero sumergido en agua de mar durante 771 días, Serie 4. En (a) y (b) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica.

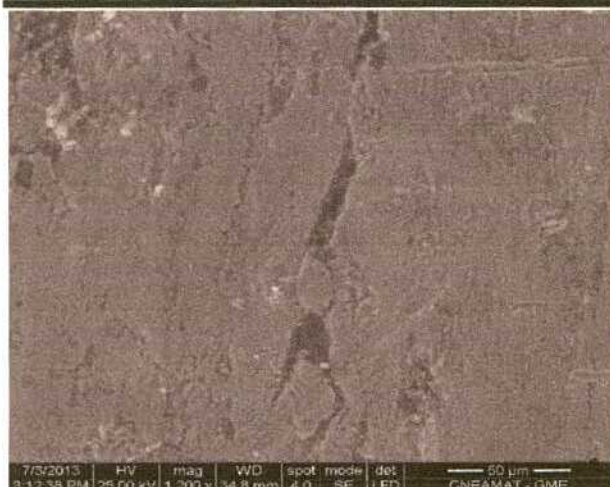
Cobre a los 1110 días de exposición, Serie 4



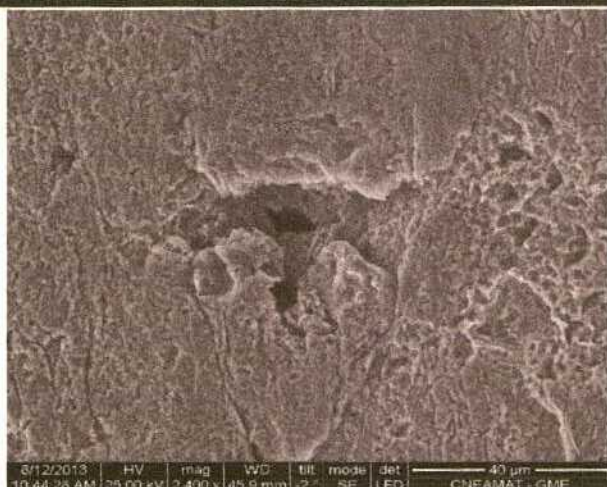
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre sin decapar.



(d) Barra de cobre decapada.

Figura 5.152. Micrografías de las barras de cobre después de estar embebidas en mortero sumergido en agua de mar durante 1110 días, Serie 4: en (a) y (b) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observan la superficie corroída.

➤ **Serie 5. (Barras embebidas en mortero y 98% HR)**

Cobre a los 560 días de exposición, Serie 5



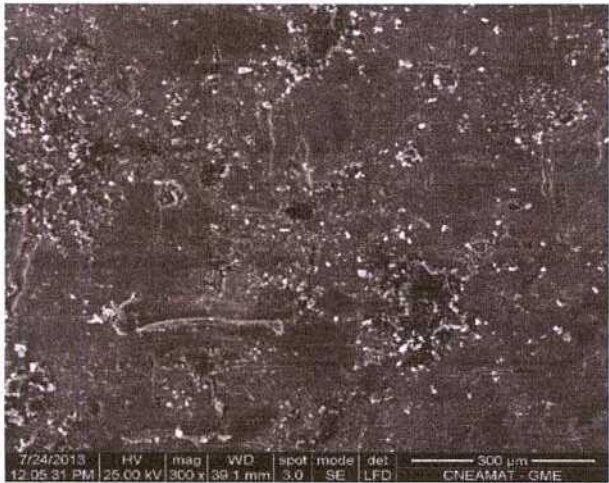
(a) Barra de cobre decapada.



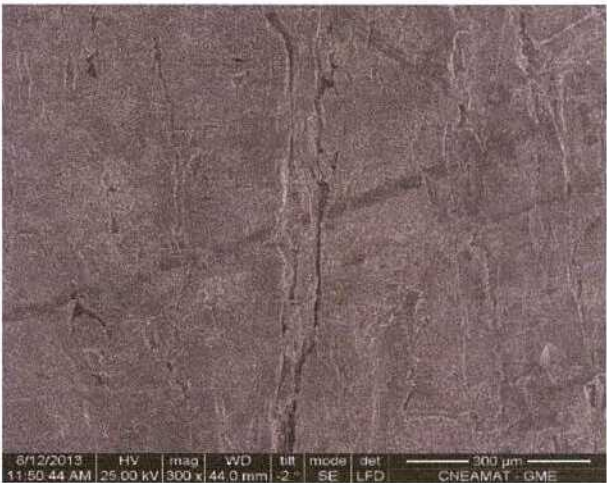
(b) Barra de cobre decapada.

Figura 5.153. Micrografías de las barras de cobre después de estar embebidas en mortero y 98% HR durante 560 días, Serie 5: en (a) y (b) se observa la superficie corroída.

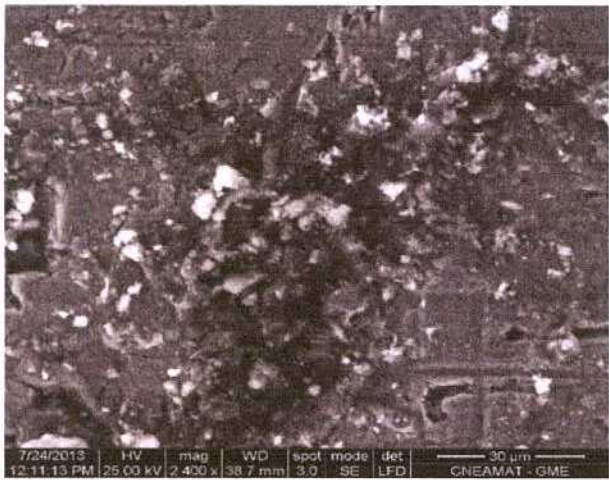
Cobre a los 792 días de exposición, Serie 5.



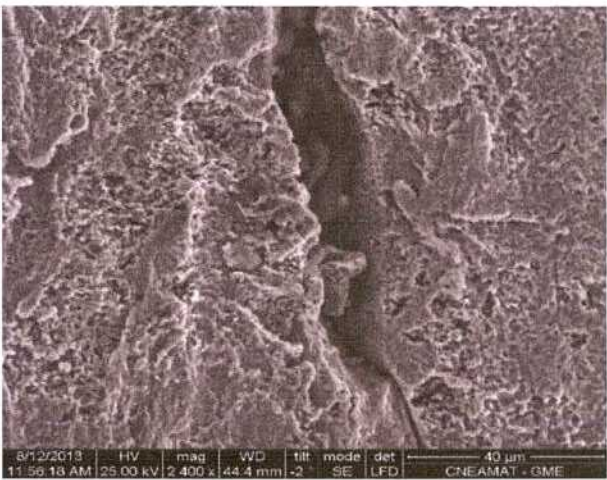
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre sin decapar.

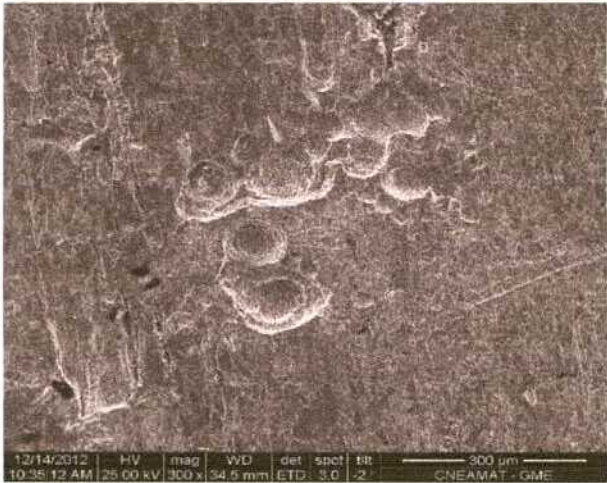


(d) Barra de cobre decapada.

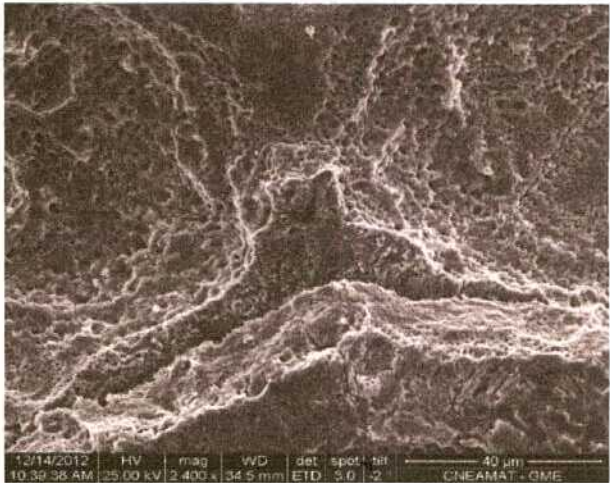
Figura 5.154. Micrografías de las barras de cobre después de estar embebidas en mortero y 98% HR durante 792 días, Serie 5: en (a) y (c) se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en (b) y (d) se observa la superficie corroída.

➤ Serie 6. (Barras embebidas en mortero con 1%Cl⁻ y 98% HR)

Cobre a los 560 días de exposición, Serie 6



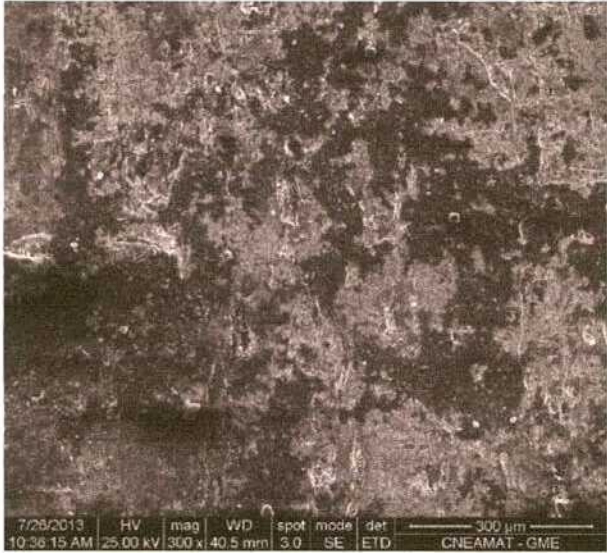
(a) Barra de cobre decapada.



(b) Barra de cobre decapada.

Figura 5.155. Micrografías de la barra de cobre decapada después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ y 98% HR, durante 560 días, Serie 6: en (a) y (b) se observa la superficie corroída.

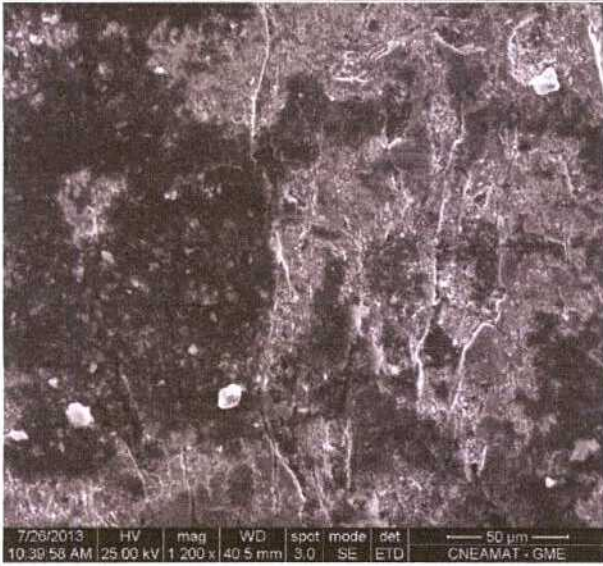
Cobre a los 788 días de exposición, Serie 6



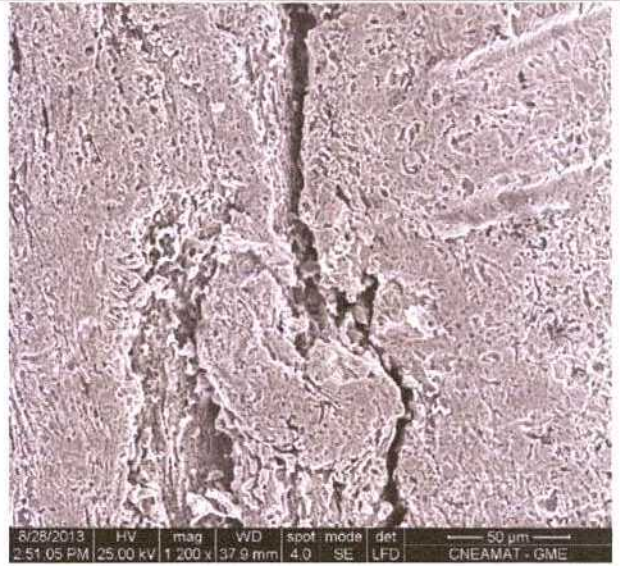
(a) Barra de cobre sin decapar.



(b) Barra de cobre decapada.



(c) Barra de cobre sin decapar.



(d) Barra de cobre decapada.

Figura 5.156. Micrografías de las barras de cobre después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- y 98% HR, durante 788 días, Serie 6: en **(a)** y **(c)** se observan los productos de corrosión formados sobre la superficie metálica; en **(b)** y **(d)**, se observa la superficie corroída.

Difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados obtenidos en los análisis de identificación de los productos de corrosión que pudieron ser separados de la barra de cobre en las diferentes condiciones.

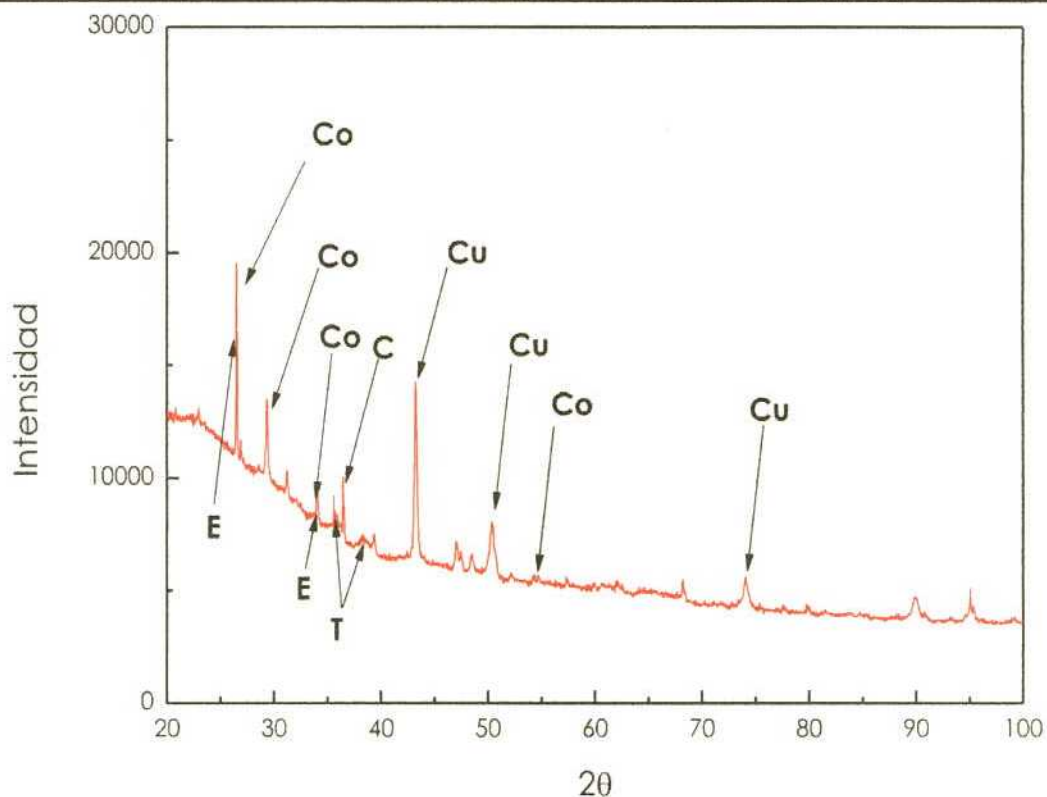


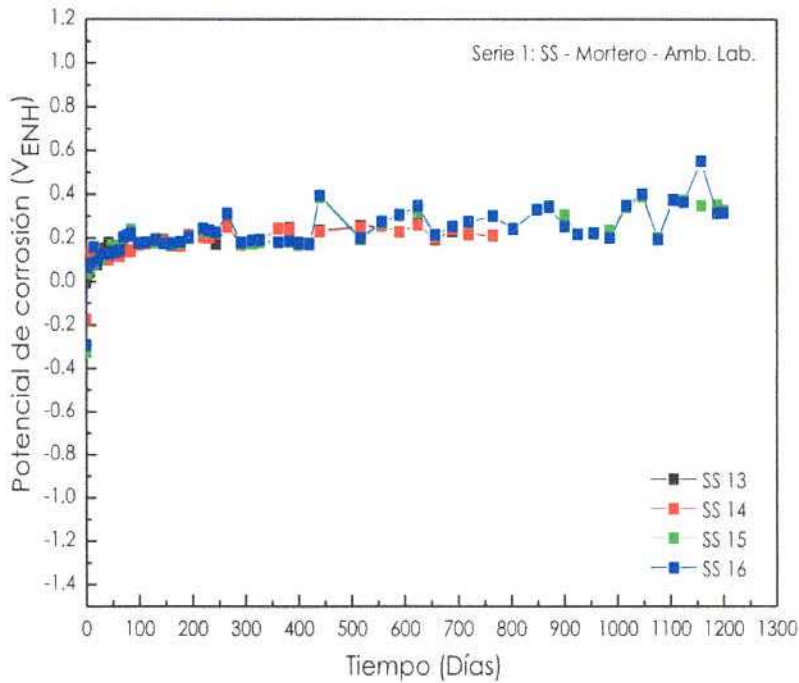
Figura 5.157. Difractograma de los productos de corrosión que fueron separados de la barra de cobre, correspondiente a la Serie 3 (mortero con 0,3 %Cl⁻ y 98% HR) a los 773 días, donde los picos identificados corresponden a los siguientes compuestos: **Cu**= cobre, **T**= tenorita, **Co**= coesita, **E**= ericalcita y **C**= cuprita.

Tabla 5.22. Compuestos presentes en los productos de corrosión separados de la barra de cobre de la Serie 3 a los 773 días de exposición.

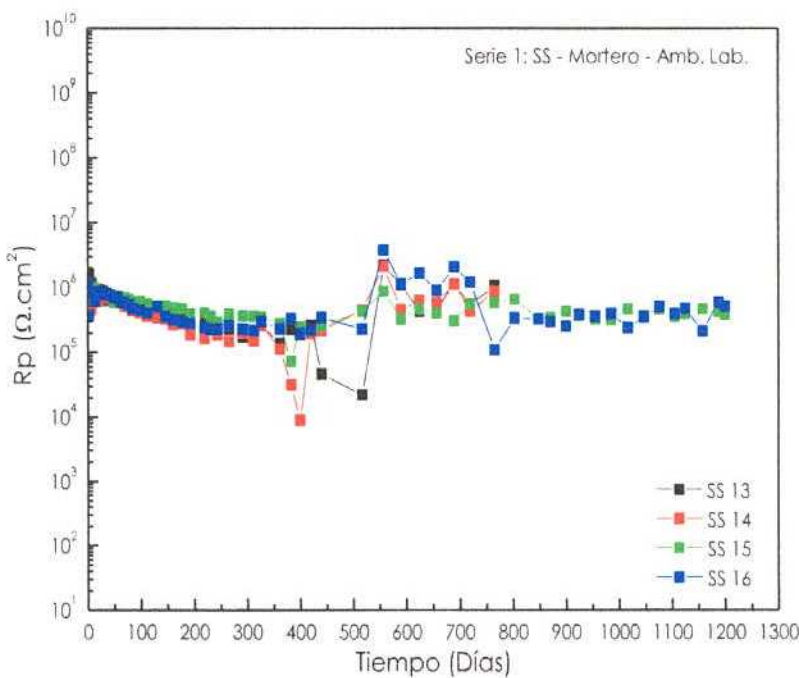
	(C12) Nombre del compuesto	Fórmula química
Productos de corrosión pertenecientes al cobre	Cobre	Cu
	Tenorita	CuO
	Ericalcita	CuCl ₂ (H ₂ O) ₂
	Cuprita	Cu ₂ O
Productos pertenecientes al mortero	Coesita	SiO ₂

5.2.6 Acero Inoxidable AISI 304

5.2.6.1 Monitoreo de parámetros electroquímicos: potencial de corrosión y resistencia de polarización

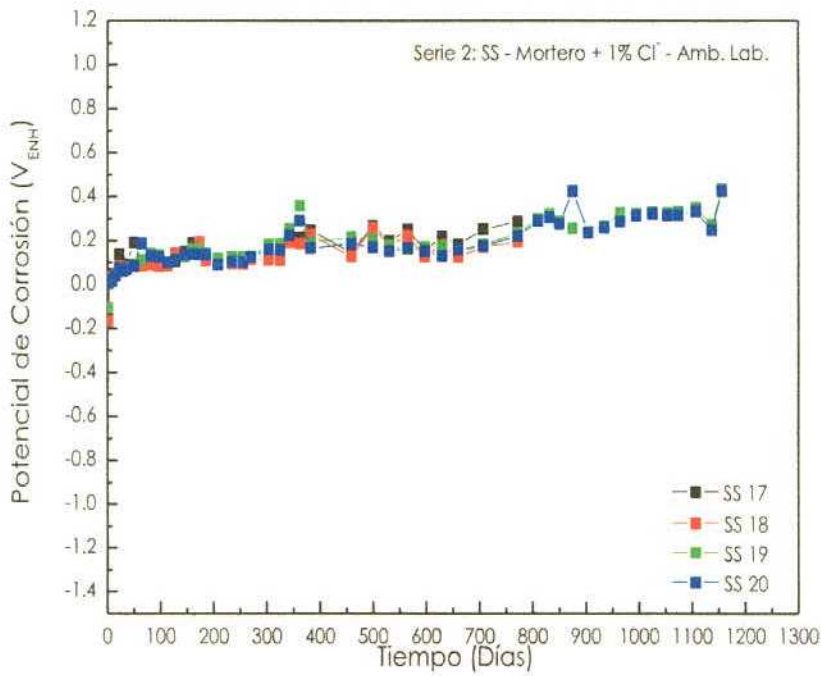


(a)

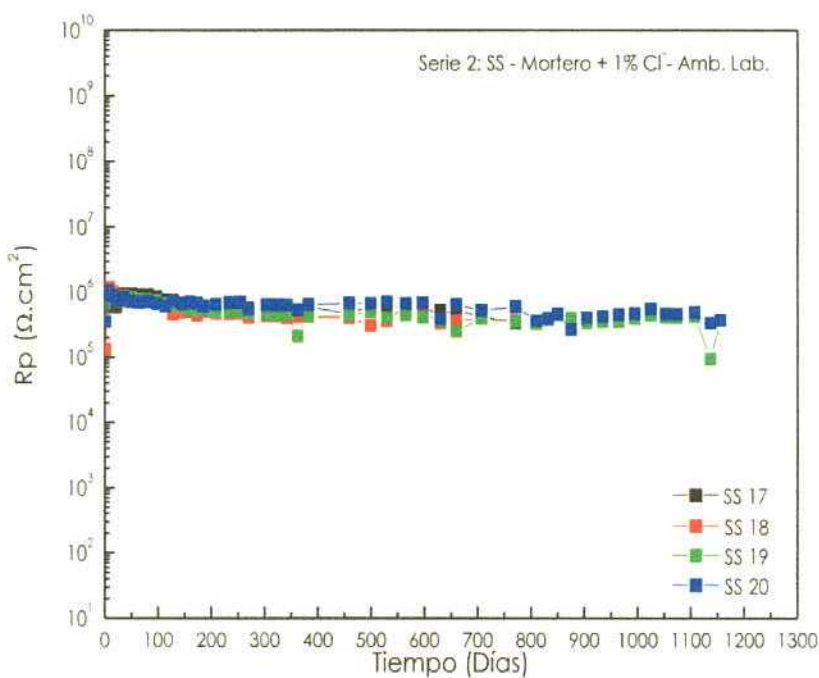


(b)

Figura 5.158. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 1. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 1.

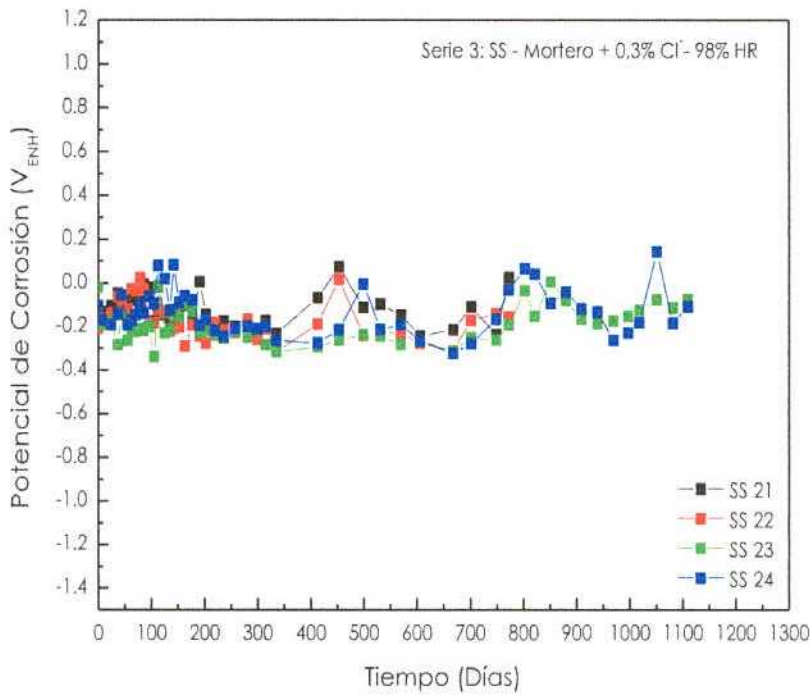


(a)

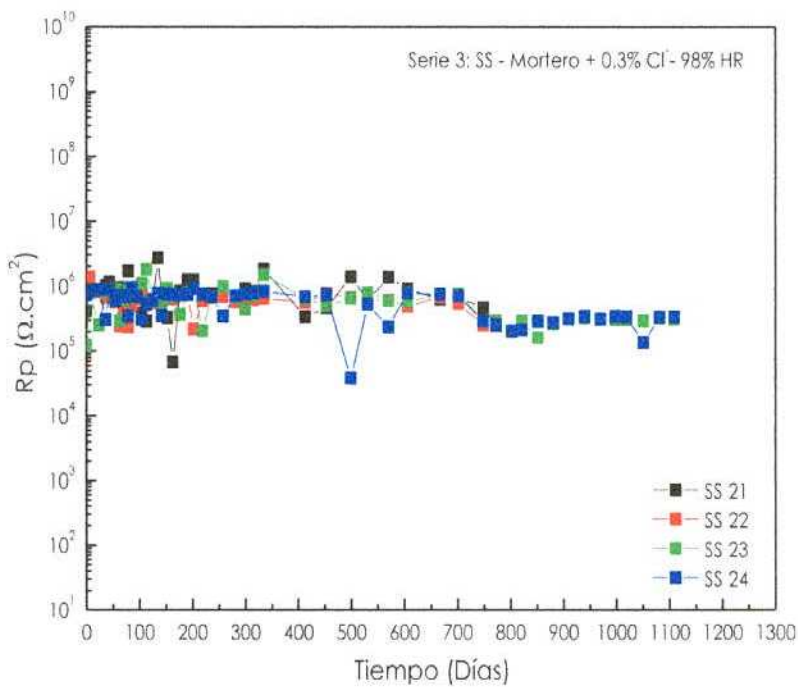


(b)

Figura 5.159. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 2. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 2.

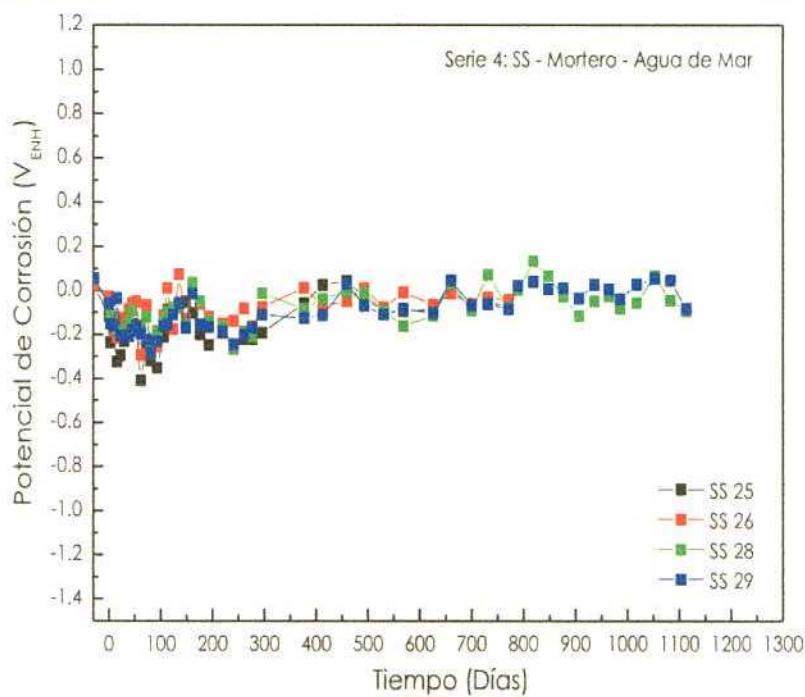


(a)

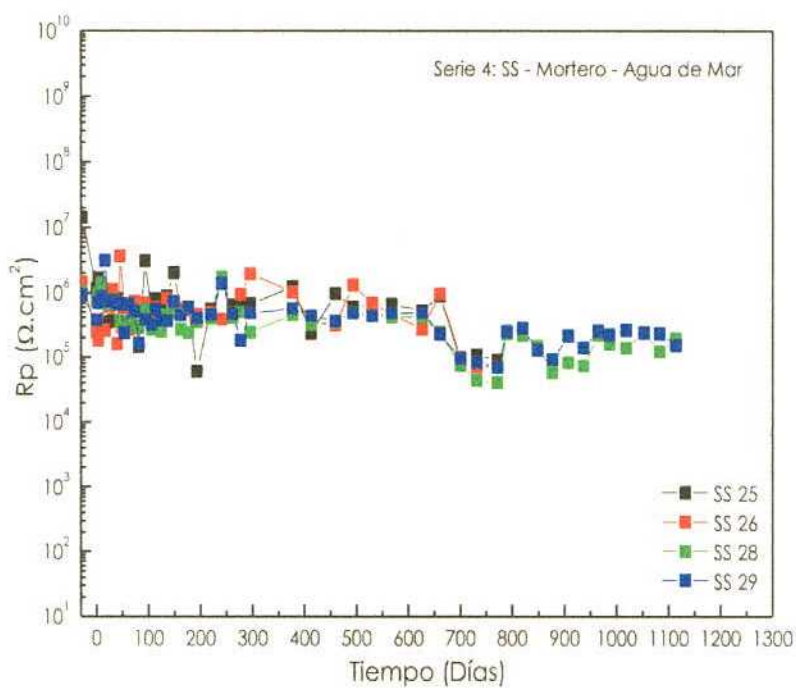


(b)

Figura 5.160. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 3. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 3.

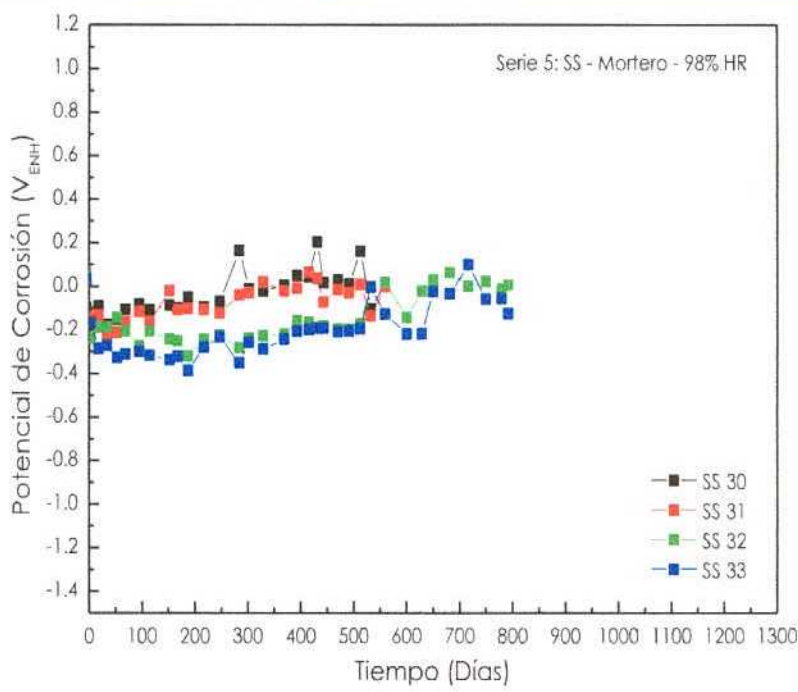


(a)

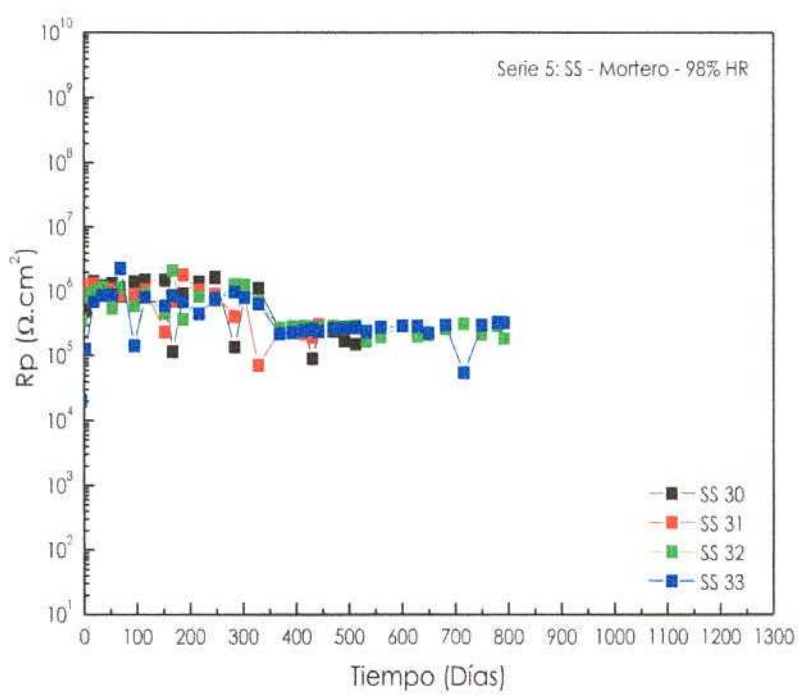


(b)

Figura 5.161. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 4. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 4.

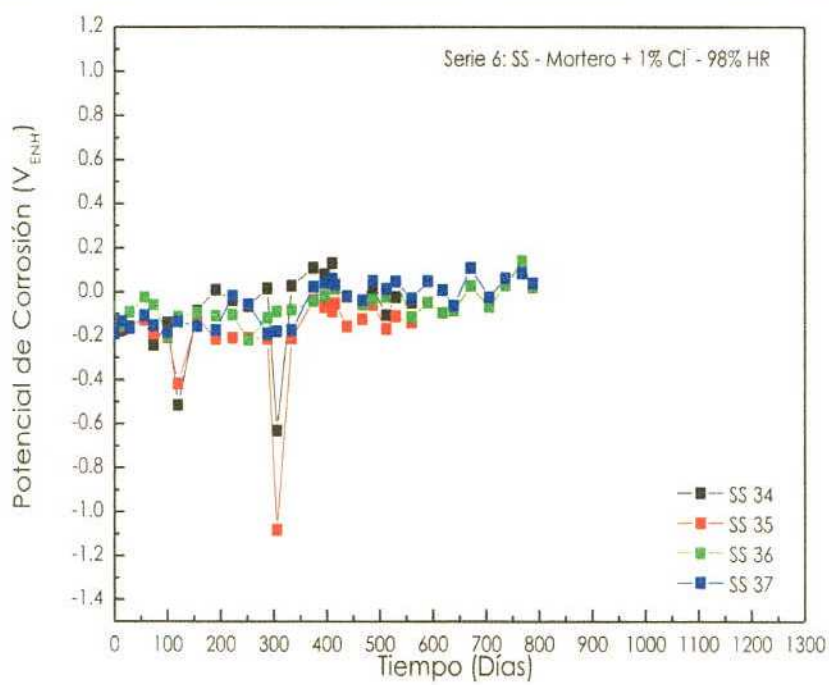


(a)

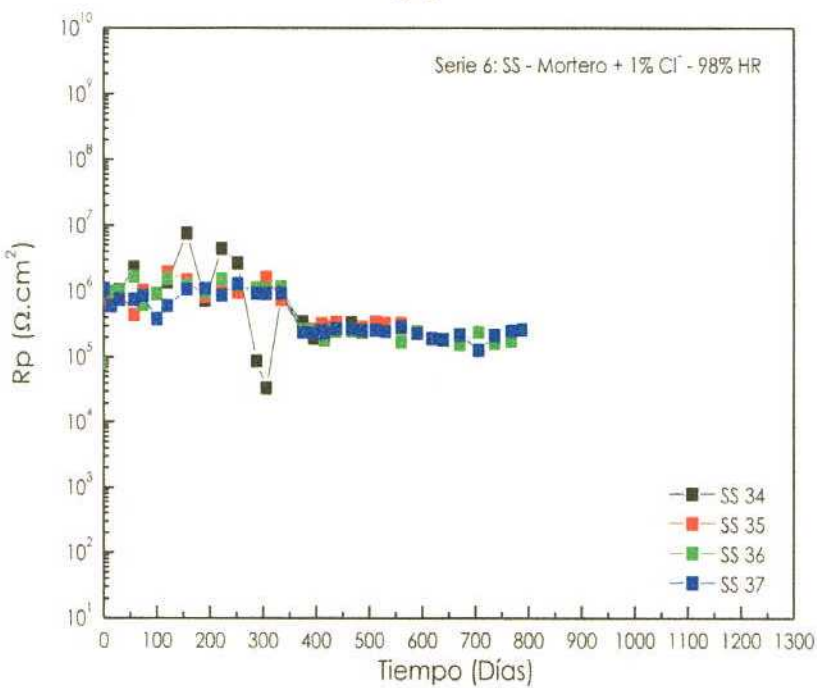


(b)

Figura 5.162. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 5. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 5.



(a)



(b)

Figura 5.163. (a) Evolución del potencial de corrosión para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 6. **(b)** Valores de la resistencia de polarización (R_p) medidos a lo largo del tiempo en las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en las probetas de la Serie 6.

5.2.6.2 Ensayos gravimétricos

En la **Tabla 5.23 (a) - (f)**, se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de pérdida de peso realizados en todas las barras de acero inoxidable AISI 304, en las diferentes condiciones.

Tabla 5.23. Pérdida de peso por unidad de tiempo y área para las barras de acero inoxidable AISI 304.

Tabla 5.23 (a). Acero Inoxidable AISI 304 en Serie 1.

Serie 1	Ensayo realizado a los 766 días		Ensayo realizado a los 1200 días	
	SS 13	SS 14	SS 15	SS 16
w (g/cm ² .s)	2,7223x10 ⁻¹³	2,1207x10 ⁻¹²	4,8979x10 ⁻¹²	5,7751x10 ⁻¹²

Tabla 5.23 (b). Acero Inoxidable AISI 304 en Serie 2.

Serie 2	Ensayo realizado a los 772 días		Ensayo realizado a los 1160 días	
	SS 17	SS 18	SS 19	SS 20
w (g/cm ² .s)	4,8656x10 ⁻¹²	4,5944x10 ⁻¹²	4,7475x10 ⁻¹²	6,0192x10 ⁻¹²



Figura 5.164. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 1, a los 1200 días de exposición.



Figura 5.165. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

Tabla 5.23 (c). Acero Inoxidable AISI 304 en Serie 3.

Serie 3	Ensayo realizado a los 773 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	SS 21	SS 22	SS 23	SS 24
w (g/cm ² .s)	5,1588x10 ⁻¹²	8,7387x10 ⁻¹²	5,6363x10 ⁻¹²	6,3946x10 ⁻¹²

Tabla 5.23 (d). Acero Inoxidable AISI 304 en Serie 4.

Serie 4	Ensayo realizado a los 771 días		Ensayo realizado a los 1110 días	
	SS 25	SS 26	SS 28	SS 29
w (g/cm ² .s)	4,9757x10 ⁻¹²	4,9675x10 ⁻¹²	3,1850x10 ⁻¹²	3,3821x10 ⁻¹²

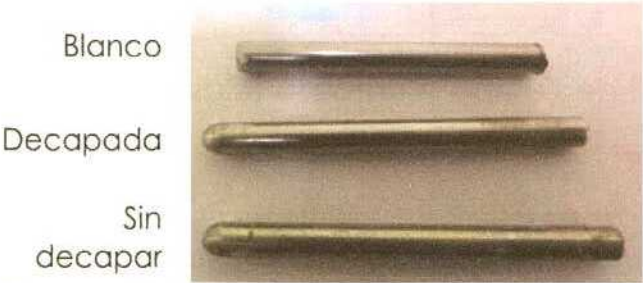


Figura 5.166. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 3, a los 1110 días de exposición



Figura 5.167. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 4, a los 1110 días de exposición.

Tabla 5.23 (e). Acero Inoxidable AISI 304 en Serie 5.

Serie 5	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 792 días	
	SS 30	SS 31	SS 32	SS 33
w (g/cm ² .s)	4,926x10 ⁻¹³	8,6429x10 ⁻¹³	4,8995x10 ⁻¹²	3,8365x10 ⁻¹²

Tabla 5.23 (f). Acero Inoxidable AISI 304 en Serie 6.

Serie 6	Ensayo realizado a los 560 días		Ensayo realizado a los 788 días	
	SS 34	SS 35	SS 36	SS 37
w (g/cm ² .s)	4,5469x10 ⁻¹³	3,7578x10 ⁻¹³	3,6052x10 ⁻¹²	3,3381x10 ⁻¹²

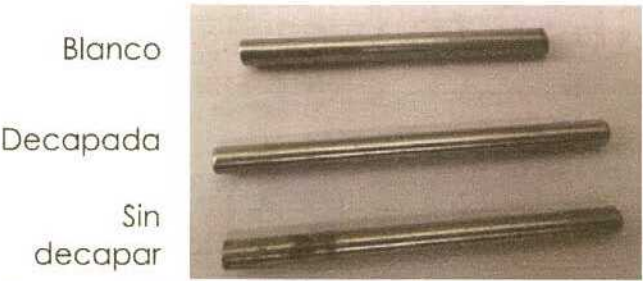


Figura 5.168. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 5, a los 792 días de exposición

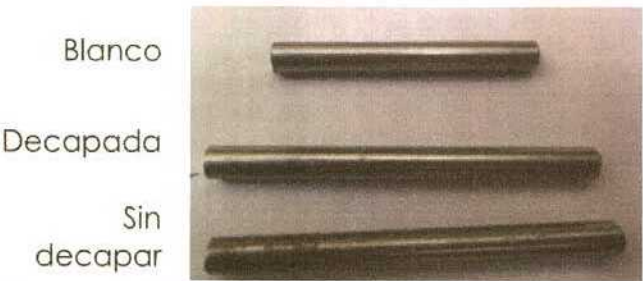
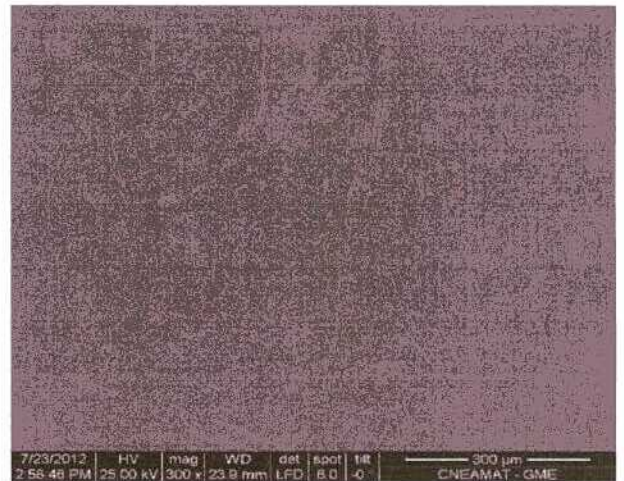
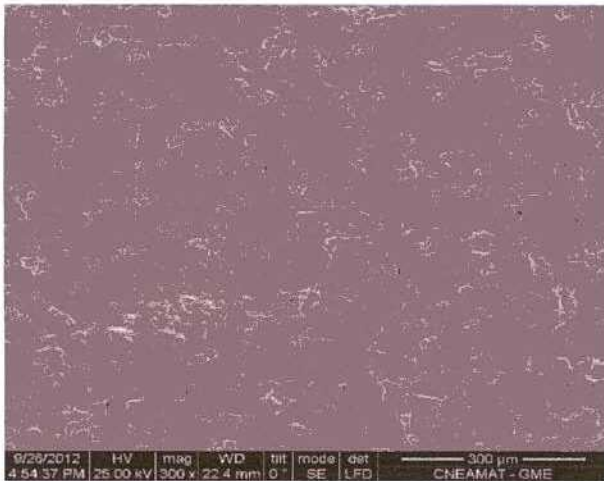


Figura 5.169. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

5.2.6.3 Caracterización por microscopia electrónica

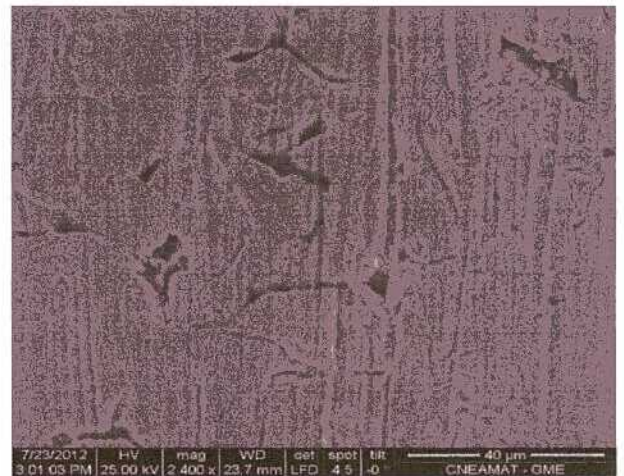
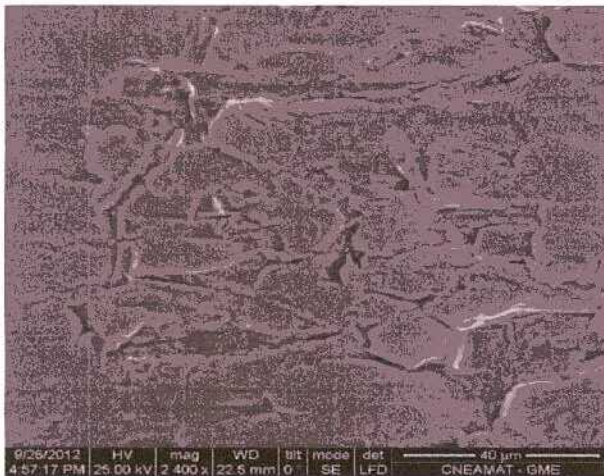
Microscopia electrónica de barrido (MEB)

➤ Acero Inoxidable AISI 304 – Blancos



(a) Blanco de acero AISI304 sin decapar.

(b) Blanco de acero AISI304 decapado.



(c) Blanco de acero AISI304 sin decapar.

(d) Blanco de acero AISI304 decapado.

Figura 5.170 Micrografías de barras de acero AISI 304 sin haber estado expuesta al medio corrosivo (blancos): **(a) y (c)** barra sin decapar; **(b) y (d)** barra decapada.

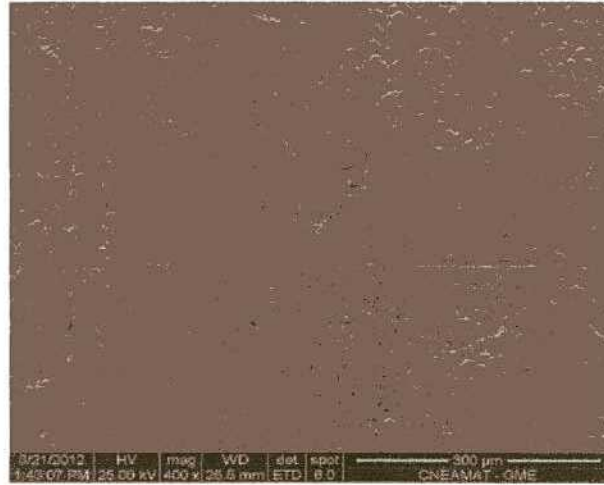
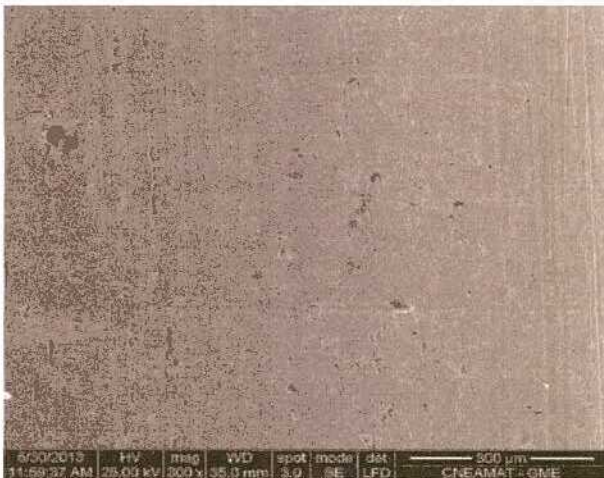
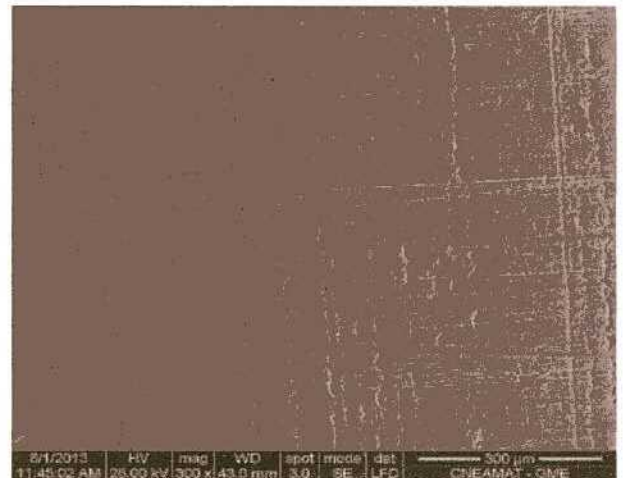
➤ Serie 1. (Barras en mortero)**Acero Inoxidable AISI 304 a los 766 días de exposición, Serie 1**

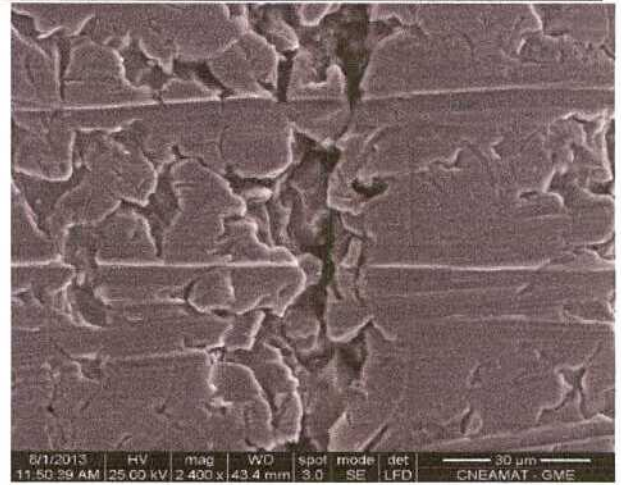
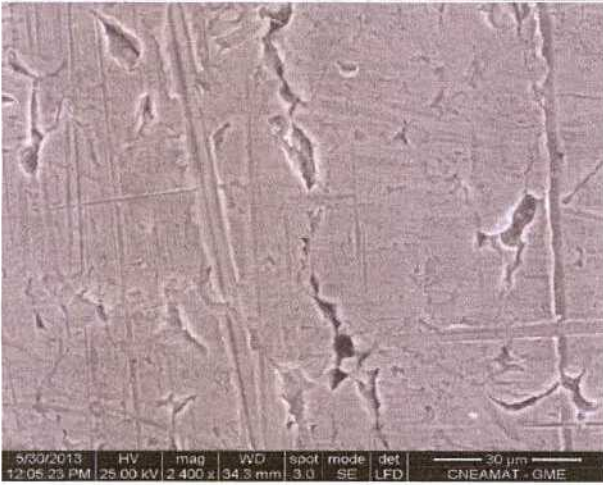
Figura 5.171. Micrografía de la barra de acero AISI 304, después de estar embebida en mortero durante 766 días, Serie1. En la imagen se observa la superficie de la barra decapada.

Acero Inoxidable AISI 304 a los 1200 días de exposición

(a) Barra de acero AISI304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI304 decapada.



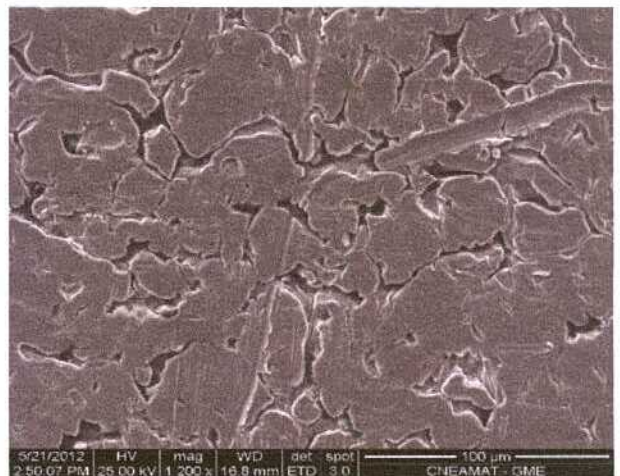
(c) Barra de acero AISI304 sin decapar.

(d) Barra de acero AISI304 decapada.

Figura 5.172. Micrografías de las barras de acero AISI304, después de 1200 días de estar embebidas en mortero, Serie 1: en (a) y (c) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en (b), y (d) se observa la superficie decapada.

➤ **Serie 2. (Barras embebidas en mortero con 1% Cl⁻)**

Acero Inoxidable AISI 304 a los 772 días de exposición, Serie 2



(a) Barra de acero AISI304 decapada.

(b) Barra de acero AISI304 decapada.

Figura 5.173. Micrografías de la barra acero AISI304 decapada, después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ durante 772 días, Serie 2. En (a) y (b) se observan las imágenes de la barra decapada.

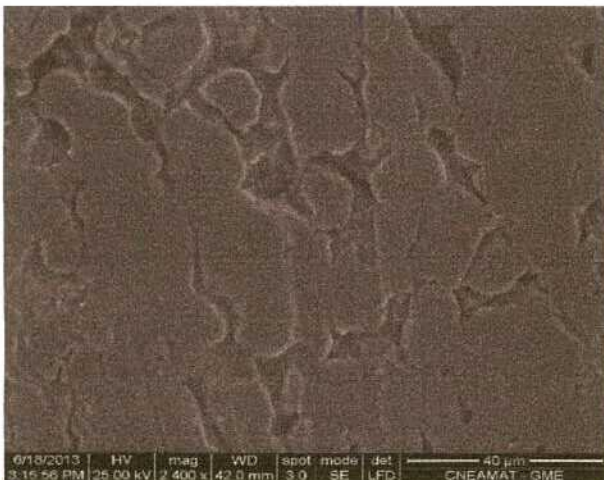
Acero Inoxidable AISI 304 a los 1160 días de exposición, Serie 2



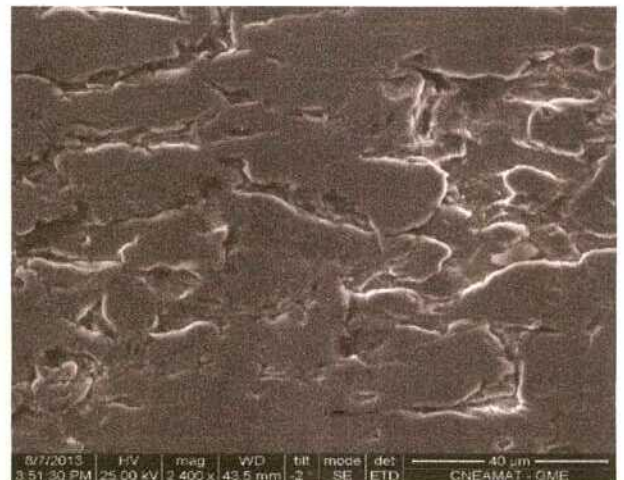
(a) Barra de acero AISI304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI304 decapada.



(c) Barra de acero AISI304 sin decapar.

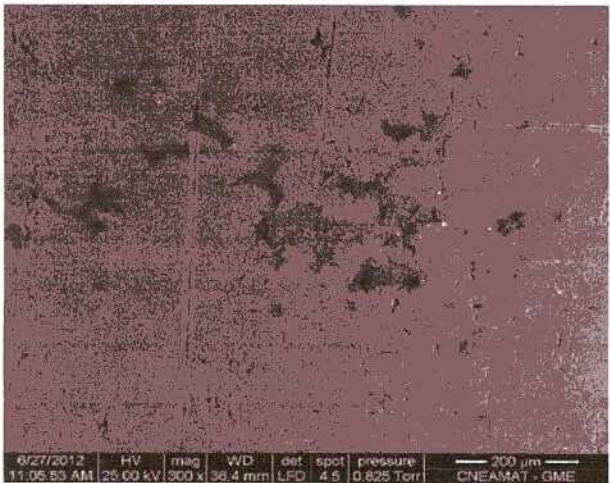


(d) Barra de acero AISI304 decapada.

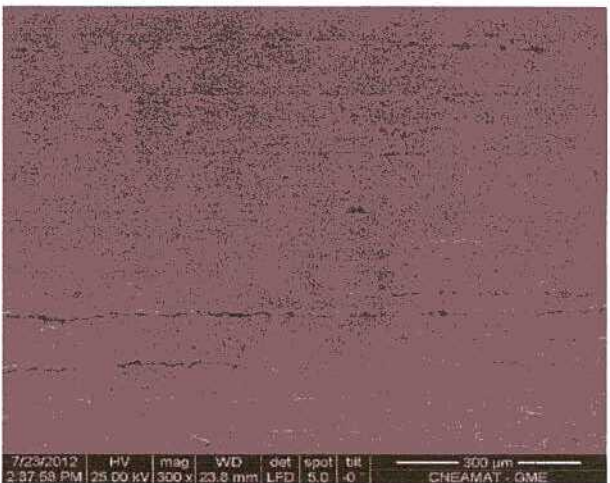
Figura 5.174. Micrografías de las barras de acero AISI304 después de estar embebidas en mortero con $1\% \text{Cl}^-$ durante 1160 días, Serie2: en (a) y (c) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en (b) y (d) se observa la superficie decapada.

➤ Serie 3. (Barras embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR)

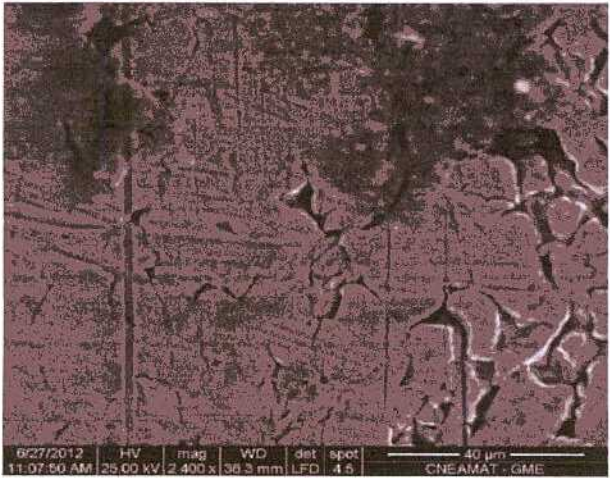
Acero Inoxidable AISI 304 a los 773 días de exposición, Serie 3



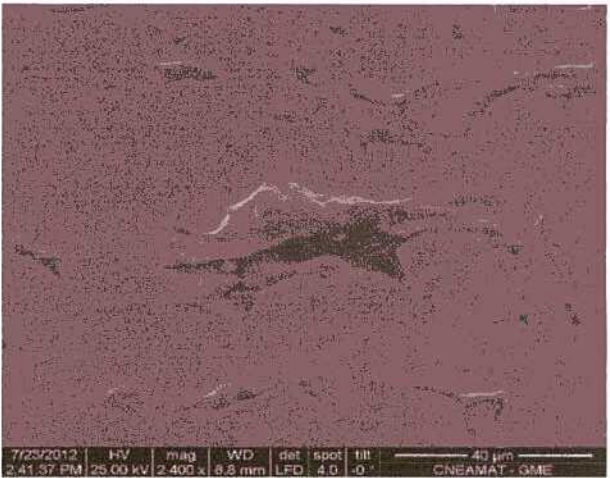
(a) Barra de acero AISI 304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI 304 decapada.



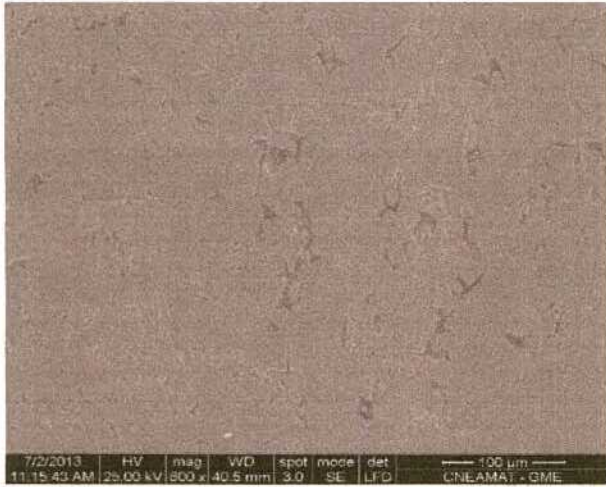
(c) Barra de acero AISI 304 sin decapar.



(d) Barra de acero AISI 304 decapada.

Figura 5.175. Micrografías de las barras de acero AISI304, después de 773 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en (a) y (c) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en (b) y (d) se observa la superficie decapada.

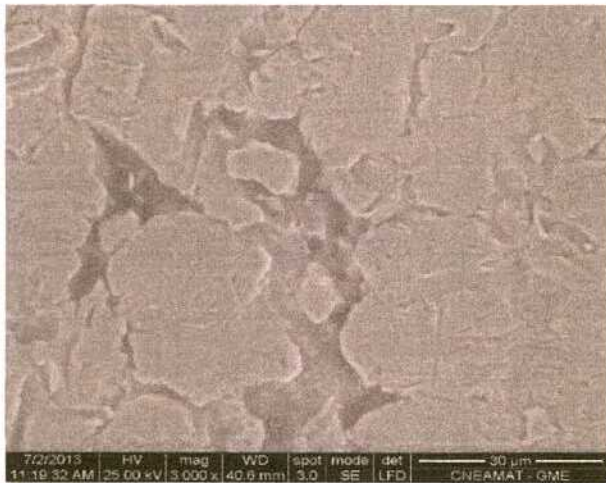
Acero Inoxidable AISI 304 a los 1110 días de exposición, Serie 3



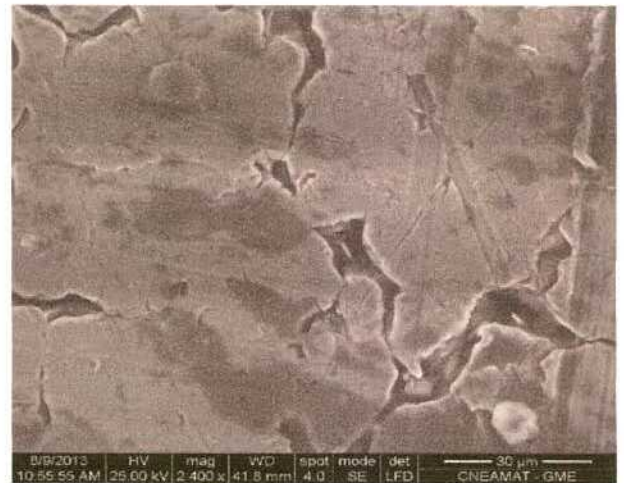
(a) Barra de acero AISI 304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI 304 decapada.



(c) Barra de acero AISI 304 sin decapar.

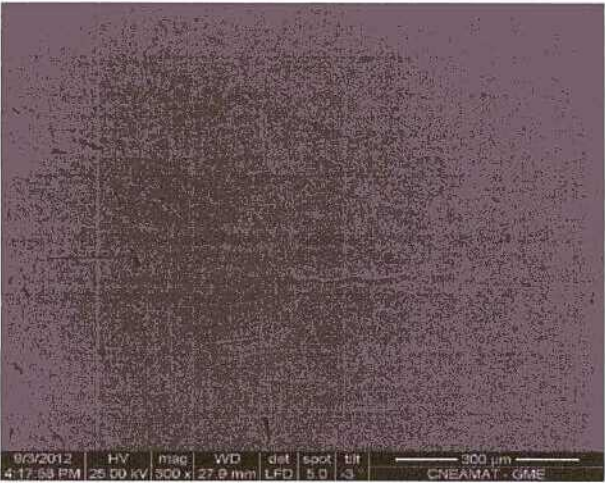


(d) Barra de acero AISI 304 decapada.

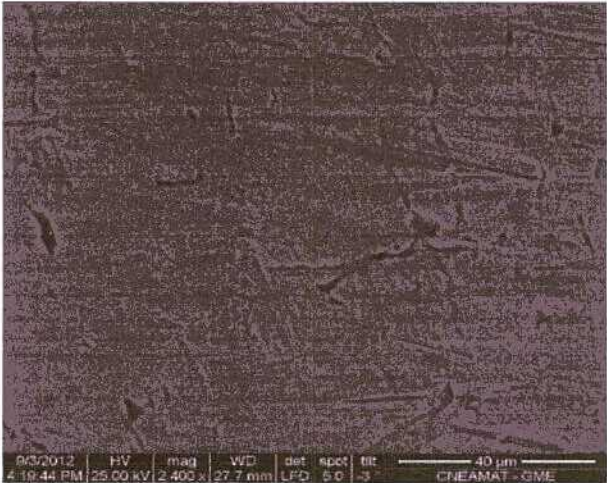
Figura 5.176. Micrografías de las barras de acero AISI304, después de 1110 días de estar embebidas en mortero con 0,3% Cl^- y 98% HR, Serie 3: en (a) y (c) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en (b) y (d) se observa la superficie decapada.

➤ Serie 4. (Barras embebidas en mortero sumergido en agua de mar)

Acero Inoxidable AISI 304 a los 771 días de exposición, Serie 4



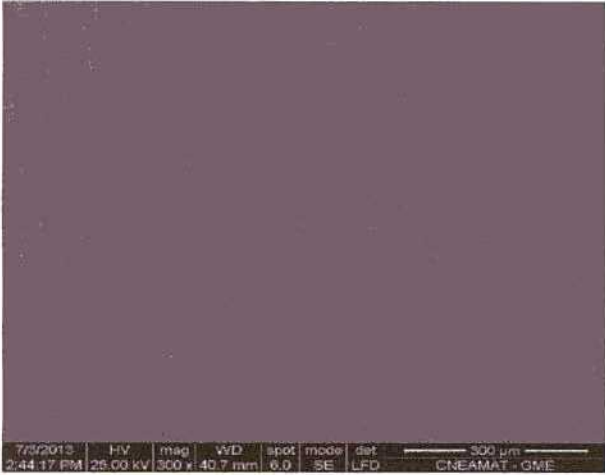
(a) Barra de acero AISI304 sin decapar.



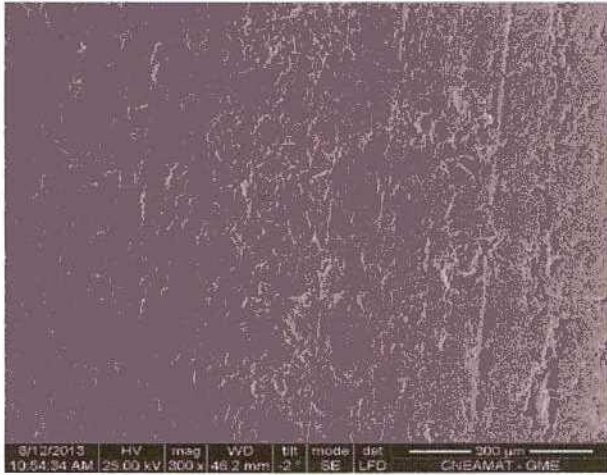
(b) Barra de acero AISI304 sin decapar.

Figura 5.177. Micrografías de la barra de acero AISI304 después de estar embebida en mortero sumergido en agua de mar durante 771 días, Serie 4. En (a) y (b) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero.

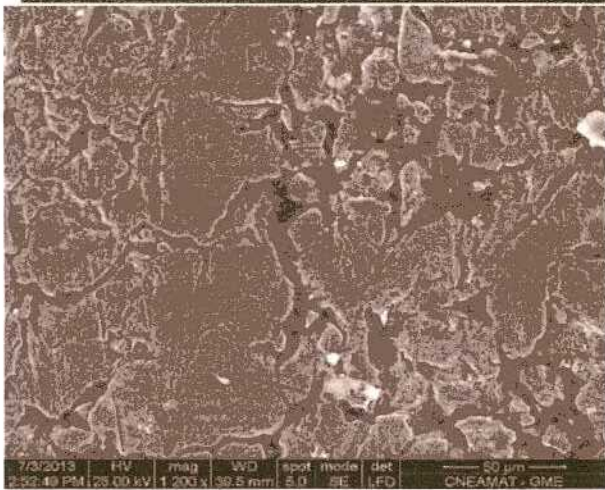
Acero Inoxidable AISI 304 a los 1110 días de exposición, Serie 4



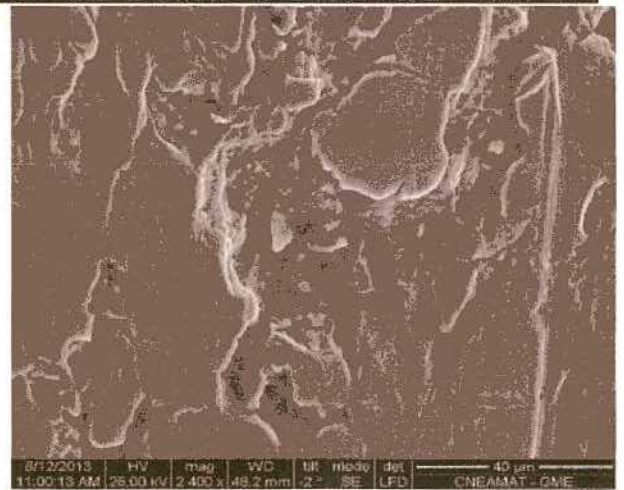
(a) Barra de acero AISI304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI304 decapada.



(c) Barra de acero AISI304 sin decapar.

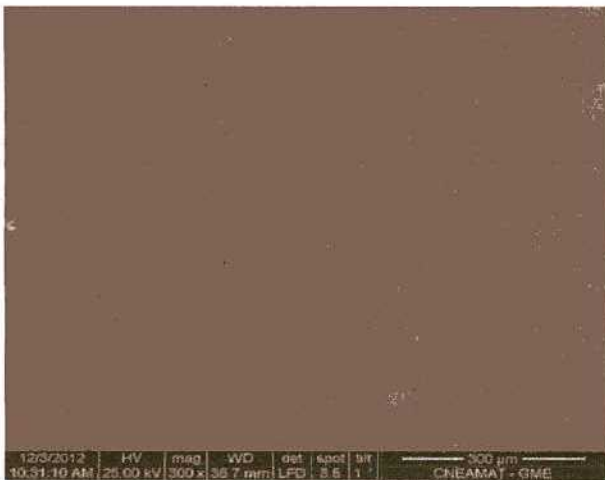


(d) Barra de acero AISI304 decapada.

Figura 5.178. Micrografías de las barras de acero AISI304 después de estar embebidas en mortero sumergido en agua de mar durante 1110 días, Serie 4: en (a) y (c) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en (b) y (d) se observan la superficies decapadas.

➤ **Serie 5. (Barras embebidas en mortero y 98% HR)**

Acero Inoxidable AISI 304 a los 560 días de exposición, Serie 5



(a) Barra de acero AISI304 decapada.



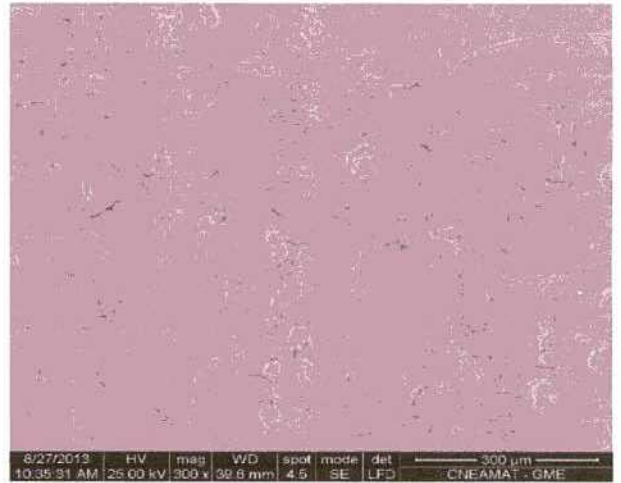
(b) Barra de acero AISI304 decapada.

Figura 5.179. Micrografías de la barra de acero AISI304 después de estar embebida en mortero y 98% HR durante 560 días, Serie 5: en (a) y (b) se observa la superficie decapada.

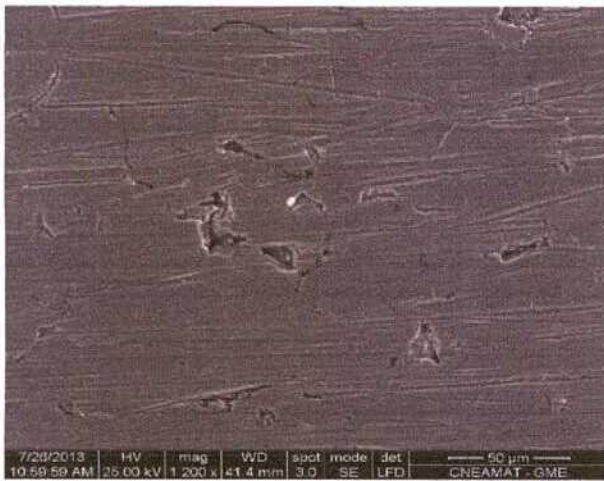
Acero Inoxidable AISI 304 a los 792 días de exposición, Serie 5



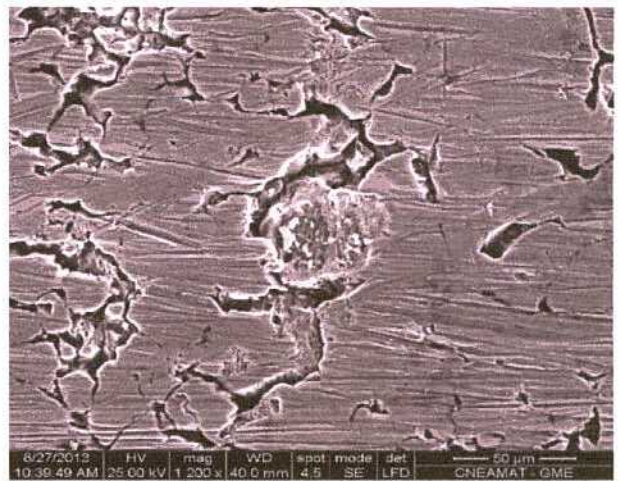
(a) Barra de acero AISI 304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI 304 decapada.



(c) Barra de acero AISI 304 sin decapar.

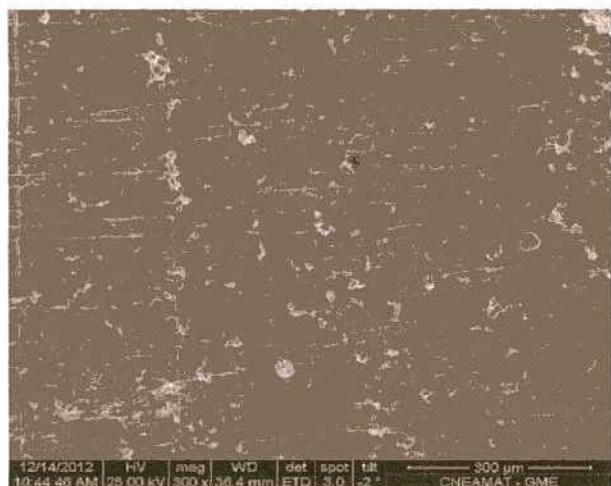


(d) Barra de acero AISI 304 decapada.

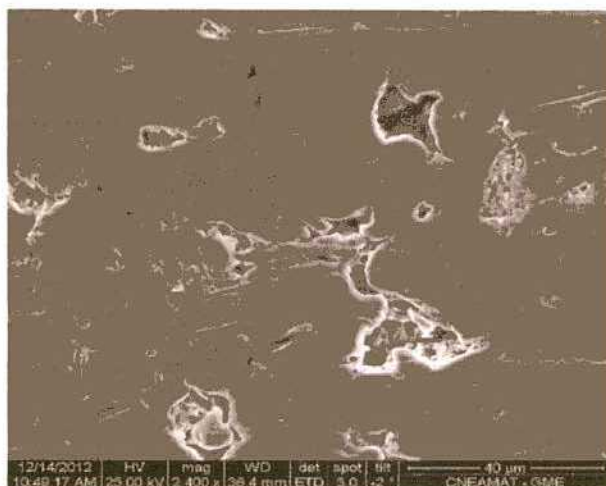
Figura 5.180. Micrografías de las barras de acero AISI304 después de estar embebidas en mortero y 98% HR durante 792 días, Serie 5: en **(a) y (c)** se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en **(b) y (d)** se observa la superficie decapada.

➤ Serie 6. (Barras embebidas en mortero con 1%Cl⁻ y 98% HR)

Acero Inoxidable AISI 304 a los 560 días de exposición, Serie 6



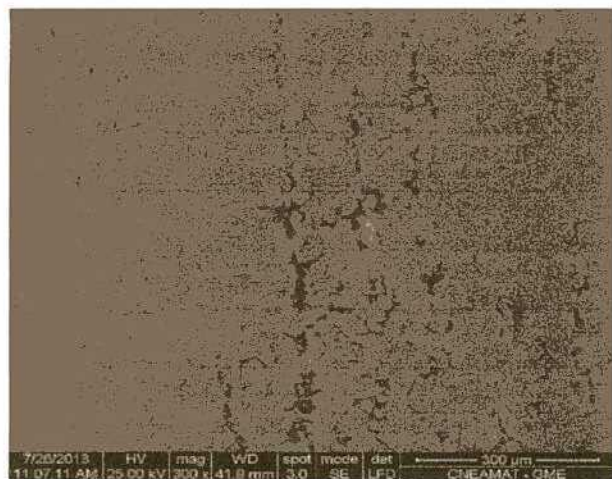
(a) Barra de acero AISI304 decapada.



(b) Barra de acero AISI304 decapada.

Figura 5.181. Micrografía de la barra de acero AISI304 decapada después de estar embebida en mortero con 1% Cl⁻ y 98% HR, durante 560 días, Serie 6: en (a) y (b) se observa la superficie decapada.

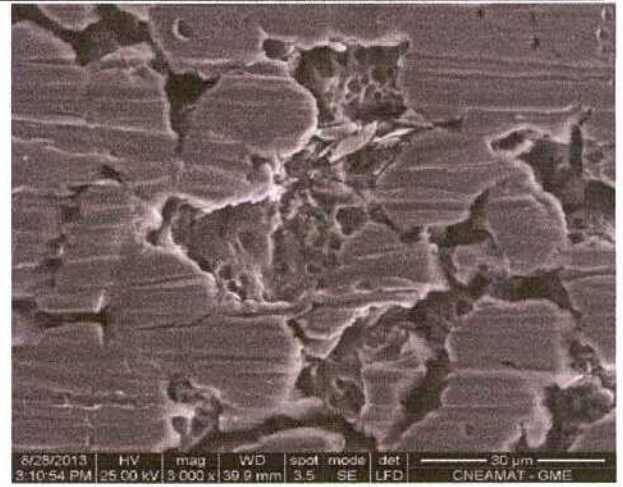
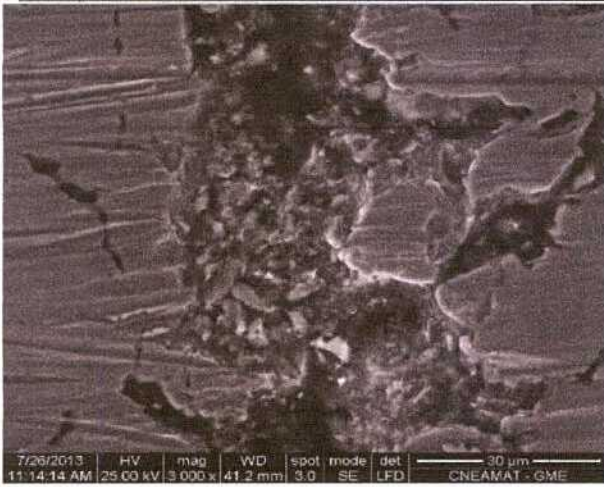
Acero Inoxidable AISI 304 a los 788 días de exposición



(a) Barra de acero AISI304 sin decapar.



(b) Barra de acero AISI304 decapada.



(c) Barra de acero AISI 304 sin decapar.

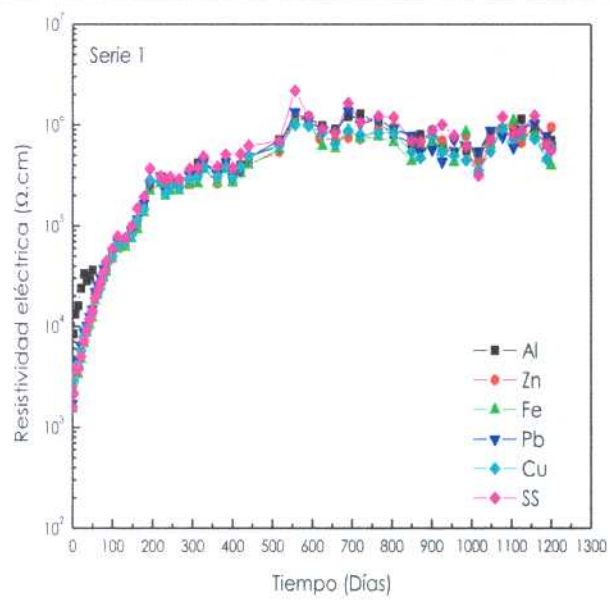
(d) Barra de acero AISI 304 decapada.

Figura 5.182. Micrografías de las barras de acero AISI 304 después de estar embebidas en mortero con 1% Cl^- y 98% HR, durante 788 días, Serie 6: en (a) y (c) se observa la superficie directamente después de estar en contacto con el mortero; en (b) y (d) se observa la superficie decapada.

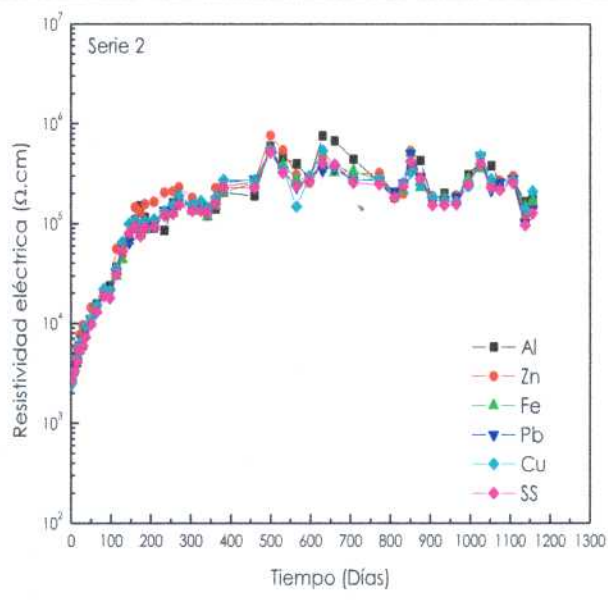
5.3. Determinación de parámetros de transporte en el mortero

5.3.1 Resistividad eléctrica del mortero

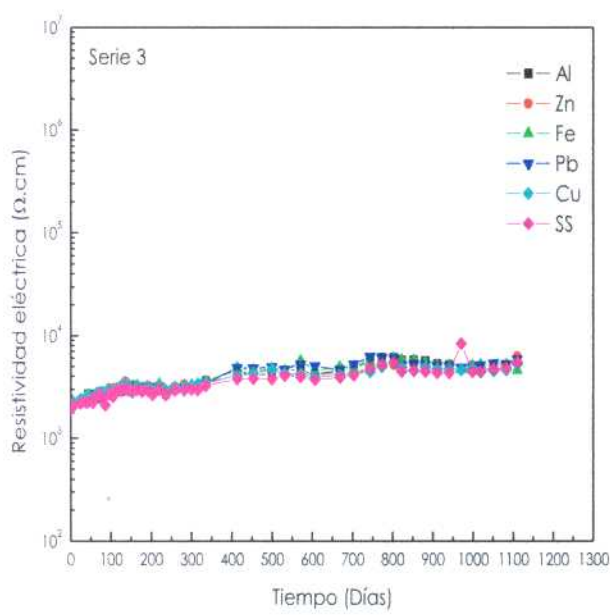
En los siguientes gráficos, **Figura 5.183 (a) – (f)**, se muestra la evolución de la resistividad eléctrica del mortero (ρ), donde cada curva representa la resistividad promedio de las dos probetas de mortero correspondientes a cada uno de los seis materiales estudiados, en cada una de las series. La resistividad eléctrica es directamente proporcional a la resistencia eléctrica (R_s), y se determina a través de la ecuación **3.14** ($\rho = k.R_s$), donde el valor de k , obtenido experimentalmente, es de 3 cm. Como este parámetro ρ es una propiedad del mortero, el valor del mismo es independiente de la barra metálica que se utilice como electrodo en la medición. Los gráficos de la **Figura 5.183** corresponden a valores de resistividad obtenidos a partir de mediciones de resistencia eléctrica empleando como electrodos una barra de acero inoxidable y el electrodo de referencia interno. Para ello, se aplicó entre dichos electrodos una señal sinusoidal, con una amplitud de voltaje de 10 mV, a una frecuencia de 10 KHz, siendo el valor de R_s la impedancia medida en estas condiciones.



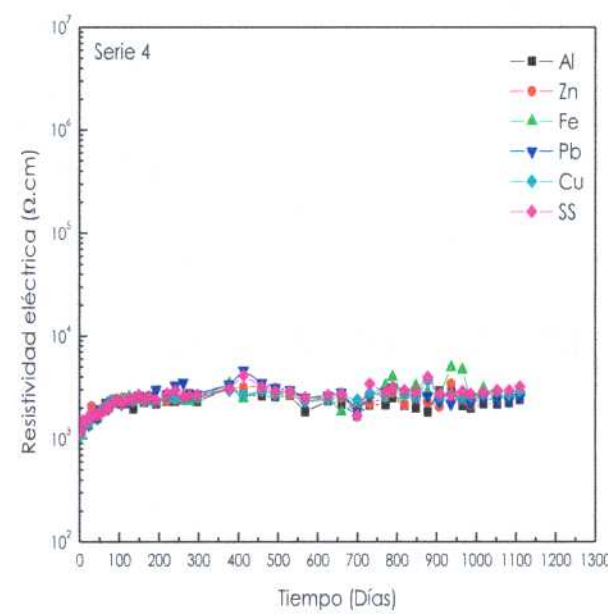
(a)



(b)



(c)



(d)

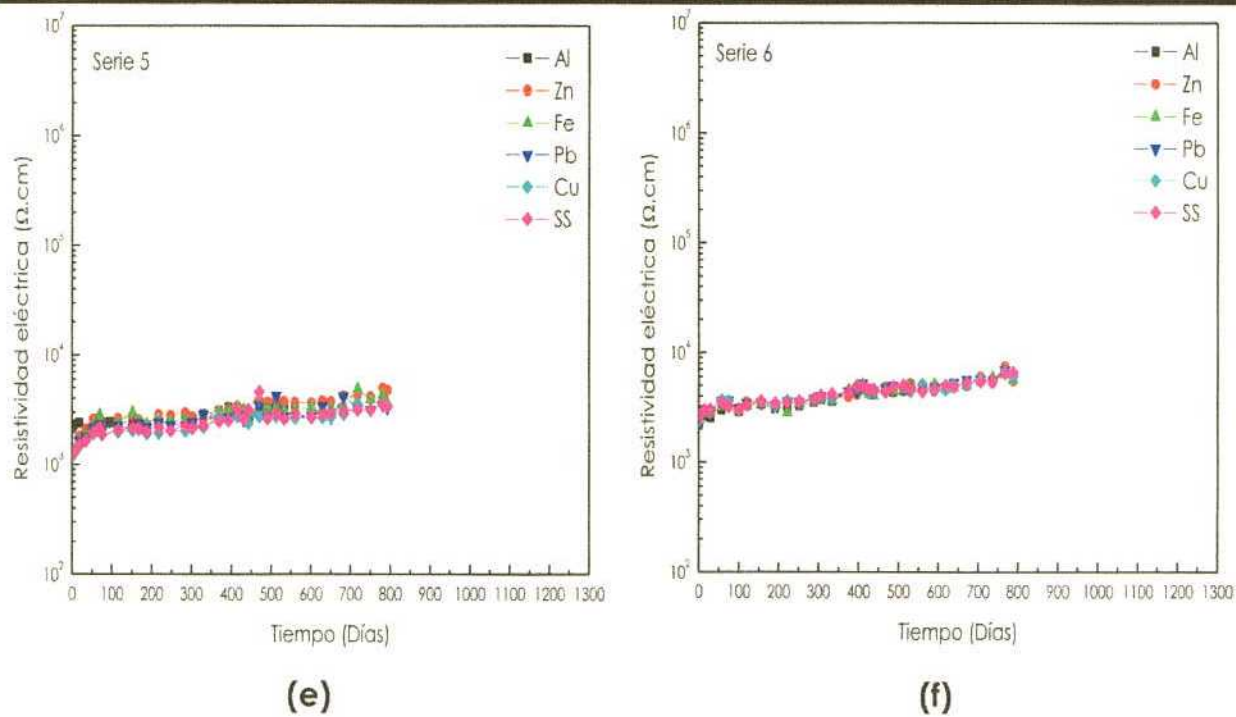


Figura 5.183. Resistividad eléctrica en función del tiempo, promediada para las probetas de mortero que contenían a los diferentes materiales metálicos: **(a)** Serie 1, **(b)** Serie 2, **(c)** Serie 3, **(d)** Serie 4, **(e)** Serie 5 y **(f)** Serie 6.

5.3.2 Ensayos de carbonatación

Las probetas fabricadas para los ensayos de carbonatación (cilíndricas sin barras metálicas) fueron expuestas al ambiente de laboratorio bajo condiciones de temperatura y humedad de $22\pm5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $45\pm10\%$, respectivamente. Las mismas fueron partidas a diferentes tiempos de exposición y rociadas con solución alcohólica de fenolftaleína. Además de emplear probetas testigos, el test de carbonatación se realizó también en las probetas que contenían las barras metálicas correspondientes a la Serie 1 y Serie 2, ya que las mismas estuvieron expuestas al ambiente de laboratorio. En estos casos, el test de la fenolftaleína se aplicó a estas probetas cuando fueron partidas para realizar el ensayo de pérdida de peso de las barras metálicas. Los resultados obtenidos, tanto para las probetas testigos como para las probetas de estudio con las barras incluidas, se detallan a continuación en las **Tablas 5.24 a 5.29** y en las **Figuras 5.184 a 5.189**. Por último, en la **Figura 5.190** se

exponen los coeficientes de carbonatación promedios en función del tiempo para las probetas analizadas.

A. Probetas Testigos

Ensayo N°1: Tiempo de exposición del 16/Junio/2010 -09/Agosto/2010, (53 días).

Tabla 5.24. Espesores y coeficientes de carbonatación, primer ensayo.

Probeta	X _{CO2} promedio (mm)	k _{CO2} (mm.año ^{-1/2})
1	4,8 ± 1,2	12,6 ± 3,3
2	4,0 ± 1,1	10,7± 3,0
3	3,5 ± 0,6	9,1 ± 1,7
k _{CO2} promedio		10,8 ± 3,0



Figura 5.184. Probetas testigos analizadas en el ensayo N°1.

Ensayo N°2: Tiempo de exposición del 16/Junio/2010 -18/Enero/2011, (213 días).

Tabla 5.25. Espesores y coeficientes de carbonatación, segundo ensayo.

Probeta	X _{CO2} promedio (mm)	k _{CO2} (mm.año ^{-1/2})
1	6,5 ± 0,7	8,5 ± 1,0
2	7,6 ± 0,7	10,1 ± 1,0
3	6,4 ± 0,1	8,5 ± 1,5
k _{CO2} promedio		9,0 ± 1,4

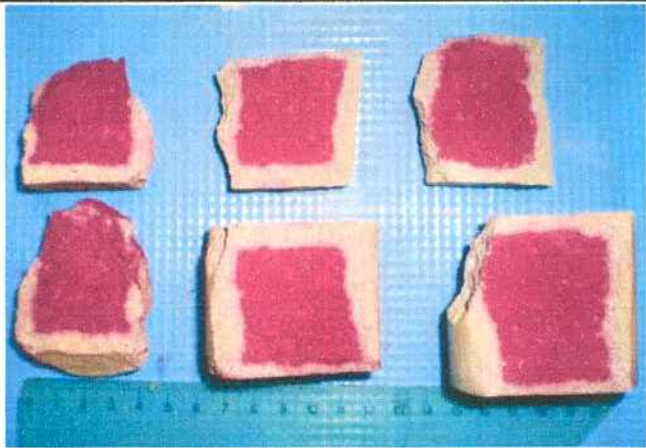


Figura 5.185. Probetas testigos analizadas en el ensayo N°2.

B. Ensayo carbonatación: Probetas de la Serie 1 y Serie 2.

Serie 1 – Primer Ensayo.

Tabla 5.26. Espesores y coeficientes de carbonatación, primer ensayo, Serie 1 (760 días).

Probeta	X _{CO2} promedio (mm)	k _{CO2} (mm.año ^{-1/2})
Al	9,1 ± 0,7	6,3 ± 0,4
Zn	8,7 ± 2,3	6,0 ± 1,5
Fe	7,5 ± 1,7	5,1 ± 1,2
Pb	8,0 ± 1,7	5,5 ± 1,1
Cu	9,3 ± 0,7	6,4 ± 0,5
SS	8,5 ± 1,1	5,9 ± 0,8
k _{CO2} promedio		5,9 ± 0,4

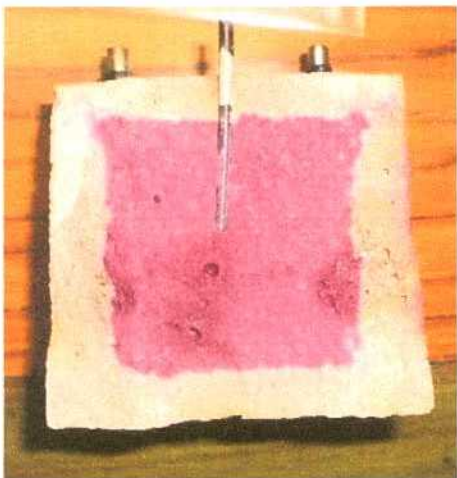


Figura 5.186. Fotografía del mortero de una de las probetas de la Serie 1 rociado con fenolftaleína en el ensayo realizado a los 760 días En este caso corresponde a la probeta que contenía únicamente barras de acero inoxidable.

Serie 1 - Segundo Ensayo.

Tabla 5.27. Espesores y coeficientes de carbonatación, segundo ensayo, Serie 1 (1200 días).

Probeta	X _{CO2} promedio (mm)	k _{CO2} (mm.año ^{-1/2})
Al	11,1 ± 1,0	6,1 ± 0,6
Zn	11,5 ± 1,0	6,3 ± 0,6
Fe	10,3 ± 1,0	5,7 ± 0,6
Pb	10,1 ± 1,7	5,5 ± 0,9
Cu	10,4 ± 0,9	5,7 ± 0,5
SS	11,2 ± 2,0	6,2 ± 1,1
k _{CO2} promedio		5,9 ± 0,3

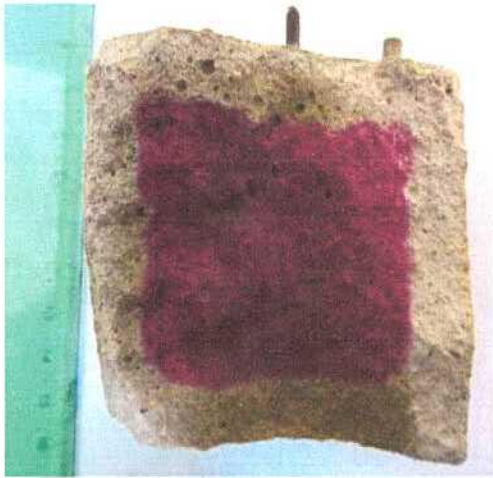


Figura 5.187. Fotografía del mortero de una de las probetas de la Serie 1 rociado con fenolftaleína en el ensayo realizado a los 1200 días. En este caso corresponde a la probeta que contenía únicamente barras de acero inoxidable.

Serie 2 - Primer Ensayo.

Tabla 5.28. Espesores y coeficientes de carbonatación, primer ensayo, Serie 2 (770 días).

Probeta	X _{CO2} promedio (mm)	k _{CO2} (mm.año ^{-1/2})
Al	7,8 ± 1,4	5,3 ± 1,0
Zn	8,2 ± 1,3	5,6 ± 0,9
Fe	8,2 ± 1,9	5,6 ± 1,3
Pb	7,9 ± 1,5	5,4 ± 1,0
Cu	8,6 ± 1,3	5,9 ± 0,9
SS	7,9 ± 2,1	5,4 ± 1,4
k _{CO2} promedio		5,6 ± 0,2

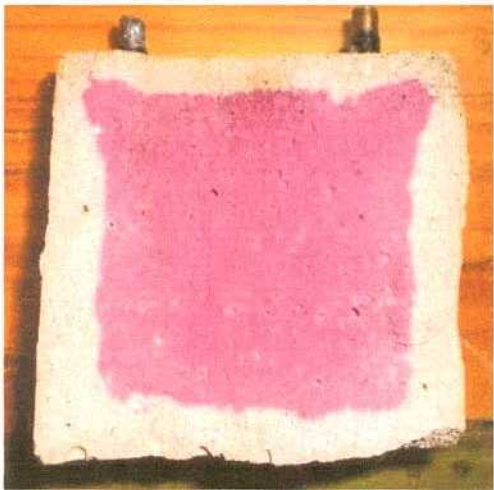


Figura 5.188. Fotografía del mortero de una de las probetas de la Serie 2 rociado con fenolftaleína en el ensayo realizado a los 770 días. En este caso corresponde a la probeta que contenía las barras de plomo.

Serie2 – Segundo Ensayo.

Tabla 5.29. Espesores y coeficientes de carbonatación, primer ensayo, Serie 2 (1160 días).

Probeta	X _{CO2} promedio (mm)	k _{CO2} (mm.año ^{-1/2})
Al	11,0 ± 1,1	6,2 ± 0,6
Zn	10,0 ± 1,6	5,6 ± 0,9
Fe	10,7 ± 2,9	6,0 ± 1,6
Pb	10,3 ± 1,6	5,7 ± 0,9
Cu	11,8 ± 1,2	6,6 ± 0,7
SS	10,6 ± 1,3	5,9 ± 0,7
k _{CO2} promedio		6,0 ± 0,3

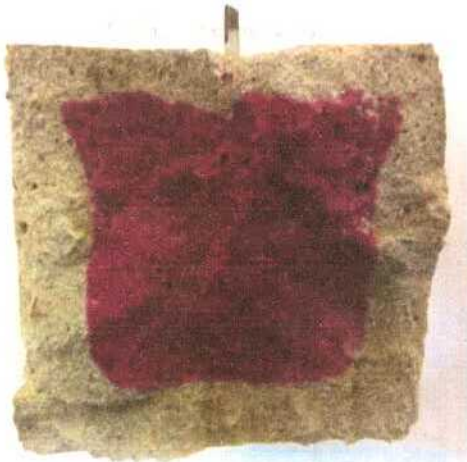


Figura 5.189. Fotografía del mortero de una de las probetas de la Serie 2 rociado con fenolftaleína en el ensayo realizado a los 1160 días. En este caso corresponde a la probeta que contenía las barras de plomo.

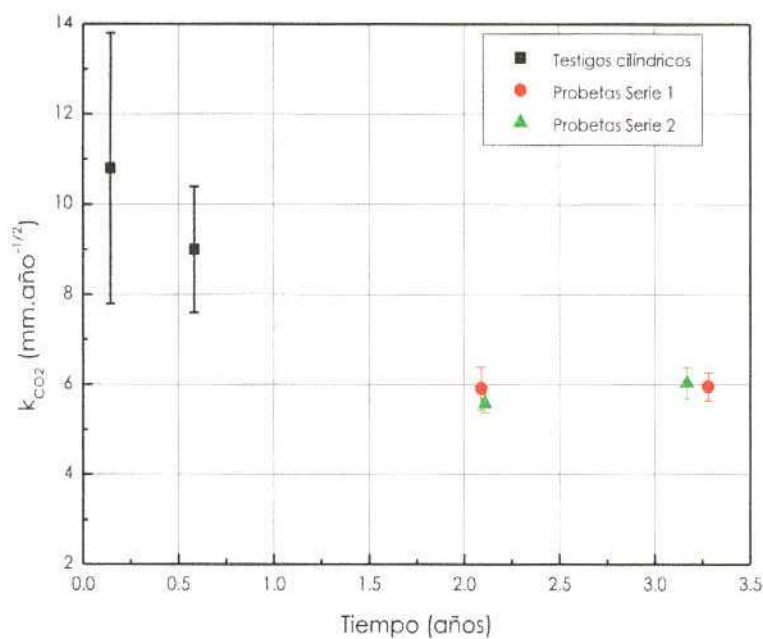


Figura 5.190. Coeficientes de carbonatación medidos en las diferentes probetas de ensayo: probetas testigos cilíndricas y en las probetas de las Series 1 y 2 expuestas al ambiente de laboratorio (45% HR).

También se efectuó el test de carbonatación sobre varias probetas de las Series 3, 4, 5 y 6, que dio como resultado un espesor de carbonatación nulo. A modo de ejemplo se muestra una probeta de la Serie 3 (cámara de curado, 98%HR), donde se observa que todo el mortero se colorea de fucsia, **Figura 5.191.**



Figura 5.191. Probeta de la Serie 3 a los 773 días de estar en un medio de 98% HR, donde se observa que el frente de carbonatación no ha penetrado en el mortero.

5.3.3 Difusión de cloruro

Se analizaron las probetas que estuvieron sumergidas en la solución de NaCl durante 3 y 12 meses. Las muestras fueron analizadas por el método de LIBS (espectroscopia de plasma inducido por láser). La preparación de las muestras para los análisis consistió en cortar longitudinalmente cada probeta, extrayendo una rodaja central. Sobre la superficie de la rodaja se dibujó una grilla para dividir la superficie en 6 secciones de 1 cm de espesor cada una. En cada una de estas secciones se realizaron 10 espectros para analizar el contenido de cloro. En los gráficos que se muestran a continuación, se observan los resultados obtenidos para las probetas sumergidas durante 3 meses, **Figuras 5.192 y 5.193**.

De acuerdo a la norma utilizada Nordtest Method Build 443, el tiempo mínimo de exposición en la solución de NaCl debe ser de 35 días. La primera serie de mediciones se realizó a los 3 meses y la segunda serie fue analizada a los 12 meses.

Con todos los espectros de emisión obtenidos con la probeta expuesta durante 3 meses (uno de ellos se muestra en la **Figura 5.192**) se realiza un promedio y una relación de intensidades de picos del cloro respecto al calcio, para dos longitudes de onda características del cloro, 385,9 y 507,6 nm. Este promedio se realiza en función de la posición, como se representa en la **Figura 5.193**.

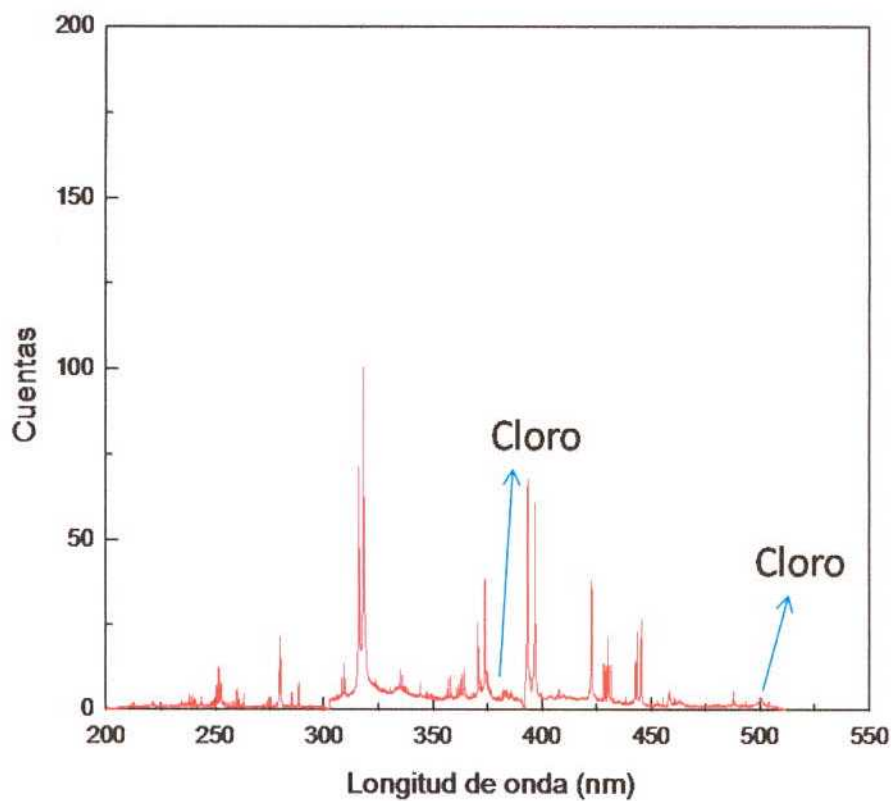


Figura 5.192. Representación de un espectro de emisión en una determinada posición, de una probeta sumergida en solución de 3,5% m/m NaCl, durante tres meses.

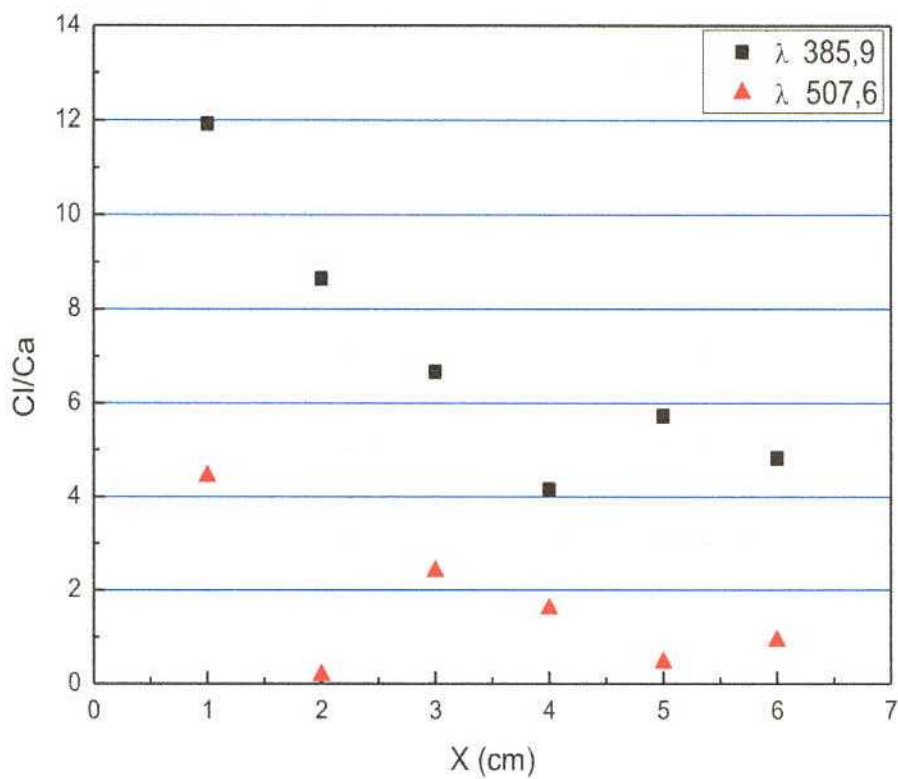


Figura 5.193. Relación de intensidades de picos de cloro y calcio en función de la posición correspondiente a una probeta sumergida en solución de 3,5% m/m NaCl durante tres meses.

En la muestra analizada correspondiente a 12 meses de exposición se encontró que el perfil de concentración de cloruro era constante, **Figura 5.194**. Por lo tanto no fue posible utilizar los de la serie medida a los 12 meses para calcular el coeficiente de difusión.

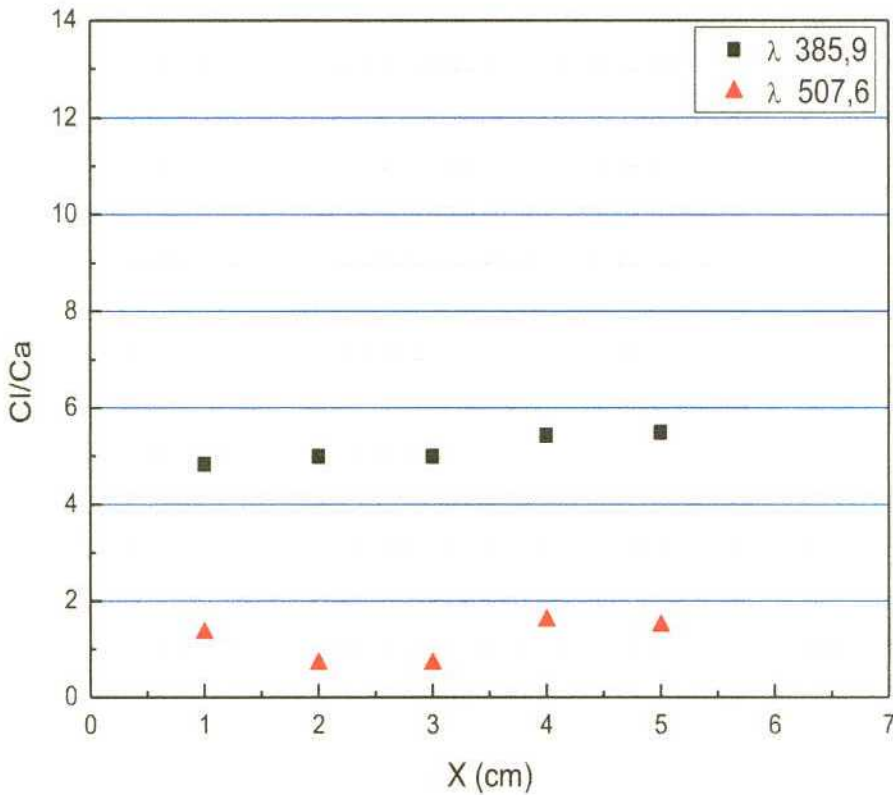


Figura 5.194. Relación de intensidades de picos de cloro y calcio en función de la posición correspondiente a una probeta sumergida en solución de 3,5% m/m NaCl durante doce meses.

Con los datos de los espectros obtenidos con las probetas expuestas durante 3 meses, se obtiene el coeficiente de difusión resolviendo la ecuación (5.1):

$$F(x, D, cs, \Delta) = \int_{x-\Delta}^{x+\Delta} [cs - (cs - c_0) \cdot \text{erf}\left[\frac{x}{2 \cdot \sqrt{(D \cdot t)}}\right]] \cdot \frac{1}{2 \cdot \Delta} \cdot dx \quad (5.1)$$

donde **F** es la concentración de cloruro en función de la penetración, **cs** es la concentración superficial de cloruro, **x** la distancia medida desde la base de la probeta en contacto con la solución hasta la mitad del espesor de cada

sección, c_0 la concentración inicial de cloruros, t el tiempo, D el coeficiente de difusión efectivo y Δ el espesor de cada sección. La ecuación 5.1 se resolvió mediante un programa efectuado con el software Mathcad, y que permite calcular la concentración de cloruros (F) en función de la penetración. Se calculó un perfil teórico por iteración de los valores de concentración superficial (cs) y coeficiente de difusión efectivo (D_{ef}) hasta encontrar el mejor ajuste al perfil de los datos experimentales, **Figura 5.195**. Finalmente, de los cálculos se obtiene que el coeficiente de difusión es $D_{ef} = 7,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

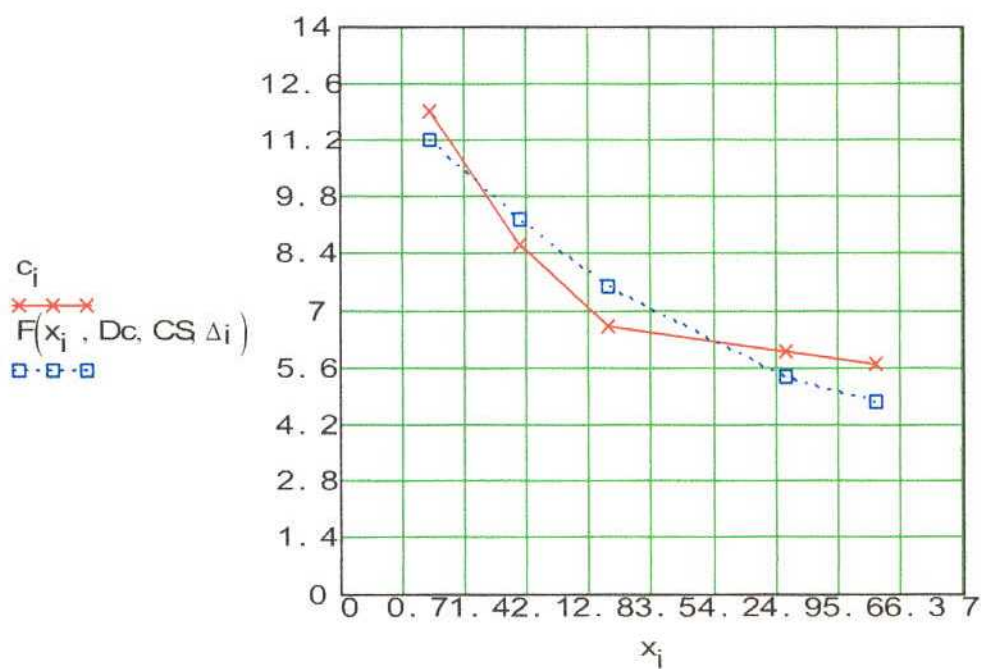


Figura 5.195. Valores de concentraciones de cloruro (en unidades arbitrarias) en función de la profundidad, y ajuste matemático empleando la ecuación (5.1).

CAPÍTULO 6

6. Análisis y Discusión

A continuación se expone el análisis y discusión de los resultados obtenidos, lo que serán planteados en igual orden en el que se han presentado en el capítulo 5, a saber:

6.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro.

6.2 Ensayos en mortero.

6.3 Parámetros de transporte en el mortero.

6.1 Ensayos en soluciones simuladas de poro

La discusión que se presenta a continuación hace referencia a los resultados obtenidos en las curvas de polarización, realizadas a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y a temperatura ambiente (22 ± 5 °C). Se apunta principalmente a describir el comportamiento electroquímico de los materiales metálicos, de manera tal de identificar las reacciones que ocurren en medios de elevada alcalinidad como las soluciones simuladas de poro (SPS), en medios alcalinos con cloruro (SPS + x% Cl-) y en soluciones con carbonato y bicarbonato de sodio que simulan un hormigón o mortero carbonatado. Se recuerda que la SPS, es una solución saturada de Ca(OH)_2 , con agregado de KOH y NaOH, de pH 13,5.

6.1.1 Aluminio

Las curvas de polarización del aluminio en las soluciones que simulan las condiciones del mortero (SPS) y en las SPS que contienen al ión cloruro al 0,5%; 2%; 5% y 10% m/m, presentaron un aspecto similar entre ellas: a partir del potencial de corrosión, la densidad de corriente aumenta y luego se mantiene aproximadamente constante en un amplio rango de potenciales. Los valores de densidades de corriente se mantienen en el orden de $3 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$, independientemente de la concentración de cloruro, **Tabla 6.1**. A modo de ejemplo, en la **Figura 6.1**, se muestran las curvas de polarización del aluminio en SPS sin cloruro y con la máxima cantidad de cloruro (10% m/m) ensayada. Puede concluirse que el comportamiento es similar en las condiciones extremas.

Tabla 6.1. Valores extraídos de las curvas de polarización del aluminio en las diferentes condiciones ensayadas.

Solución	pH	Potencial de corrosión (V_{ENH})	Densidad de corriente (A/cm^2)
SPS	13,5	-1,330	$4,0 \times 10^{-2}$
SPS+0,5% Cl^-		-1,336	$3,1 \times 10^{-2}$
SPS+2% Cl^-		-1,290	$2,1 \times 10^{-2}$
SPS+5% Cl^-		-1,299	$3,2 \times 10^{-2}$
SPS+10% Cl^-		-1,270	$2,5 \times 10^{-2}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	9,5	-0,372	$2,0 \times 10^{-5}$

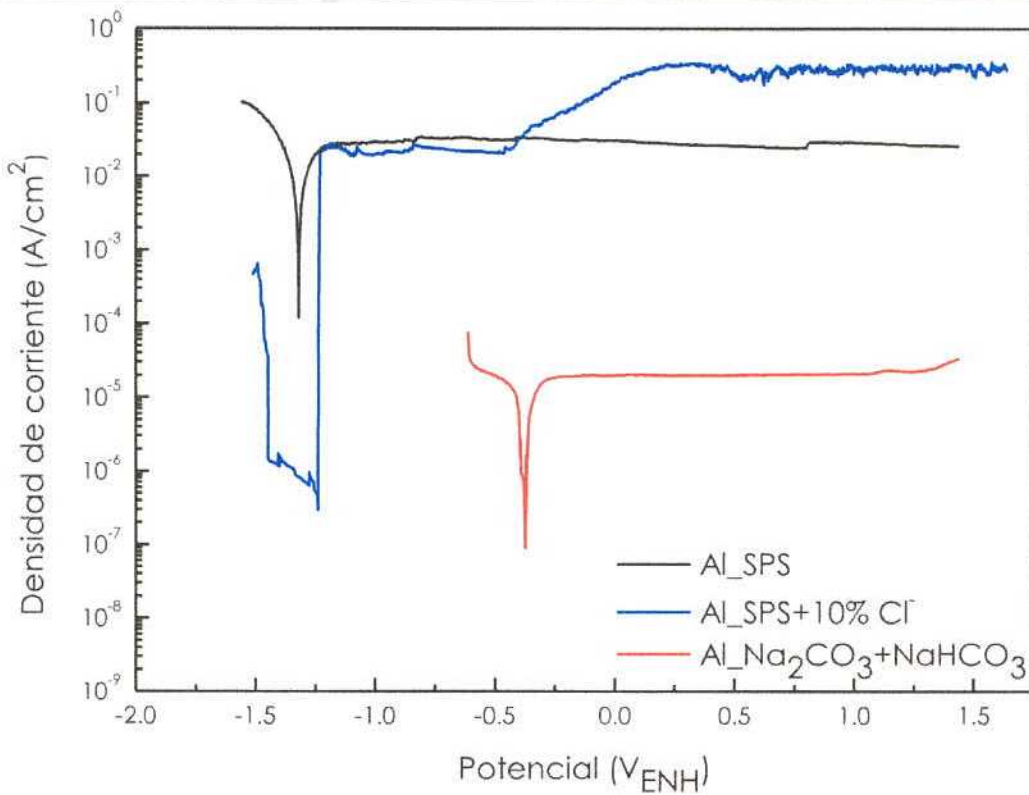


Figura 6.1. Curvas de polarización del aluminio en SPS, SPS +10% Cl^- y en Na_2CO_3 0,1M + NaHCO_3 0,3 M.

Una situación similar puede observarse en las investigaciones realizadas por Tabrizi et al. [1], quienes encontraron que el agregado de cloruro a una solución alcalina ($\text{pH} \sim 11$) no producía efectos significativos en las velocidades de corrosión del aluminio. Si bien en el presente trabajo, la cantidad de cloruro agregada es mayor a la utilizada por Tabrizi que fue de 1000 ppm, se observa que el comportamiento electroquímico del aluminio es independiente de la concentración de cloruro en soluciones alcalinas, para $\text{pHs} \geq 11$.

Al mismo tiempo, en estas curvas de polarización se refleja la baja resistencia a la corrosión del aluminio en medios alcalinos, y además, se pudo observar en los ensayos que el simple hecho de dejar la barra de aluminio en contacto con las soluciones de SPS, hacía que el aluminio se disuelva en la solución, perdiendo una cantidad de masa significativa. Tabrizi et al. [1] observaron que el aluminio, en soluciones de $\text{pH} 12$, desarrolla grandes cavidades similares a picaduras, que resultan en una rápida desintegración y disolución del espécimen.

En medios de pH 13, similar al de las soluciones SPS empleadas en el presente trabajo, se comprueba también que es mucho más importante el efecto negativo de la alcalinidad del medio que el efecto del ión cloruro sobre la corrosión del aluminio ya que en soluciones que simulan un mortero carbonatado (pH 9,5), el aluminio presentó menores densidades de corriente respecto a las obtenidas en las SPS de pH 13,5, **Figura 6.1**, y un potencial de corrosión más anódico, con una diferencia del orden de 1 volt, **Tabla 6.1**. Situaciones similares se presentaron en trabajos de corrosión del aluminio en medios alcalinos [1], [2], donde se encontró que la corrosión es mayor a mayores valores de pH y que la velocidad de corrosión aumenta logarítmicamente a partir de pH 7¹.

Según investigaciones previas [3], se encuentra que solamente el Al(OH)_4^- es la fase estable del aluminio en soluciones alcalinas, y que la disolución directa del aluminio es debida a la siguiente reacción:



Como se aprecia en la ecuación (6.1), la disolución del aluminio puro está acompañada por la producción de hidrógeno, que se visualiza experimentalmente por la formación de burbujas sobre la superficie del metal cuando el aluminio entra en contacto con la solución alcalina. Por lo tanto, la corrosión del aluminio en solución alcalina se produce principalmente por la reducción del agua, siendo la reacción catódica [2], [3]:



De manera simultánea, como reacción catódica se produce también la reducción del oxígeno. Por otro lado, en soluciones alcalinas se produce la

¹ A. Ya. Chatalov, *Effect du pH sur le comportement électrochimique des métaux et leur résistance à la corrosion*, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 86, 775-7 (1952), en Marcel Pourbaix. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". NACE International Cebelcor. Second English Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston TX, (1974).

formación de una película de hidróxidos. La reacción planteada para la formación de la película es la siguiente [3], [4]:



Como el Al^{+3} no es estable termodinámicamente en soluciones alcalinas, la corrosión del aluminio se produce por la constante formación de la película y siguiente disolución de la misma, según [3], [5]:



Armstrong y Braham [2] proponen que en medios débilmente alcalinos la velocidad de la reacción catódica es independiente del pH, y que por lo tanto, la reacción anódica o corrosión depende del espesor de la capa pasiva. De esta manera en medios alcalinos, se produce la disolución continua de la película pasiva. El aumento en la resistencia a la corrosión en las soluciones de pH 9,5 se explica teniendo en cuenta que al disminuir la concentración de OH^- , la disolución de la película pasiva disminuye, ecuación (6.4).

6.1.2 Cinc

Las curvas de polarización del cinc en las soluciones que simulan las condiciones del mortero (SPS) y en las SPS que contienen el ión cloruro al 0,5%; 2%; 5% y 10% m/m, presentaron un aspecto similar entre ellas, como también sucedió con el aluminio. En general, en las curvas de polarización del cinc, a partir del potencial de corrosión la corriente aumenta y luego desciende para mantenerse estable en un amplio rango de potenciales. Estos valores de densidades de corriente, así como los potenciales de corrosión se mantienen en el orden de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ y $-1,2 \text{ V}_{\text{ENH}}$, respectivamente, **Tabla 6.2**. Sin embargo en el caso de las curvas SPS, el potencial fue ligeramente más catódico con un potencial de corrosión de $-1,230 \text{ V}_{\text{ENH}}$.

Tabla 6.2. Valores extraídos de las curvas de polarización del cinc en las diferentes condiciones ensayadas.

Solución	pH	Potencial de corrosión (V _{ENH})	Densidad de corriente (A/cm ²)
SPS	13,5	-1,230	2,0x10 ⁻³
SPS+0,5% Cl ⁻		-1,220	2,0x10 ⁻³
SPS+2% Cl ⁻		-1,200	1,8x10 ⁻³
SPS+5% Cl ⁻		-1,225	1,9x10 ⁻³
SPS+10% Cl ⁻		-1,226	1,2x10 ⁻³
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9,5	-0,933	5,5x10 ⁻⁵

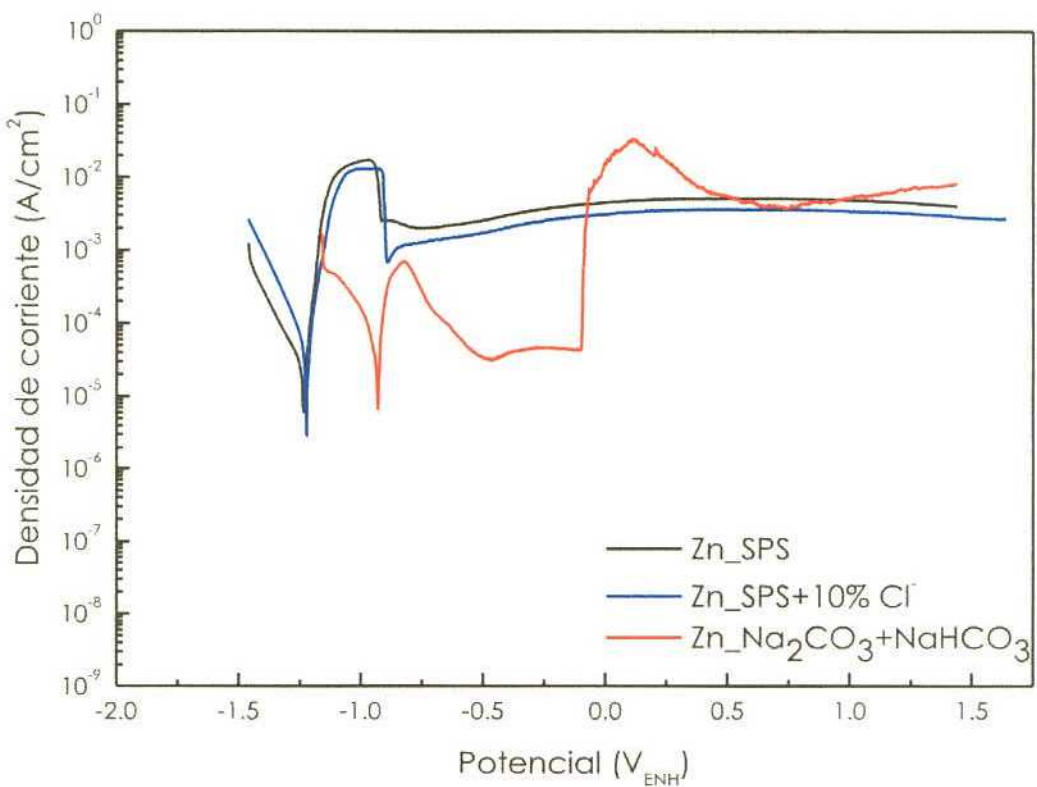
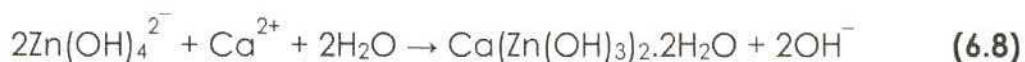


Figura 6.2. Curvas de polarización del cinc en SPS, SPS +10% Cl⁻ y en Na₂CO₃ 0,1M + NaHCO₃ 0,3 M.

Los resultados aquí obtenidos son comparables con los obtenidos en investigaciones sobre el acero galvanizado (acero recubierto con cinc) encontradas en bibliografía. Por ejemplo, Tittarelli y Belleze [6], corroboraron resultados obtenidos en láminas de cinc sumergidas en hidróxido de calcio saturado con los obtenidos en barras de acero galvanizado embebidas en

hormigón. Asimismo, Pourbaix también hace mención de las condiciones de pH y potenciales para que los hidróxidos de cinc que se forman, sirvan de protección al acero, en forma de recubrimientos en medios alcalinos [5].

Macías y Andrade [7] realizaron ensayos de corrosión del acero galvanizado en soluciones alcalinas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a $\text{pH} \approx 13$, con agregado de cloruro en forma de NaCl y de CaCl_2 , y observaron que la corrosión no depende del agregado de cloruro, sino del pH del medio, que influye directamente en la formación de los productos que constituyen la película pasiva del cinc, como así también del tipo de sal agregada. Además, también observaron que el agregado de cloruro en forma de NaCl disminuía ligeramente los valores de densidad de corriente y producía potenciales de corrosión más anódicos, comportamiento similar al observado en el presente trabajo, para las curvas en SPS y en $\text{SPS} + x\% \text{Cl}^-$, **Figura 6.2**. Por otro lado, Macías y Andrade afirman que la pasivación del acero galvanizado se atribuye a la formación del hidroxizincato cálcico $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como también de ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [8]. Pourbaix [5] plantea que el rango de estabilidad para el cinc es para medios de pH entre 6 y 12,5, aproximadamente; y que a partir de $\text{pHs} \geq 13$, la película pasiva se forma de una manera no uniforme, y que los productos precipitados tienden a disolverse continuamente por la formación de especies solubles como $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ y $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, aumentando las velocidades de corrosión [8], [9]. Andrade y Alonso [8] proponen las siguientes reacciones para representar el proceso de corrosión del cinc en medios fuertemente alcalinos, que contienen iones calcio:



Por otra parte, en las curvas de polarización para el cinc en SPS y $\text{SPS} + 10\% \text{Cl}^-$, mostradas en la **Figura 6.2**, el pico de corriente que se tiene para el

potencial de $-1 V_{\text{ENH}}$, correspondería a la formación de productos que constituirían la película pasiva, pero que luego se disuelven por la alcalinidad del medio. Este hecho explicaría el ataque que se observa sobre la superficie del cinc luego de finalizadas las curvas de polarización realizadas en el presente trabajo.

Asimismo, estos productos de corrosión también podrían formarse según el siguiente modelo de reacciones electroquímicas planteado por Prentice et al. [10]:



En la región anódica inicial, en las cercanías al potencial de corrosión, se producen las reacciones (6.9) a (6.11), con un correspondiente aumento en la corriente. Para potenciales más positivos, se postulan las reacciones (6.12) y (6.13), que conducen a la formación del $\text{Zn}(\text{OH})_2$, el cual es menos soluble. La formación de estos productos reduciría la densidad de corriente si la segunda reacción (6.10) fuese el paso controlante. Este modelo se ha planteado como posible explicación de las curvas de polarización obtenidas en el presente trabajo, ya que son similares a las presentadas por Prentice et al. [10], **Figura 6.3**, donde se observa que el cinc presentó un aumento de la densidad de corriente, con un posterior descenso a valores del orden de $2 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ a potenciales cercanos a $-1 V_{\text{ENH}}$.

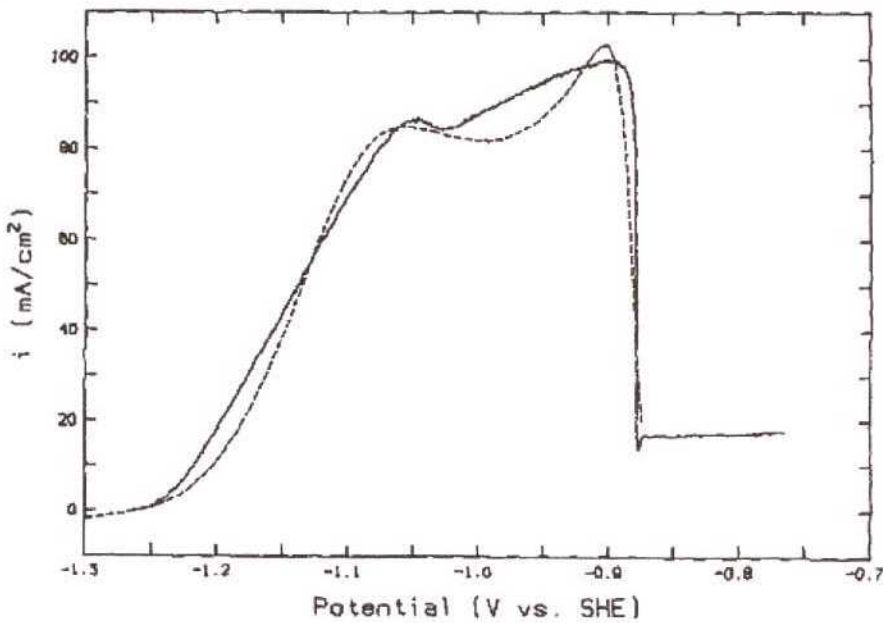


Figura 6.3. Densidad de corriente vs. potencial para el cinc en solución alcalina, KOH 1N. La línea sólida representa los valores experimentales y la línea de puntos los resultados simulados [10]².

Como se puede observar también en la **Figura 6.2** y en los valores presentados en la Tabla **6.2**, el cinc en la solución que simula el mortero carbonatado, presenta mejor comportamiento, con un potencial de corrosión más anódico y menores densidades de corriente. Aquí se evidencia claramente el efecto de la alcalinidad del medio sobre la corrosión del cinc; en donde, en la solución que contiene carbonatos y bicarbonatos, de pH 9,5, el cinc presenta mejor comportamiento frente a la corrosión que en las soluciones fuertemente alcalinas.

Farina y Duffó [11] estudiaron la corrosión del cinc en medios que simulan la solución de poro de un hormigón carbonatado. En dicho trabajo mostraron que, de acuerdo a los valores de potenciales y corrientes obtenidas, el cinc en solución de Na_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M, sugiere la formación de una película pasiva. Ambas curvas, tanto la de Farina y Duffó como la presentada en este trabajo, presentaron una forma similar, con un potencial de corrosión del orden de $-0,95 \text{ V}_{\text{ENH}}$, un pico de corriente a un potencial cercano a

² Extraído del trabajo "A model for the Passivation of the Zinc Electrode in Alkaline Electrolyte", de Geoffrey Prentice, Yu-Chi Chang and Xuning Shan. Department of Chemical Engineering, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218.

-0,85 V_{ENH} , y luego un descenso de la densidad de corriente que se mantuvo en valores del orden de 10^{-5} A/cm². Para potenciales más anódicos (-0,09 V_{ENH}) se presentó un salto abrupto de corriente, llegando a valores del orden de 10^{-3} A/cm², comparables a las corrientes en SPS y SPS 10% Cl-. Sin embargo, este potencial de ruptura es diferente al que se presentó en la curva mostrada por Farina y Duffó [11], que fue cercano a los -0,350 V_{ENH} . La discrepancia estaría asociada al hecho de que en el trabajo de Farina y Duffó, las curvas se trazaron inmediatamente luego de sumergir la probeta en la solución, mientras que en el presente trabajo se esperó una hora. Este hecho favorece la formación de compuestos que brindan cierta protección al cinc, dificultando la ruptura tal como fuera mostrado en [11]. Por otra parte, en ambos trabajos se han observado también productos de corrosión adheridos sobre la superficie del cinc, de color blanquecino.

Por el comportamiento presentado se infiere que el cinc se ha pasivado en la solución que simula el mortero carbonatado. Las reacciones planteadas para la formación de los productos de corrosión son [11]:



Cuando el potencial aplicado se incrementa por encima del potencial de ruptura, donde se produce el salto de corriente, la superficie se cubre de $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, el cual debido a su característica porosa no actúa como una película pasiva. Cabe resaltar que este comportamiento aparentemente pasivo, se forma sólo para elevadas concentraciones de carbonato y bicarbonato. A bajos potenciales actúa el carbonato, con un efecto pasivante; mientras que a potenciales más altos domina el efecto activo del anión bicarbonato [11].

6.1.3 Acero SAE 1040

En general, las curvas de polarización del acero muestran un comportamiento pasivo, sin evidenciarse una transición activo-pasivo como pudo observarse en el cinc. El acero SAE 1040, a diferencia de lo visto para el aluminio y el cinc, presenta un comportamiento diferente cuando está en soluciones SPS sin y con cloruros. Se observa el marcado efecto negativo del agregado del ión cloruro a la solución. En las curvas de polarización mostradas en el capítulo 5 (Figura 5.a), se observa que con el aumento de la concentración de cloruro en la solución, se produce un aumento en las densidades de corriente, así como el potencial de corrosión disminuye a valores más catódicos, **Tabla 6.3**. Se puede observar además, que el acero presentó un comportamiento pasivo en soluciones con concentraciones de cloruro de hasta el 5% Cl^- m/m. Sin embargo, se constató sobre la superficie del metal la formación de productos de corrosión de color pardo-rojizo oscuro, que aparecieron y aumentaron en cantidad con el agregado y aumento de la concentración de cloruro, respectivamente. Con el agregado de 10% Cl^- a la solución SPS, como se ve en la **Figura 6.4**, la densidad de corriente aumenta continuamente desde el potencial de corrosión, sin presentar una zona pasiva.

Varios autores [12]-[15] han estudiado la influencia del cloruro sobre la corrosión del acero de refuerzo, directamente en hormigón como también en medios que simulan la solución de poros del hormigón, y los resultados presentados en esta sección coinciden con los obtenidos por dichos autores. Sin embargo, se observó que en los trabajos de Moreno et al. [13] y Chen et al. [15] las densidades de corriente pasivas fueron un orden en magnitud menores que las encontradas en el presente trabajo, para las soluciones que simulan las condiciones del poro de hormigón. Haciendo referencia al trabajo de Moreno, donde la solución simulada de poro consistió en una solución saturada de Ca(OH)_2 , la diferencia está relacionada con el tipo de acero empleado, que en ese trabajo fue un acero SAE 1010, que por tener menor porcentaje de carbono respecto al acero SAE 1040, tendería a presentar una ligera mayor

resistencia a la corrosión y, en consecuencia, una menor densidad de corriente de corrosión [16]. En el trabajo de Chen et al.[15], el acero empleado contiene la misma cantidad de carbono que el estudiado en este trabajo, ambos tienen 0,39 % de C; pero también la densidad de corriente presentada por Chen [15] es menor. Si bien esta diferencia podría deberse a varias causas relacionadas a la composición y metalurgia del acero, también podría estar influyendo el tipo de hidróxido utilizado, que en el presente trabajo es una mezcla de calcio, potasio y sodio, mientras que el trabajo citado emplea una solución de Ca(OH)_2 .

Tabla 6.3 Valores extraídos de las curvas de polarización del acero SAE 1040 en las diferentes condiciones ensayadas.

Solución	pH	Potencial de corrosión (V_{ENH})	Densidad de corriente estacionaria (A/cm^2)
SPS	13,5	-0,100	$6,0 \times 10^{-6}$
SPS+0,5% Cl^-		-0,133	$7,5 \times 10^{-6}$
SPS+2% Cl^-		-0,299	$2,8 \times 10^{-5}$
SPS+5% Cl^-		-0,200	$1,0 \times 10^{-5}$
SPS+10% Cl^-		-0,305	$9,2 \times 10^{-2}$
$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	9,5	-0,180	$3,0 \times 10^{-5}$

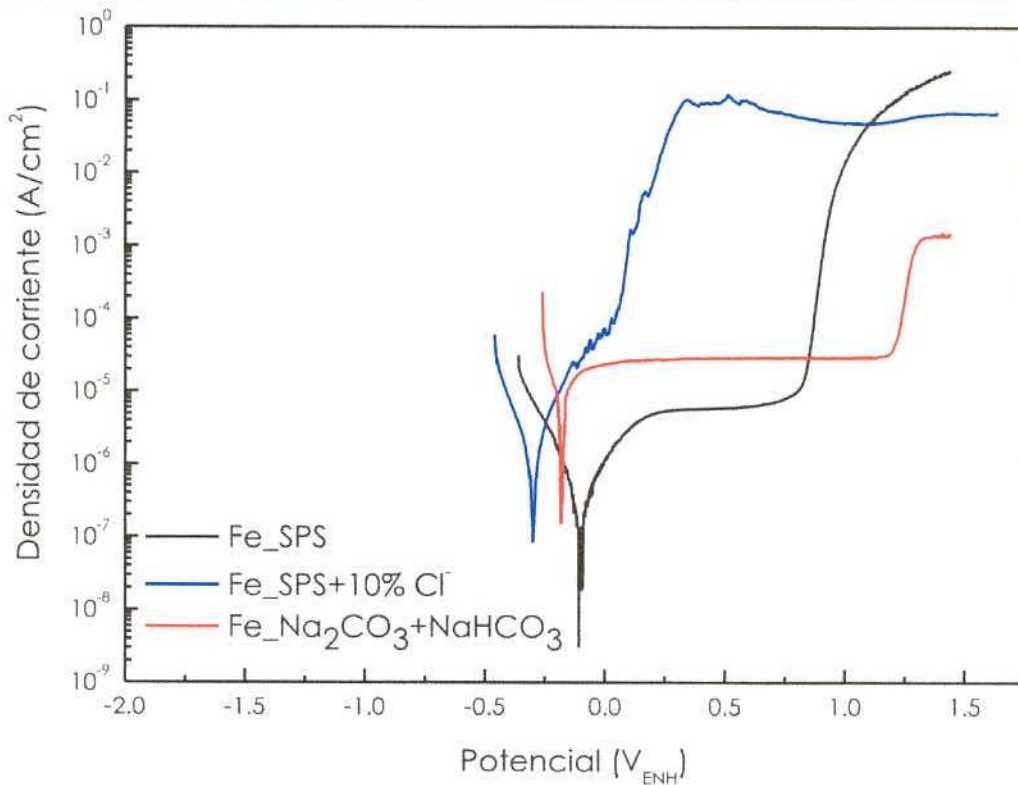


Figura 6.4. Curvas de polarización para el acero SAE1040 en SPS, SPS +10% Cl^- y en Na_2CO_3 0,1M + NaHCO_3 0,3 M.

Los diagramas de Pourbaix [5] para el hierro muestran que para medios de $\text{pH} \geq 9$, el hierro se pasiva y esta característica se mantiene con el aumento del pH. Esto concuerda con el comportamiento mostrado por el acero en SPS como también en la solución con carbonato/bicarbonato, **Figura 6.4**, donde la pasividad se mantiene en un amplio rango de potenciales. La película protectora que se forma está constituida por una fina capa de óxidos. Algunos autores [13], [15], [17], [18], coinciden en que esta capa consiste en óxidos del tipo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, los que en medios acuosos podrían estar en forma hidratada [19].

En la solución SPS, desde el potencial de corrosión ($-0,084 \text{ V}_{\text{ENH}}$) la densidad de corriente aumentó gradualmente, estableciéndose en una densidad de corriente pasiva del orden de 10^{-6} A/cm^2 , la que se mantuvo hasta alcanzar $0,76 \text{ V}_{\text{ENH}}$, donde se produjo un aumento continuo de la densidad de corriente. Este aumento se atribuye a que se alcanzó el potencial de evolución de oxígeno, **Figura 6.4**.

Cuando se adiciona cloruro a la solución SPS se produce una pérdida de estabilidad de la película pasiva y el potencial de corrosión tiende a valores más catódicos, lo que muestra que el acero aumenta su susceptibilidad a la corrosión. Ghodsa et al. [17], han estudiado el comportamiento del acero al carbono en soluciones saturadas de hidróxido de calcio y el efecto del ión cloruro en las propiedades de la película pasiva por medio de la técnica XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). En dicho trabajo han encontrado que cuando en la solución no está presente el ión cloruro el espesor de la película de óxido es de aproximadamente 4 nm y no está afectada por el tiempo de inmersión en la solución. Además, en la interfase película/substrato, la concentración de la especie Fe^{2+} es mayor a la concentración de la especie Fe^{3+} . En cambio, cuando está presente el cloruro (0,05 M ~ 0,177% m/m) el espesor de la película pasiva disminuye y se produce un cambio en la estequiometría de las reacciones, tal que, en la zona película/substrato, aumenta la relación de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Esto favorece la disolución de las especies de la película pasiva, produciendo corrosión localizada y generalizada, que se observó en la superficie de los electrodos de acero 1040 ensayados. El deterioro y formación de productos de corrosión aumenta con la cantidad de cloruro agregado.

En la solución con carbonato y bicarbonato de sodio, **Figura 6.4**, que simula el mortero carbonatado, el potencial de corrosión es 0,110 V menor respecto al potencial en SPS y presenta una densidad de corriente pasiva un orden de magnitud mayor (10^{-5} A/cm^2), **Tabla 6.3**, indicando que sería más susceptible a la corrosión. El aumento de la corriente a 1,18 V_{ENH}, se atribuye también a la evolución de oxígeno [5]. El acero al carbono, en soluciones débilmente alcalinas (pH~9), forma productos que lo pasivan, pero formando una pseudo-capa pasiva, ya que tiene un menor efecto protector comparado con la capa formada a pH mayores [13], [19]. En estas condiciones la capa protectora estaría formada principalmente por FeCO_3 y FeOOH , [13], [15], [19].

6.1.4 Plomo

Las curvas de polarización del plomo presentan, en la zona anódica, un aumento de corriente a partir del potencial de corrosión y la presencia de varios picos de corriente. Luego la densidad de corriente desciende a valores más estables en un amplio rango de potenciales. Las curvas obtenidas para el plomo en SPS muestran su susceptibilidad a la corrosión en medios fuertemente alcalinos, donde se constata que las densidades de corriente son elevadas (del orden de 10^{-3} A/cm² y mayores), **Tabla 6.4**, **Figura 6.5**, y que no corresponden a valores usuales de corrientes pasivas. Tal como lo predice la termodinámica [5], el plomo, para los potenciales medidos y el pH de la solución SPS, se encuentra en una zona donde la especie estable es soluble; por lo tanto el plomo no logra pasivarse en dicha solución. Asimismo, Nürnberger [19] mostró también que el plomo aumentaba rápidamente su velocidad de corrosión para pHs > 9.

Tabla 6.4. Valores extraídos de las curvas de polarización del plomo en las diferentes condiciones ensayadas.

Solución	pH	Potencial de corrosión (V _{ENH})	Densidad de corriente a 0 V _{ENH} (A/cm ²)
SPS	13,5	-0,580	2,1x10 ⁻³
SPS+0,5% Cl ⁻		-0,570	2,0x10 ⁻³
SPS+2% Cl ⁻		-0,569	1,1x10 ⁻³
SPS+5% Cl ⁻		-0,535	1,4x10 ⁻³
SPS+10% Cl ⁻		-0,600	6,4x10 ⁻⁴
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9,5	-0,509	6,5x10 ⁻⁵

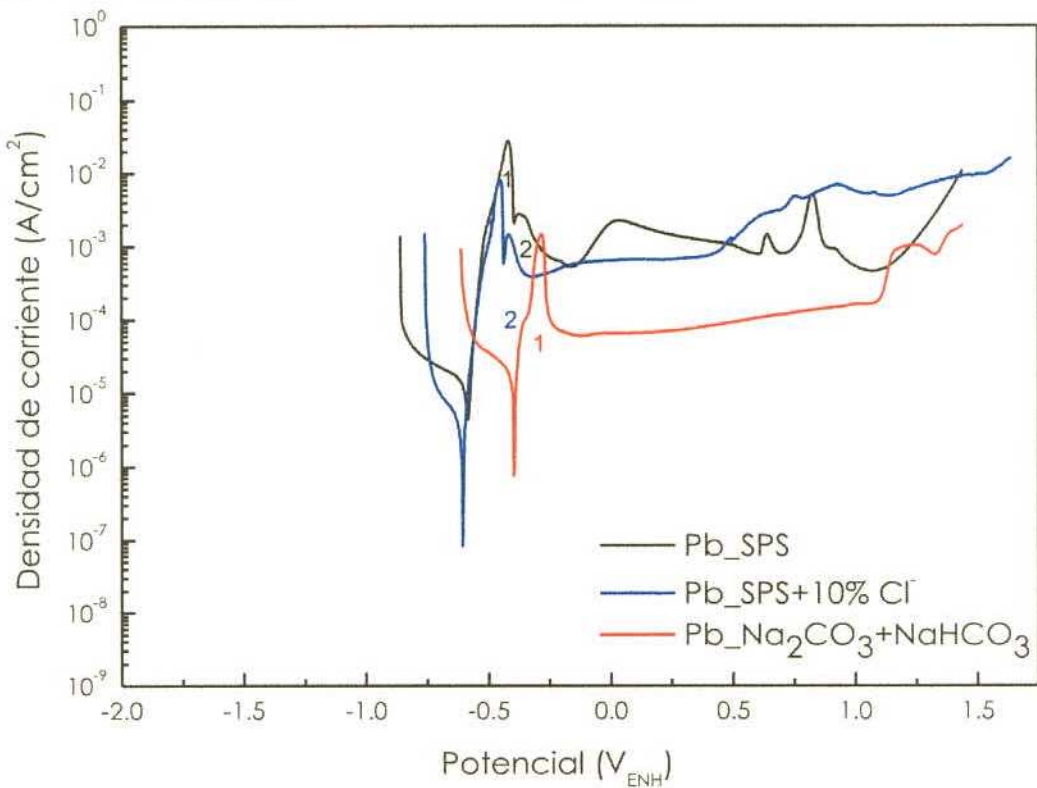


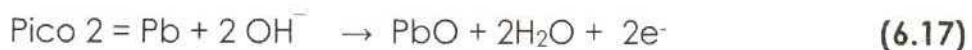
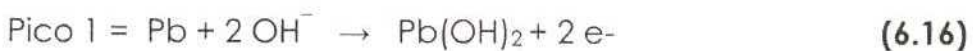
Figura 6.5. Curvas de polarización para el plomo en SPS, SPS + 10% Cl^- y en Na_2CO_3 0,1M + NaHCO_3 0,3 M.

El agregado de cloruro a la solución SPS no produjo cambios importantes en los potenciales de corrosión y densidades de corriente, ya que las curvas obtenidas son similares en ambos casos, **Figura 6.5**. Algo característico de la polarización anódica para el plomo, es que se observan picos e incrementos de corriente bien marcados para determinados potenciales, los que aparecen en todas las curvas en SPS sin y con cloruro. No obstante, el agregado de cloruro, atenúa o anula la aparición de algunos de estos incrementos de corriente. Para las concentraciones de 0,5 % y 2 % Cl^- se visualizan todos los picos de corriente que aparecen en la SPS sin cloruro, mientras que para las concentraciones 5 % y 10 % desaparecen los picos para los potenciales más anódicos, **Tabla 6.5**.

Tabla 6.5. Potenciales y densidades de corrientes característicos determinados de las curvas de polarización

Picos de corriente	SPS		SPS + 10 % Cl ⁻		Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃	
	V _{ENH}	Máxima densidad de corriente alcanzada (A/cm ²)	V _{ENH}	Máxima densidad de corriente alcanzada (A/cm ²)	V _{ENH}	Máxima densidad de corriente alcanzada (A/cm ²)
1	-0,417	2,78x10 ⁻²	-0,448	8,10x10 ⁻³	-0,282	1,48x10 ⁻³
2	-0,368	2,77x10 ⁻³	-0,416	1,46x10 ⁻³		

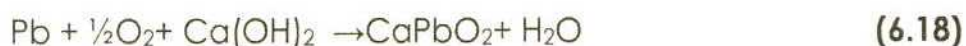
Se han reportado casos [20]-[25] en donde se estudió el comportamiento electroquímico del plomo en medios alcalinos, de pHs 12 a 14, y se observó que también aparecen picos anódicos para determinados potenciales. De acuerdo a lo planteado en trabajos realizados por Birss et al. [20]-[23], y en otras referencias [5], [24], se postulan las siguientes reacciones para explicar la aparición de los picos 1 y 2, **Figura 6.5 y Tabla 6.5:**



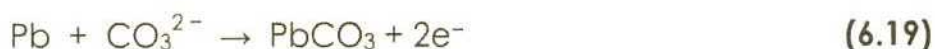
En los trabajos mencionados los autores plantean la formación de una delgada capa de Pb(OH)₂, que correspondería al pico 1. El siguiente pico 2, se atribuye a la formación de PbO **(6.17)**, que puede producirse a partir de una nucleación directa sobre el metal o también a partir de la disolución del hidróxido. Por otro lado, el agregado del ión cloruro no produce un efecto importante sobre el comportamiento frente a la corrosión, a excepción de que desaparecen algunos de los picos. Probablemente este hecho se deba a que se forman sales con el cloro, que tienen menor solubilidad y de esta manera interfieren en la aparición de los picos de corriente observados en las curvas de polarización en SPS [5], [19],[25].

En el caso de las curvas en soluciones de carbonato/bicarbonato, para explicar el pico 1, Nürnberger [19] sugiere que el plomo, al entrar en contacto

con la solución alcalina, de pH 9 y que contiene calcio, se produce la siguiente reacción:



En cambio, Amin et al. [25], proponen que el pico 1 en la solución con carbonatos se representa por:



Por otro lado, siguiendo el diagrama de Pourbaix para el plomo y el trabajo realizado por Birss et al.[23], otra reacción posible en soluciones de pH~9,5 y que representaría el pico 1, corresponde a la formación de PbO planteada más arriba en la ecuación (6.17). En cualquiera de los casos, la formación de estos compuestos tiende a reducir la densidad de corriente del plomo en la solución carbonatada respecto a las densidades de corriente en SPS.

6.1.5 Cobre

Las curvas de polarización del cobre, en SPS con y sin cloruro, mostraron un comportamiento similar. Presentaron un ascenso de la corriente a partir del potencial de corrosión alcanzando un máximo, y posteriormente un descenso de corriente, manteniéndose en bajas densidades de corriente en un amplio rango de potenciales, indicando que el cobre se ha pasivado. En las soluciones carbonatadas no se observó un aumento de corriente que indique la transición activo-pasivo, sino que directamente se observó un comportamiento pasivo, pero con densidades de corriente mayores que las obtenidas en SPS.

En la **Tabla 6.6** se presentan los potenciales de corrosión y densidades de corrientes pasivas para el cobre en las diferentes condiciones ensayadas. Los potenciales de corrosión del cobre en SPS con y sin cloruro, no muestran una

diferencia significativa; la misma situación se observa en las corrientes pasivas. En la **Figura 6.6** se observa la similitud de las curvas trazadas en SPS y en SPS + 10 % Cl⁻ m/m. Es decir, acorde con estos resultados, el ión cloruro, agregado como NaCl hasta una concentración de 10% Cl⁻, no afectaría al proceso de corrosión en medios alcalinos de pH 13,5.

Tabla 6.6. Valores extraídos de las curvas de polarización del cobre en las diferentes condiciones ensayadas.

Solución	pH	Potencial de corrosión (V _{ENH})	Densidad de corriente pasiva (A/cm ²)
SPS	13,5	-0,046	1,5x10 ⁻⁵
SPS+0,5% Cl ⁻		-0,071	1,1x10 ⁻⁵
SPS+2% Cl ⁻		-0,035	1,0x10 ⁻⁵
SPS+5% Cl ⁻		-0,043	1,3x10 ⁻⁵
SPS+10% Cl ⁻		-0,049	1,7x10 ⁻⁵
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9,5	-0,082	1,5x10 ⁻⁴

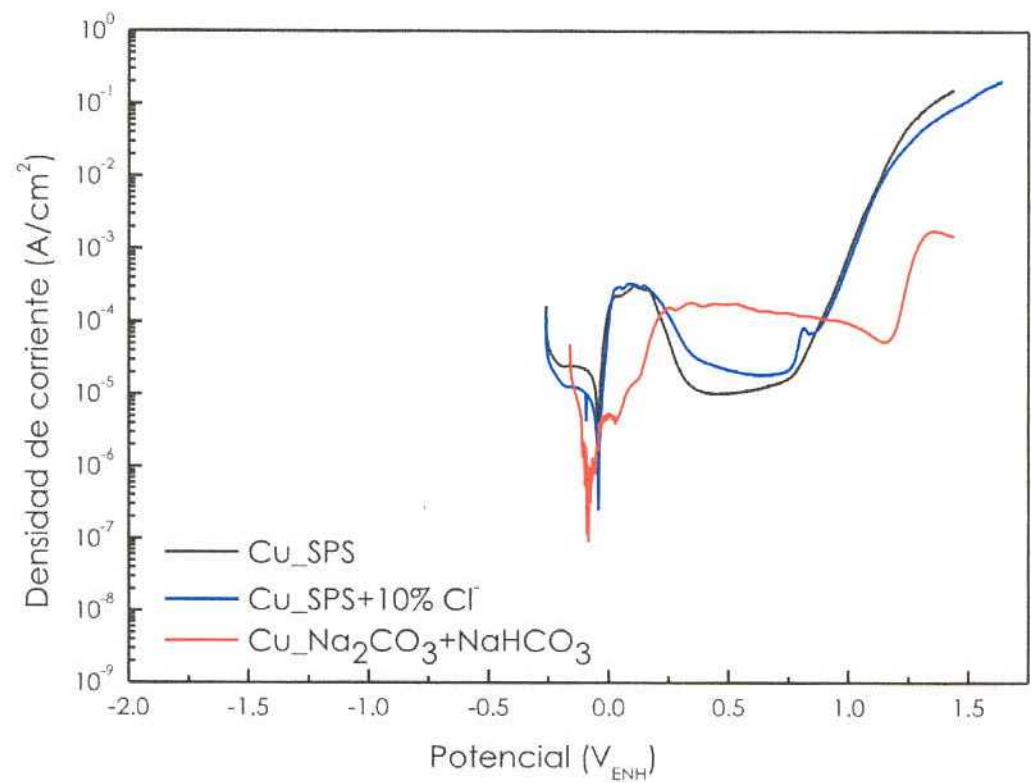
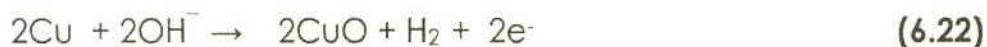
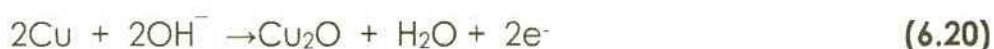


Figura 6.6. Curvas de polarización para el cobre en SPS, SPS +10% Cl⁻ y en Na₂CO₃ 0,1M + NaHCO₃ 0,3 M.

En soluciones alcalinas, algunos autores [26], [27] proponen que las primeras especies que se forman en el proceso anódico son el Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y CuO ; siguiendo las siguientes reacciones:



Según Berlouis et al. [27], esta última especie también puede formarse a partir de la oxidación del Cu_2O ; sin embargo, la mayor parte del CuO vendría directamente del Cu . Además, el CuO en medios con mayor alcalinidad, podría pasar a especies solubles como $\text{CuO} \cdot \text{OH}^-$ o $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$.

Por otro lado, cuando se agrega cloruro a la solución SPS, en las curvas de polarización anódicas, no se aprecian diferencias significativas, por lo que se tendería a pensar que los compuestos formados son los mismos que se plantean en las reacciones (6.20)- (6.22). Sin embargo, en una recopilación de investigaciones sobre el efecto del cloruro en la corrosión del cobre, realizada por Kear et al. [28], se propone que el primer compuesto que forma el cobre puro en contacto con un medio con cloruros, es el CuCl , el cual se deposita sobre la superficie del cobre, y sobre esta capa de CuCl , precipitan los óxidos de cobre, formando una disposición multicapas. No obstante, se debe tener en cuenta que estas investigaciones fueron realizadas en agua de mar, por lo que los resultados no son totalmente comparables, ya que la alcalinidad del agua de mar es mucho menor, con un $\text{pH} \sim 8$, que la de la solución SPS. Pero, por otro lado, autores como Bianchi y Longhi [29] y otros [28], [30], concluyeron que en medios fuertemente alcalinos, esta sal de cloro, CuCl , no es estable y predominan las especies descritas en las reacciones (6.15) – (6.17). Bianchi y Longhi [29] proponen un diagrama, basándose en el diagrama de Pourbaix, donde incluyen las especies que se forman en presencia del ión cloruro, **Figura 6.7.**

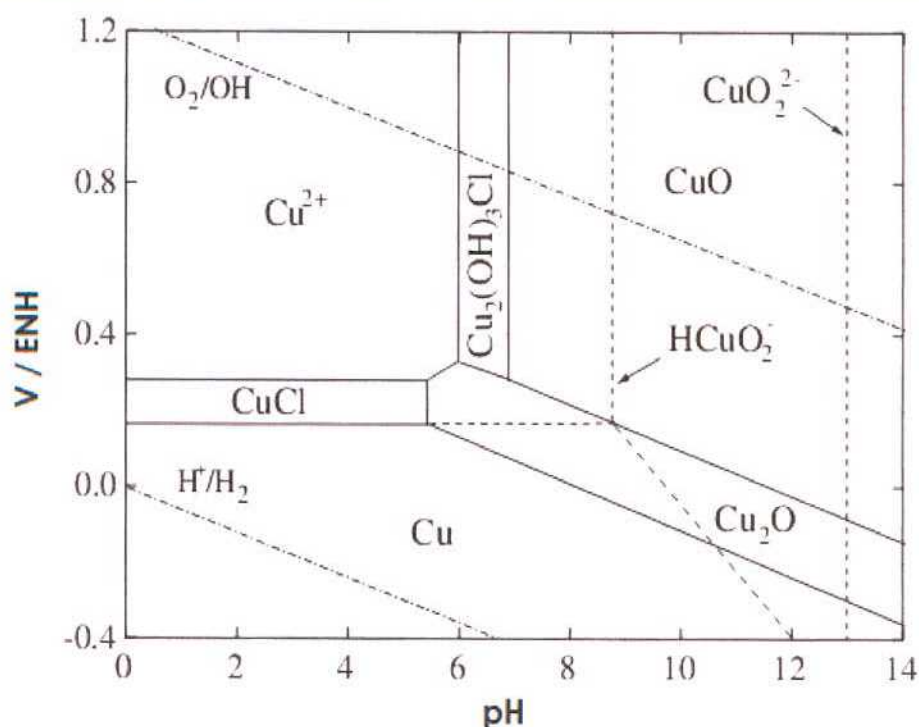


Figura 6.7. Diagrama Potencial (V/ENH) vs. pH, para el cobre en agua de mar con salinidad del 35 %, a 25°C [29].

El comportamiento del cobre en la solución con carbonatos y bicarbonatos, es diferente al que se observa en SPS, **Figura 6.6**. En este caso, en la zona anódica y en cercanías al potencial de corrosión, la corriente aumenta con menor pendiente; y la densidad de corriente máxima del Cu en la solución carbonatada es ligeramente menor, del orden $1,5 \times 10^{-4} A/cm^2$, mientras que en la SPS es de $4 \times 10^{-4} A/cm^2$. La principal diferencia se presenta en el hecho de que el cobre en la SPS se pasiva, con densidades de corriente del orden de $1,6 \times 10^{-5} A/cm^2$; en cambio en la solución carbonatada, la densidad de corriente se estabiliza en valores del orden $1,5 \times 10^{-4} A/cm^2$, que es la corriente máxima alcanzada. Se observa una coincidencia en el rango de potenciales durante el cual, en ambos casos, la densidad se mantiene constante, para luego aumentar continuamente cuando se llega al potencial de evolución de oxígeno, **Figura 6.6**.

Teniendo en consideración el trabajo presentado por Pérez Sanchez et al. [31], la composición de la película que se forma en la solución de carbonatos/bicarbonatos, podría estar compuesta por una capa interna de Cu_2O y otra capa externa de $CuO/Cu(OH)_2-CuCO_3$, constituyéndose así una

capa compleja. La cantidad relativa de material que se deposita en cada capa depende del potencial y de los tiempos de anodizado.

6.1.6 Acero Inoxidable AISI 304

En general, se observó que las curvas de polarización del acero inoxidable no presentaron transición activo-pasivo, **Figura 6.8**. Tanto en las SPS con y sin cloruro, como en la solución carbontada; se aprecia que a partir del potencial de corrosión, la densidad de corriente aumenta y se establece en valores de densidades de corriente pasivas durante un amplio rango de potenciales.

Como puede verse en la **Tabla 6.7**, donde se muestran los datos de potenciales de corrosión y densidades de corrientes pasivas, extraídos de las curvas de polarización, el acero inoxidable AISI 304 presentó el mismo comportamiento en las curvas de polarización en SPS y en SPS + x.% Cl⁻, mientras que en la solución con carbonatos y bicarbonatos el comportamiento fue levemente menos noble que en las soluciones SPS, por tener un potencial de corrosión 100 mV más catódico respecto al potencial en la SPS (-0,222 V_{ENH}) y la corriente pasiva ligeramente mayor, **Figura 6.8**. Sin embargo, la pasividad se mantuvo en todos los casos con densidades de corriente del mismo orden de magnitud (10⁻⁵ A/cm²).

Tabla 6.7. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización del acero inoxidable AISI 304 en las diferentes condiciones ensayadas.

Solución	pH	Potencial de corrosión (V _{ENH})	Densidad de corriente pasiva (A/cm ²)
SPS	13,5	-0,080	1,1x10 ⁻⁵
SPS+0,5% Cl ⁻		-0,087	1,4x10 ⁻⁵
SPS+2% Cl ⁻		-0,095	1,7x10 ⁻⁵
SPS+5% Cl ⁻		-0,128	1,5x10 ⁻⁵
SPS+10% Cl ⁻		-0,082	1,3x10 ⁻⁵
Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9,5	-0,222	2,6x10 ⁻⁵

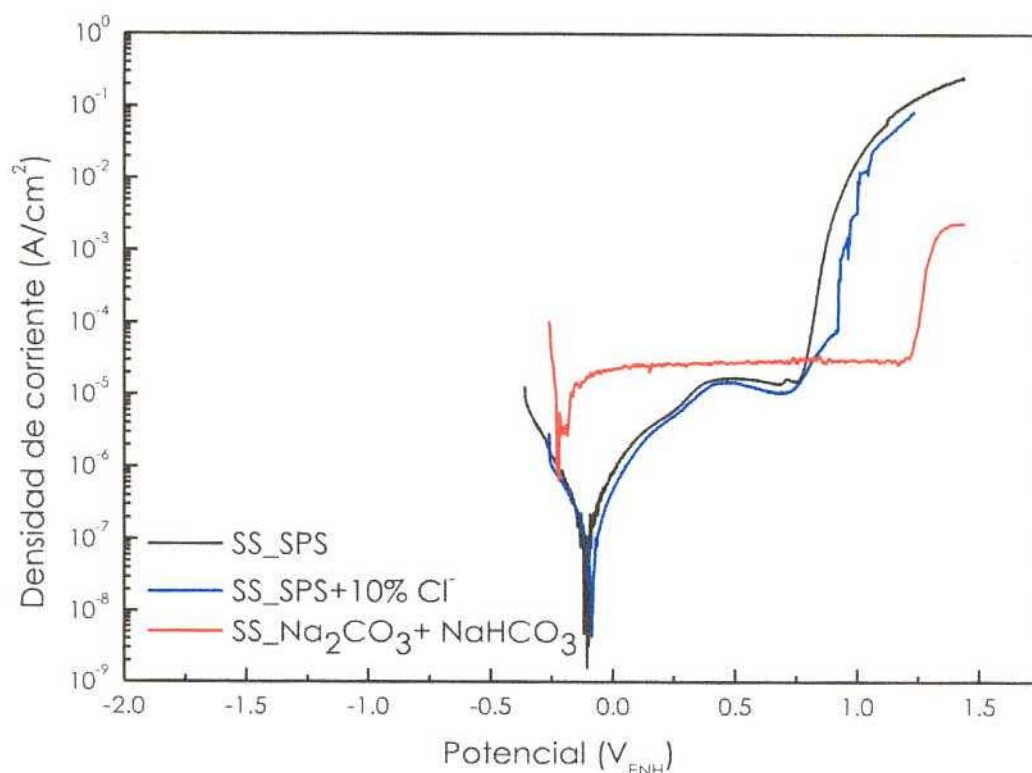


Figura 6.8. Curvas de polarización para el acero inoxidable AISI 304 en: SPS, SPS +10% Cl^- y en Na_2CO_3 0,1M + NaHCO_3 0,3 M.

Estos resultados muestran claramente la capacidad del acero inoxidable de pasivarse en un amplio rango de potenciales. Se puede apreciar que tiene mayor efecto la variación de la alcalinidad del medio (descenso de pH y presencia de carbonatos y bicarbonatos), que el efecto del ión cloruro en las concentraciones estudiadas, sobre las reacciones de formación de la película pasiva.

Investigaciones llevadas a cabo para estudiar con mayor profundidad la formación y comportamiento de la capa pasiva que forma el acero inoxidable en medios alcalinos con y sin cloruros [32]-[35], han reportado que las reacciones que se producen en la zona anódica, se deben tanto a la reacción de los aleantes Ni y Cr como así también a la del metal base, Fe, conformando una capa compleja de óxidos [32], [35], que en su totalidad son los responsables de la pasividad. El Ni aparece en menor proporción, mientras que al hierro se lo encuentra mayoritariamente en su forma Fe^{3+} . En el trabajo

realizado por Freire et al. [35], se ha visto que, para el rango de potenciales aplicados en las curvas de polarización, **Figura 6.8**, se producen principalmente las reacciones del Cr para formar Cr_2O_3 en la película pasiva. Freire et al. [35] proponen la formación de una bicapa, con una capa más externa rica en compuestos de Fe (mayormente Fe_3O_4) y una capa más interna con compuestos ricos en Cr. Los compuestos de Fe, se formarían a potenciales más catódicos respecto a los de formación de los compuestos de cromo [35].

Como puede apreciarse en las curvas trazadas, **Figura 6.8**, el ión cloruro, dentro de las concentraciones estudiadas, no ha tenido efecto sobre el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AISI 304 en SPS. En la literatura se encuentran varios trabajos que investigan la concentración límite de cloruro para generar ataque localizado; en ellos se mencionan concentraciones de 5 – 7% m/m [36], [37]. Por otro lado M. Kouřil et al. [33], realizan ensayos para diferentes aceros inoxidables (entre éstos el inoxidable FeCr18Ni10) en soluciones de pH 13,5 y con concentraciones de (150 g/L~15% m/m), y observaron que el acero inoxidable se mantenía pasivo. De esta manera, se concluye que probablemente la concentración umbral de cloruro sea mayor a 150 g/L, mayor a las concentraciones ensayadas en el presente trabajo. Por lo tanto, el comportamiento observado en las curvas de polarización está dentro de lo esperado para el acero inoxidable.

Bautista et al. [38] estudiaron la corrosión en diferentes aceros inoxidables cuando están en soluciones de poro carbonatadas y no carbonatadas, donde se observa que el acero inoxidable 304, en soluciones carbonatadas, también presenta un potencial levemente más catódico, así como una densidad de corriente mínimamente mayor respecto a la SPS; similar a lo mostrado en la **Figura 6.8**.

La diferencia registrada entre las curvas trazadas en SPS y en la solución que simula el mortero carbonatado, se debe principalmente a la variación de la concentración de aniones oxidrilos OH^- , que influye en las reacciones que se producen para generar la película pasiva, tanto para las reacciones del Fe

como el Cr [35]. En el caso del Fe, se reduciría la presencia de magnetita (Fe_3O_4) debido a la dificultad que surge, a menores pH, para producirse la siguiente reacción redox por la menor concentración de OH^- [35]:



Este comportamiento puede explicarse a través de lo sustentado por Freire et al. [35], quienes proponen que la película pasiva tiene un menor espesor a pH 9, respecto a la que se forma a mayores pH. También, se menciona que a pH 9, la magnetita se hace más inestable y aumenta la solubilidad de la especie Fe^{3+} , y así la capa externa de la película pasiva se vuelve más fina o más porosa [35].

6.1.7. Comparación de los materiales metálicos en SPS y en $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$

En las **Figuras 6.9 y 6.10**, se muestran, en forma comparativa, las curvas de polarización potenciodinámicas de todos los metales ensayados en solución SPS y en solución de carbonatos y bicarbonatos, respectivamente. En la **Figura 6.9** se observa que el aluminio alcanza las densidades de corriente más elevadas y el potencial de corrosión más bajo o catódico. En cambio, el acero SAE 1040 y el acero inoxidable AISI 304 tienen las menores densidades de corriente, así como los potenciales más nobles junto con el cobre. Se aprecia que para el cinc, el plomo y el cobre, la corriente aumenta rápidamente por encima del potencial de corrosión, y luego desciende a valores de hasta un orden de magnitud menor a la corriente máxima alcanzada, lo que se podría atribuir a un comportamiento pasivo. Sin embargo, las corrientes del cinc y plomo son elevadas para considerarse una verdadera pasividad. Por otro lado, el aluminio en SPS no se pasiva y tiene corrientes tan elevadas que producen una disolución continua del metal. De acuerdo a estos resultados en SPS, se establece un orden en función de la nobleza o mayor resistencia a la corrosión

de los materiales, (de mayor a menor): acero inoxidable 304, acero SAE 1040, cobre, plomo, cinc y, por último, el aluminio.

En el caso de que la solución contenga cloruro el ranking se modifica levemente dado que el acero al carbono se corroe a una velocidad similar a la del aluminio.

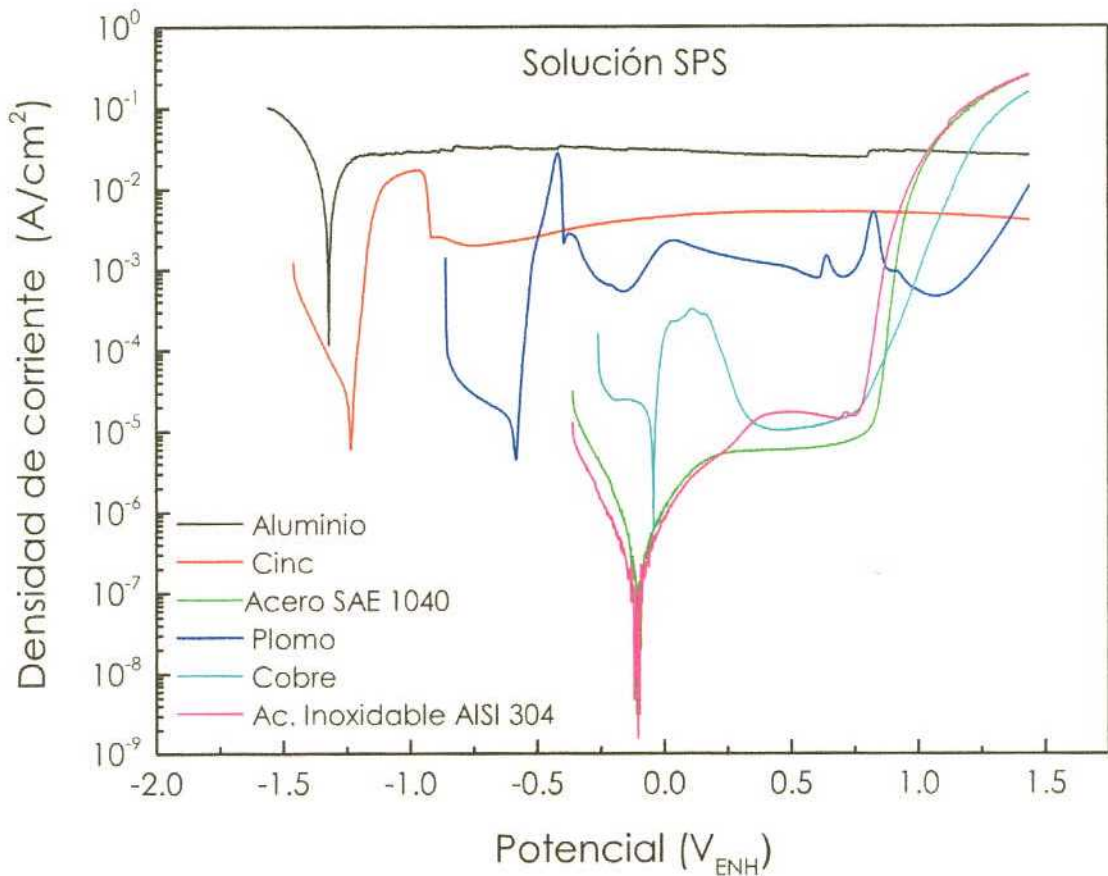


Figura 6.9. Curvas de polarización en SPS (pH = 13,5) a temperatura ambiente $22^{\circ}\text{C} \pm 5$.

Por otra parte, en la **Figura 6.10**, donde se presentan las curvas en la solución de Na_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M, se observó que el cinc muestra el comportamiento menos noble. El aluminio y plomo tienen potenciales de corrosión similares, mientras que el cobre muestra el potencial de corrosión más anódico, seguido muy de cerca por los aceros SAE 1040 y el inoxidable AISI 304. Se destaca que, el aluminio en este medio, tiene densidades de corriente del orden de las del acero inoxidable. En esta solución de pH 9,5, el orden de los metales en cuanto a la resistencia de corrosión difiere a lo obtenido para el

caso en SPS. En función de los potenciales de corrosión y densidades de corriente observadas en las curvas de polarización, los más resistentes a la corrosión son los aceros SAE 1040 y AISI 304, que prácticamente tienen el mismo comportamiento; seguidos por el cobre, aluminio, plomo y por último el cinc.

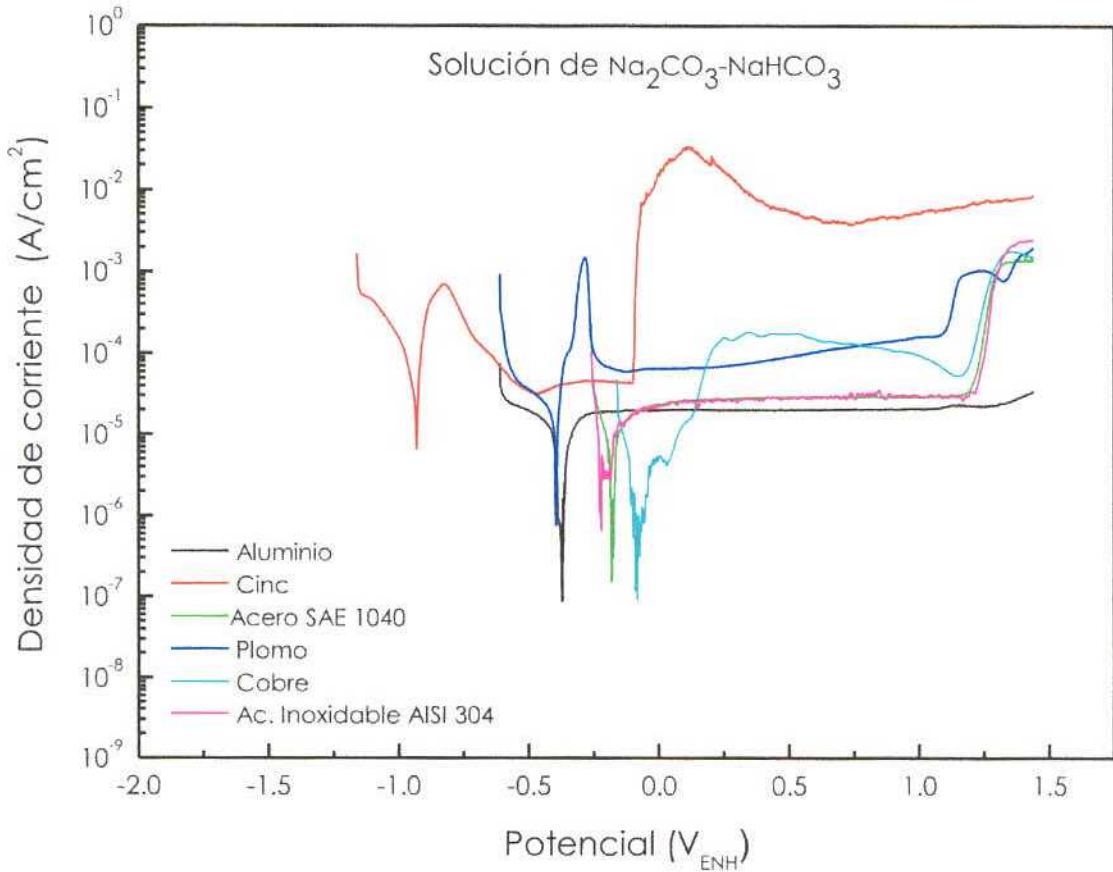


Figura 6.10. Curvas de polarización en solución que simula el hormigón/mortero carbonatado ($\text{pH} = 9,5$) a temperatura ambiente $22^\circ\text{C} \pm 5$.

6.2. Ensayos en mortero

En esta sección se analizan los resultados obtenidos en los ensayos efectuados en el sistema mortero/barra metálica. Esto incluye el análisis de las variables electroquímicas medidas a lo largo del tiempo: el potencial de corrosión (E_{corr}) y la resistencia de polarización (R_p). Asimismo, se analizan los datos obtenidos a partir de la evaluación de la pérdida de peso de las barras metálicas, en conjunto con la descripción de las imágenes relevantes tomadas por MEB (microscopía electrónica de barrido) y la identificación de los compuestos formados utilizando la técnica de difracción de RX.

La revisión de los resultados se plantea separadamente para cada metal, como se ha realizado anteriormente en la **sección 6.1**. Además, se aclara que los gráficos en donde se muestran el seguimiento de los E_{corr} y de las R_p , para cada material en todas las Series, **Tabla 6.8**; corresponden a valores promediados de las cuatro barras ensayadas en cada una de las condiciones. El registro de la evolución del E_{corr} y de la R_p se llevó a cabo desde el momento en que se finaliza el curado ($t=0$ días) hasta el día en que se rompieron las probetas de mortero para extraer las barras y poder obtener la pérdida de peso. Por lo tanto, los datos de la **R_p** integrada en el tiempo, la pérdida de peso (**w**), la densidad de corriente (**I**), la constante **B** y la velocidad de corrosión (**v**), fueron calculadas al efectuar el primer y segundo ensayo destructivo, realizados a dos tiempos diferentes. Estos ensayos se especifican con los números 1 y 2, para la primera y segunda fecha ensayada, respectivamente, **Tabla 6.9**. Todos estos datos obtenidos serán mostrados en esta **sección 6.2**. Se reitera que la cantidad de días de exposición corresponde al periodo de tiempo que se inicia al finalizar el curado, es decir al cumplir los 28 días desde la colada de las probetas de mortero.

Tabla 6.8. Número de Serie correspondiente a cada condición de exposición y composición del mortero.

Nº Serie	Probetas	Exposición
1	Mortero	Ambiente de Laboratorio (45% HR)
2	Mortero + 1% Cl ⁻ m/m	Ambiente de Laboratorio (45% HR)
3	Mortero + 0,3% Cl ⁻ m/m	Cámara de Curado (98% HR)
4	Mortero	Sumergidas en Agua de mar*
5	Mortero	Cámara de Curado (98% HR)
6	Mortero + 1% Cl ⁻ m/m	Cámara de Curado (98 %HR)

* Se aclara que si bien no corresponde formalmente al agua de mar, se llamará así a la solución de 3,5 %m/m NaCl

Tabla 6.9. Tiempo al que se rompieron las probetas y se realizaron los ensayos de pérdida de peso para cada Serie.

Serie	Primer ensayo_ Días (1)	Segundo ensayo_ Días (2)
Serie 1	766 (~25 meses)	1200 (~40 meses)
Serie 2	772 (~25 meses)	1160 (~39 meses)
Serie 3	773 (~25 meses)	1110 (~37 meses)
Serie 4	771 (~25 meses)	1110 (~37 meses)
Serie 5	560 (~19 meses)	792 (~26 meses)
Serie 6	560 (~19 meses)	788 (~26 meses)

6.2.1 Aluminio

En la **Figura 6.11** se muestra la variación de los potenciales de corrosión vs. tiempo, para las barras de aluminio en las seis Series. Los potenciales medidos abarcan un amplio rango, desde -1,5 V_{ENH} en los primeros días y hasta cerca de -0,050 V_{ENH}, y varían en función de las condiciones del medio. La Serie 1 es la condición en la cual el aluminio presenta una evolución del potencial de corrosión con menor variación, partiendo desde los -1,250 V_{ENH} (0 días), que coincide con el potencial de corrosión medido en la SPS (lo que indicaría que se encuentra en un estado activo), y alcanzando un potencial final de -0,612 V_{ENH} a los 1200 días. De la **Figura 6.11**, y contrariamente a lo que se esperaría, se destaca que los potenciales más bajos o catódicos corresponden a las barras de aluminio de la Serie 1, donde el mortero se encuentra expuesto al ambiente y sin agregado de cloruros en la mezcla cementícea. En todas las demás condiciones, donde entran en juego factores como la humedad y la concentración de cloruros, los potenciales fueron más altos o anódicos y con

mucha variación, aumentando hasta más de 1 Volt respecto del valor inicial. El diagrama de Pourbaix [5], para el pH del medio y los potenciales que fueron registrados en todas las condiciones, predice que el metal se debe estar corroyendo ya que se encuentra al estado activo.

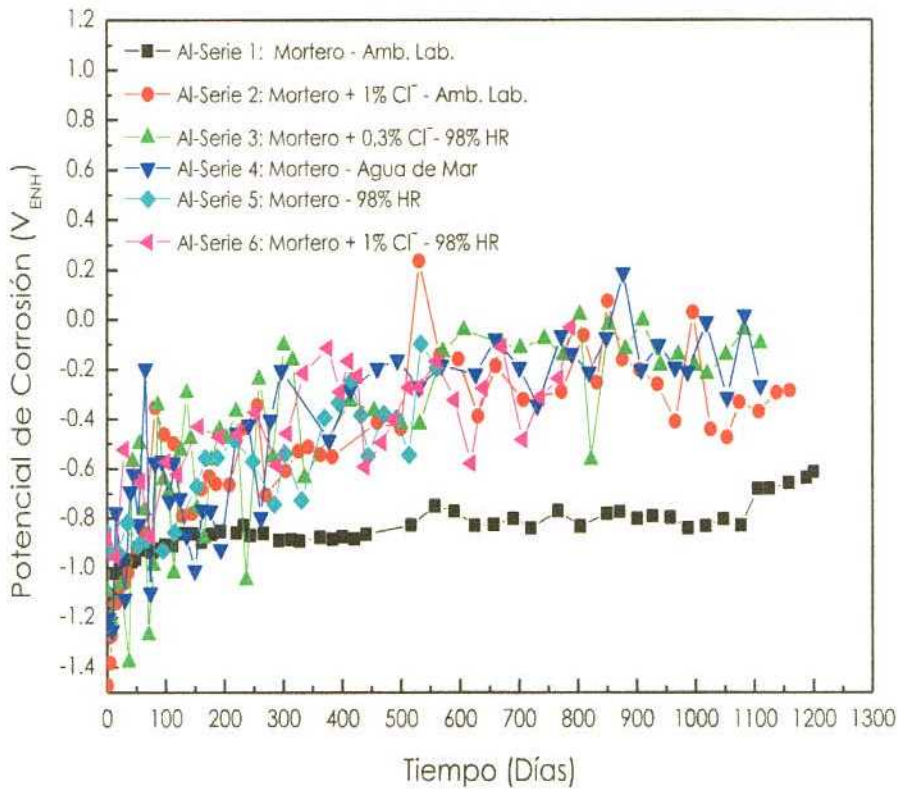


Figura 6.11 Evolución de los potenciales de corrosión (E_{corr}) correspondientes a las barras de aluminio embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

Las R_p mostradas en la **Figura 6.12** dan una idea de la velocidad de corrosión instantánea e indican un estado puntual (es decir, qué le está ocurriendo al metal al momento de efectuar la medición). A excepción del aluminio en la Serie 1, las R_p presentan grandes variaciones a lo largo del tiempo, **Figura 6.12**. En los primeros días las R_p son del orden de $10^3 - 10^4 \Omega \cdot cm^2$, luego aumentan hasta aproximadamente $10^8 \Omega \cdot cm^2$ y finalmente descienden (a los 700 días) para mantenerse cercanas a $10^6 \Omega \cdot cm^2$.

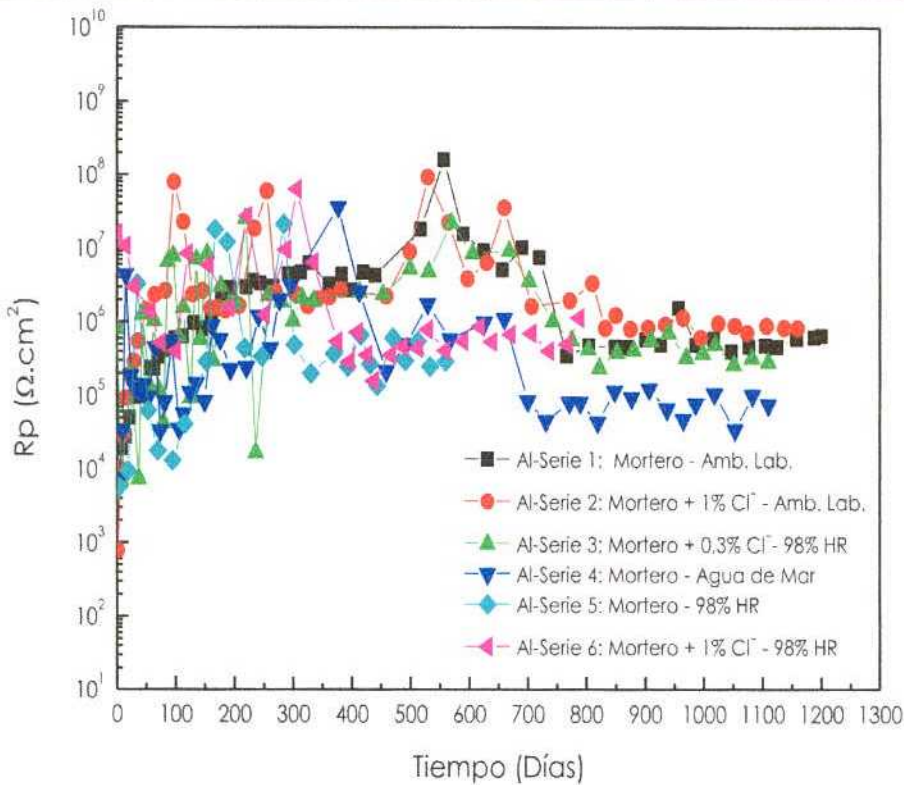


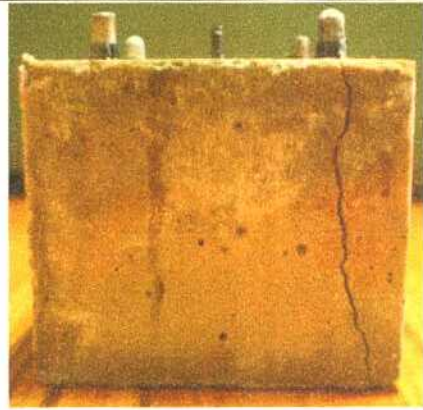
Figura 6.12. Evolución de las resistencias de polarización (R_p) correspondientes a las barras de aluminio embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

En general, se aprecia que, tanto el E_{corr} como la R_p , muestran grandes variaciones desde el inicio y hasta los 300 días aproximadamente; para luego estabilizarse. Aparentemente, la condición más agresiva es cuando las probetas están sumergidas en agua de mar (Serie 4), porque tienen las R_p de menor magnitud.

Además, se debe recordar que el mortero en donde estuvieron embebidas las barras de aluminio sufrió fisuras bajo las condiciones de las Series 2, 3 y 6. Esto fue debido a la gran cantidad de productos de corrosión que se formaron y que generaron tensiones de tracción, las que en algunos casos produjeron pérdida de material cementíceo. En la Serie 3 las fisuras fueron muy estrechas y llegaron a distinguirse más fácilmente a los 40 días, **Figura 6.13 (a) – (b)**.

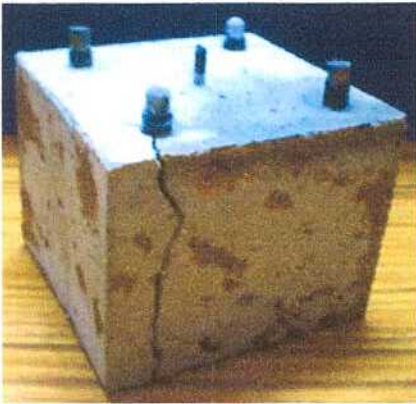


(a) Serie 3 - 40 días.



(b) Serie 3 - 120 días.

Figura 6.13. Probeta que contiene barras de aluminio de la Serie 3 (mortero + 0,3 % Cl^- y 98 % HR).



(a) Serie 2 - 8 días



(b) Serie 2 - 40 días

Figura 6.14. Probeta que contiene barras de aluminio de la Serie 2 (mortero + 1 % Cl^- expuesta al ambiente de laboratorio de 45 % HR).

Las fisuras en el mortero de las Series 2 y 6 fueron las más evidentes, con un ancho de fisura aproximado de 1 - 2 mm, que luego causaron grietas mayores y finalmente desprendimiento de mortero, **Figuras 6.14 (a) - (b)** y **Figuras 6.15 (a) - (h)**.



(a) Serie 6 - 1 día



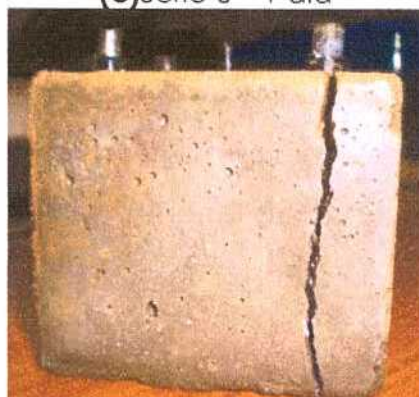
(b) Serie 6 - 28 días



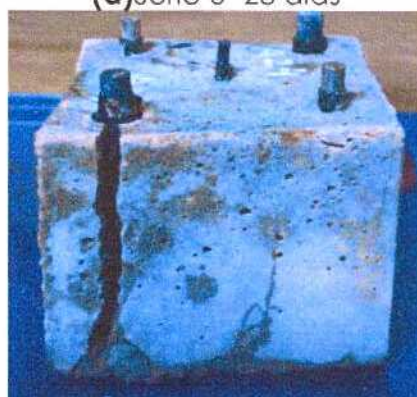
(c) Serie 6 - 1 día



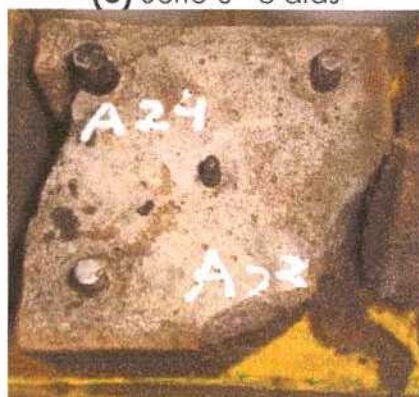
(d) Serie 6 - 28 días



(e) Serie 6 - 8 días



(f) Serie - 51 días



(g) Serie 6 - 64 días



(h) Serie 6 - 64 días

Figura 6.15. Probetas que contienen barras de aluminio de la Serie 6 (mortero + 1 % Cl^- y 98 % HR).

Coincidentemente, las Series 2 y 6 contenían 1% Cl^- m/m por masa de cemento pero se diferenciaban en que la Serie 2 estuvo expuesta al ambiente de laboratorio de 45% HR y la Serie 6 a 98% HR. Las fisuras pudieron ser vistas en las probetas que contenían el ión cloruro en la mezcla cementícea, para las concentraciones de 0,3% y 1% de Cl^- . En la Serie 4, que corresponde a las probetas que estaban sumergidas en agua de mar, no se observaron fisuras. Probablemente este hecho se debe a que en agua de mar los productos de corrosión se disuelven y no llegan a generar las tensiones suficientes para fisurar el mortero, como ocurre en las condiciones secas.

A pesar de que las curvas de polarización para el aluminio en SPS y SPS + Cl^- (**sección 6.1**), no mostraron una diferencia significativa, más que un mínimo aumento en la densidad de corriente con el agregado de Cl^- ; en el caso del aluminio en mortero, se pudo constatar que el agregado de cloruro influyó en el comportamiento del metal. Por otro lado, los productos de corrosión que se formaban al realizar las curvas de polarización tenían la posibilidad de disolverse libremente en la solución, en cambio cuando la barra estuvo embebida en el mortero, los compuestos que se formaban tenían el impedimento físico impuesto por el material y se acumularon en la interfase metal-mortero.

De esta manera, se observa que los iones cloruros, que se agregan como NaCl a la mezcla del mortero, se concentran en la solución de poros, actuando como cloruro libre. Se ha reportado que en soluciones extraídas de la pasta de cemento que contenían 1% de NaCl (~0,35 % de Cl^-) la concentración de Cl^- fue de 0,23 mol/L [39]. Probablemente, en conjunto con los conocidos efectos deletéreos del cloruro, los compuestos que se forman con el ión son más voluminosos frente a aquellos que se forman cuando no se adiciona cloruro a la mezcla, como en las Series 1, 4 y 5. Por difracción de RX se encontró que una de las fases posibles de los productos de corrosión es el cloruro de aluminio hexahidratado ($\text{AlCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$) que estaría presente en las Series 2, 3 y 4. En la Serie 4, las probetas están sumergidas en solución que simula el agua de mar y así, el efecto producido es más gradual, ya que el cloruro debe difundir desde

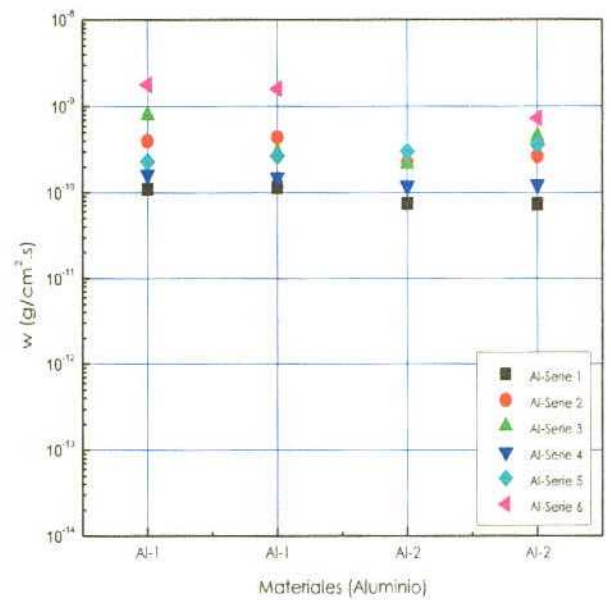
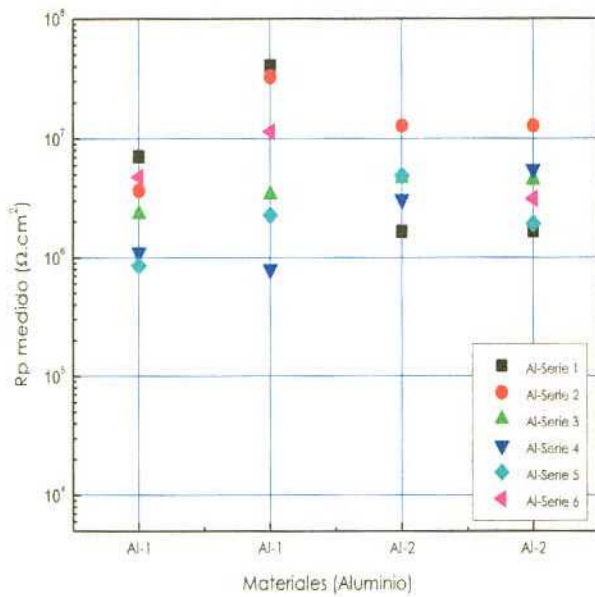
la solución de agua de mar hasta alcanzar la posición de la barra y poder formar compuestos.

Siguiendo la evolución de las R_p , **Figura 6.12**, se plantea cierta contradicción en las mediciones; como por ejemplo, que la menor R_p se mide en la Serie 4, lo que indicaría una mayor corrosión y; sin embargo, en esta condición, el mortero no presentó fisuras, a diferencia de las probetas de las Series 2, 3 y 6, que sí las presentaron y contenían cloruro en la mezcla.

Una vez que se terminaron las mediciones periódicas, se pasó a realizar los ensayos destructivos, donde se rompieron las probetas para extraer y analizar las barras de aluminio puro que estuvieron embebidas en el mortero. Esto ocurrió entre un mínimo de 560 y un máximo de 1200 días. En las **Figura 6.16 (a) – (e)** se exponen los resultados calculados y obtenidos para los dos períodos de tiempo analizados, donde Al-1 y Al-2 corresponden a las barras de aluminio analizadas en la primera y segunda rotura de probetas, respectivamente. Las R_p integradas en el tiempo para todas las barras y en todas las condiciones se muestran en la **Figura 6.16 (a)**. En líneas generales, las R_p están dentro del rango de $10^6 - 10^7 \Omega.cm^2$, y se observa que las R_p de las barras de la Serie 2 son las más elevadas.

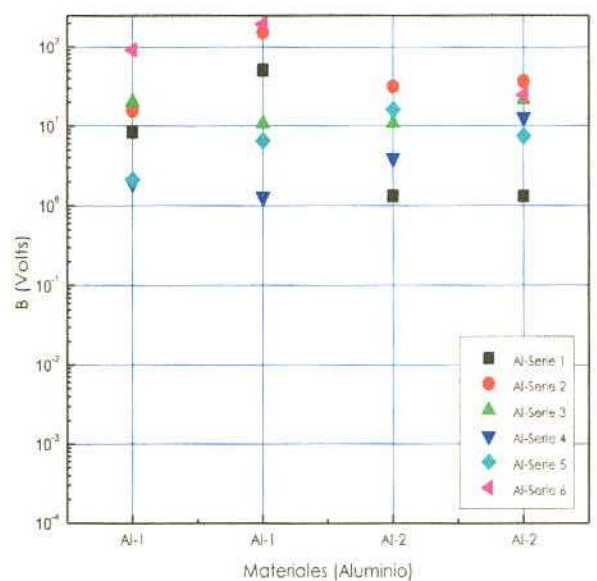
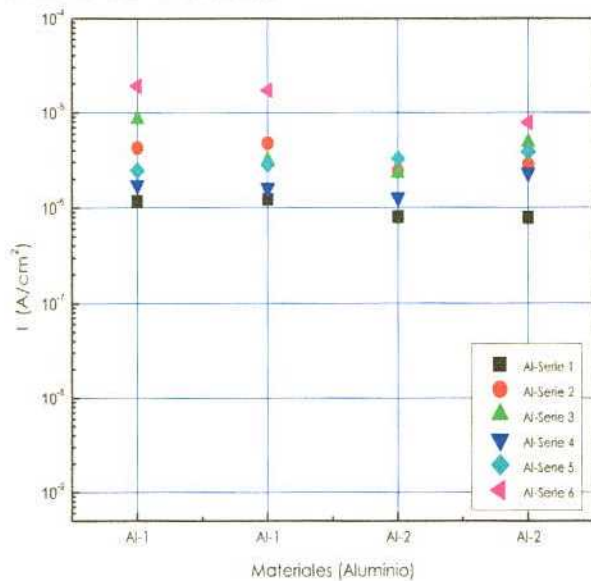
En la **Figura 6.16 (b)**, se muestra la pérdida de peso, w , por unidad de tiempo y área para cada una de las barras y en todas las condiciones. Se observa que están dentro del orden de $10^{-10} - 10^{-9} g/cm^2.s$. Los mayores valores se midieron en las barras de la Serie 6, durante el primer ensayo. En publicaciones del año 1965 [40], [41], se han encontrado algunos datos de pérdida de peso del aluminio embebido en hormigón, donde se pudo ver que las w obtenidas en el presente trabajo son menores a las publicadas, en aproximadamente 50 %. Como los trabajos a los que se hace referencia fueron realizados cuando el cemento que se utilizaba contenía altas cantidades de $CaCl_2$, probablemente se tenía mayor pérdida de masa a causa de la corrosión debida al gran contenido de cloruro en el medio.

En la **Figura 6.16 (c)** se muestra la densidad de corriente calculada a partir de la ley de Faraday, las que dan en el orden de $10^{-6} - 10^{-5}$ A/cm². Luego con la **R_p** y la **I** mostradas en las **Figuras 6.16 (a) y (c)**, respectivamente, se obtienen los valores de la constante **B** de la ecuación de Stern Geary, **Figura 6.16 (d)**.



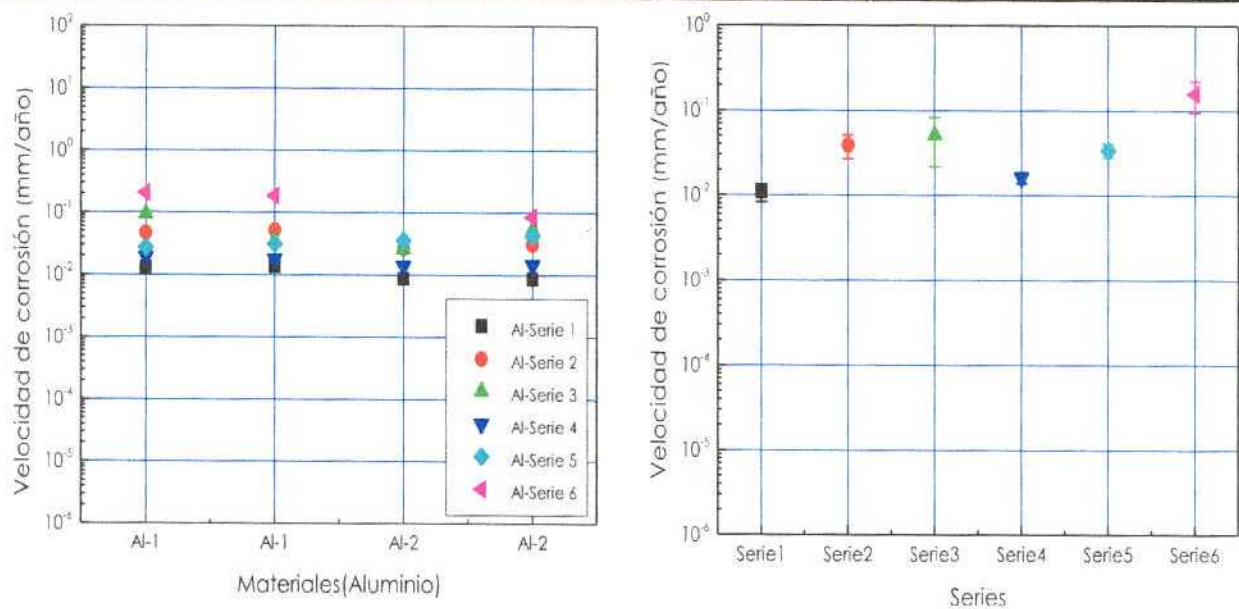
(a) R_p integrada en el tiempo para las barras de aluminio.

(b) Pérdida de peso (w) para las barras de aluminio.



(c) Densidad de corriente (I) para las barras de aluminio, calculadas con la w correspondiente.

(d) Constante B para todas las barras de aluminio, calculadas con la R_p integrada y la I correspondiente.



(e) Velocidad de corrosión (v) para las barras de aluminio, calculadas a partir de w y la densidad del metal.
 (f) Velocidad de corrosión promedio del aluminio para cada una de las condiciones estudiadas.

Figura 6.16. Gráficos de los parámetros obtenidos cuando se rompieron las probetas y se realizó el ensayo de pérdida de peso en las barras de aluminio.

Teniendo en cuenta la bibliografía, la constante B de proporcionalidad entre I y R_p , generalmente adquiere valores entre 13 y 52 mV, aunque una recopilación más extensa de trabajos publicados muestra que B puede tomar valores entre 5 mV y 95 mV, en función del material y del medio [42], [43]. Para el aluminio, las B obtenidas, **Tabla 6.10**, están completamente fuera del rango de valores posibles. Según el modelo planteado en el cual se basa la resistencia de polarización, las B calculadas en el presente trabajo no tienen validez. De esta manera, se observa que las mediciones de R_p en el aluminio embebido en mortero, parecen no ser representativas y por lo tanto la R_p no sería un indicador correcto de la velocidad de corrosión para evaluar estructuras de aluminio en servicio.

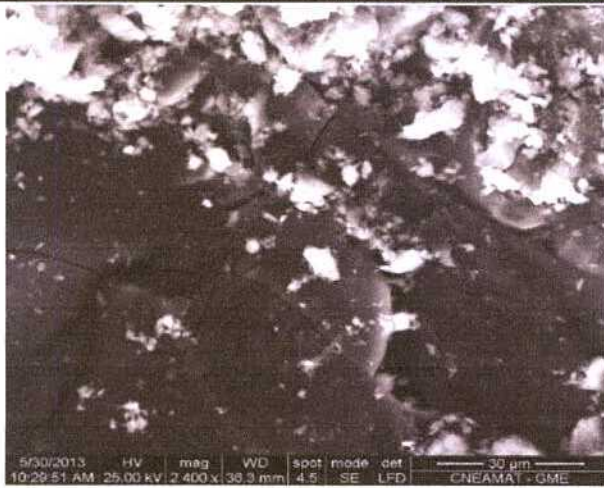
En la **Figuras 6.16 (e) y (f)**, se muestran las velocidades de corrosión para todas las barras y la velocidad promedio en cada una de las Series, respectivamente. Se observa que las velocidades de corrosión en el primer ensayo (Al-1) fueron levemente mayores a las obtenidas en el segundo ensayo (Al-2), **Figura 6.16 (e)** siendo esto una indicación de que la velocidad disminuye

con el tiempo. También, se observa la poca variación de la velocidad de corrosión para cada Serie, **Figura 6.16 (f)**, y las mismas se encuentran dentro del orden de 10^{-2} a 10^{-1} mm/año. La mayor velocidad se presenta para el aluminio en la Serie 6, en la cual el mortero contiene 1% Cl- m/m y 98% HR ($\sim 1 \times 10^{-1}$ mm/año); mientras que la menor velocidad de corrosión ($\sim 1 \times 10^{-2}$ mm/año) se presentó en la Serie 1 (mortero sin cloruro y 45% HR).

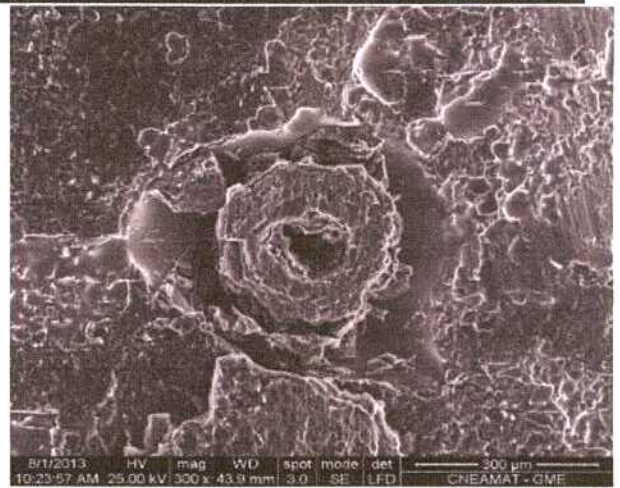
Tabla 6.10. Constantes **B**, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

	B1 (V) Serie 1	B2 (V) Serie 2	B3 (V) Serie 3	B4 (V) Serie 4	B5 (V) Serie 5	B6 (V) Serie 6
Al-1	8,38	15,54	20,03	1,92	2,12	91,28
Al-1	50,30	155,40	10,78	1,28	6,50	196,22
Al-2	1,32	31,26	10,90	3,94	16,03	--
Al-2	1,30	36,40	21,85	12,86	7,47	24,46

En las observaciones por MEB de las barras extraídas (mostradas en el capítulo V, sección 5.2.1.3), se ha evidenciado un marcado deterioro por corrosión en todas las condiciones. En general, se observó que el resultado del ataque fue la formación de una considerable capa de productos de corrosión, que luego del decapado, permitió comprobar una superficie totalmente corroída. Se pudo apreciar la aparición de picaduras que fueron creciendo y uniéndose, dando lugar a una corrosión localizada y generalizada severa, **Figura 6.17**. Además se constató la disminución del diámetro de la barra. En el caso más severo (Serie 6, a 560 días), la disminución de diámetro fue de 0,6 mm, **Figura 6.18**.



(a) Serie 1. Barra de aluminio sin decapar, 1200 días.



(b) Serie1. Barra de aluminio decapada, 1200 días.

Figura 6.17. Barras de aluminio de la Serie 1 (mortero sin cloruro en ambiente de laboratorio, 45 % HR), que estuvieron embebidas en mortero, durante 560 días.

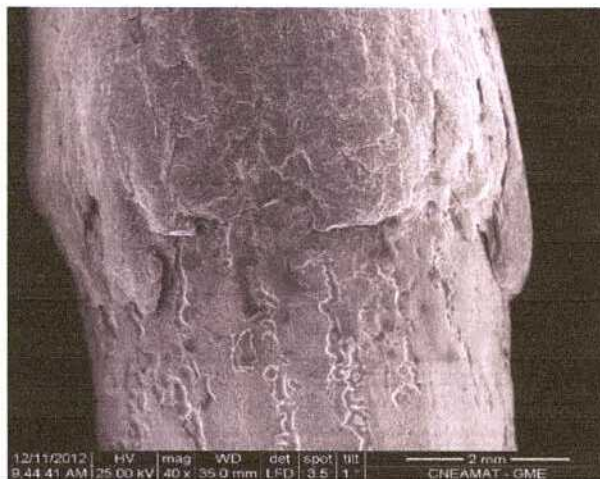


Figura 6.18. Serie 6 (mortero + 1% Cl^- y 98 % HR). Barra de aluminio decapada, 560 días.

En la bibliografía [41], [44], se menciona que el aluminio se corroe cuando está en contacto con materiales de construcción de carácter alcalino como el cemento, pero que luego la velocidad de corrosión disminuye o se estabiliza con el tiempo en valores despreciables. Sin embargo, los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo, muestran que la susceptibilidad del aluminio en contacto con mortero es muy alta.

Se han reportado algunos pocos casos de problemas graves en estructuras en servicio a causa de la corrosión del aluminio en contacto con hormigón, que concuerdan con los resultados aquí obtenidos; se han registrado

la aparición de fisuras cuando el hormigón estaba contaminado con CaCl_2 ; o corrosión severa del aluminio y pérdida de material metálico a causa de la disolución del aluminio en un medio con elevada humedad y en contacto con el medio alcalino propio del hormigón [40], [45].

En publicaciones de Vargel [41], se plantea que cuando el aluminio entra en contacto con un medio alcalino, como el hormigón de $\text{pH} > 12$, en los primeros días se produce un leve decapado de la superficie, menor a 0,03 mm. Esto conduce a un fuerte descenso localizado del pH ($\text{pH} \sim 8$), que origina la formación de una película pasiva, compuesta principalmente de *aluminato cálcico* $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Si los tiempos de contacto entre el aluminio y el hormigón son más prolongados, esto conduciría sólo a un ataque leve y superficial, incluso en presencia de humedad. Además Vargel, también hace mención al hecho de que el ión cloruro, en presencia de humedad, aumenta notoriamente la corrosión de aluminio. Comparando los resultados obtenidos con lo propuesto por Vargel, en este trabajo también el aluminio en la Serie 1 (mortero en ambiente de laboratorio, sin cloruro), tuvo una pérdida de espesor aproximado de 0,03 mm; mientras que en la Serie 6 (con cloruro y humedad alta) la pérdida de espesor fue de 0,3 mm, 10 veces mayor que en la Serie 1. Esto es debido al ión cloruro (agregado como NaCl), que además de ser conocido por generar ataque localizado, también genera un efecto higroscópico, reteniendo humedad, con lo cual aumenta la conductividad del mortero y se favorecen las reacciones de corrosión.

Sin embargo, entre los productos de corrosión que se analizaron por difracción de RX, no fue posible identificar al aluminato cálcico como menciona Vargel. La *kyanita* (Al_2SiO_5) es el único compuesto de aluminio con elementos de la mezcla cementícea que se ha identificado y que podría formar parte de los productos de corrosión (aunque también podría provenir del propio cemento). Además, los compuestos que se identificaron como posibles productos de corrosión fueron principalmente *bayerita* ($\text{Al}(\text{OH})_3$), *gibbsita* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), y en las Series 2, 3 y 4 el *cloruro de aluminio hexahidratado* ($\text{AlCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$). Esto coincide con los estudios realizados por

Kinoshita et al. [46], quienes mostraron que en una mezcla de cemento Portland con aluminio, la fase principal que se forma es la *gibbsita*; mientras que la *bayerita* se forma a mayores tiempos de exposición.

6.2.2 Cinc

Los potenciales de corrosión medidos en las barras de cinc a lo largo del tiempo se muestran en la **Figura 6.19**. En la Serie 1, el cinc, presenta la menor variación, se inicia en $-0,19 V_{ENH}$ y a los 1200 días alcanza un potencial alrededor de $0,15 V_{ENH}$. En las otras condiciones ensayadas, los potenciales son menores y tienen mayor variación a lo largo del tiempo. Se observa que los potenciales varían en un rango de $-0,75$ a $0,2 V_{ENH}$, en función de las condiciones del medio. Según el diagrama de Pourbaix, para estos potenciales y $pH > 10$, el cinc se encuentra en una zona donde termodinámicamente es posible que se produzca corrosión, es decir corresponde a una zona que no favorece la pasividad. En las curvas de polarización descritas anteriormente, en SPS con o sin cloruros, los potenciales de corrosión fueron más catódicos, de aproximadamente $-1,2 V_{ENH}$. Probablemente esto está asociado al hecho de que cuando se iniciaron las mediciones pudo haberse formado algún tipo de película protectora que haría aumentar el potencial a valores más anódicos, en otras palabras el cinc está en la zona de la curva de polarización en donde la corriente desciende para pasivarse.

Por otro lado, para la formación de los óxidos de la película pasiva es necesaria la presencia de oxígeno que difunde través de la red de poros. En las Series 3, 4, 5 y 6, por las condiciones de ensayo de mayor humedad, se tiene una disminución de la provisión de oxígeno y esto provocaría el efecto de disminuir los potenciales de corrosión. Además, en las Series 2, 3, 4 y 6, está presente el cloruro, lo cual afectaría también en la disminución de los potenciales y favoreciendo la corrosión, **Figura 6.19**.

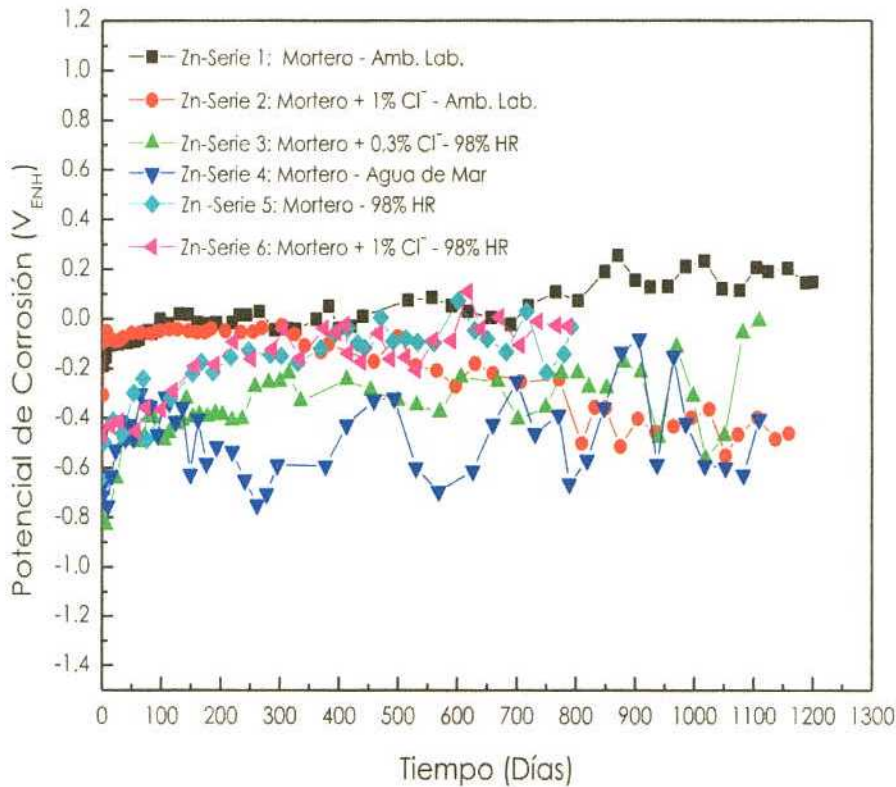


Figura 6.19. Evolución de los potenciales de corrosión (E_{corr}) correspondientes a las barras de cinc embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

Similar comportamiento al de los potenciales de corrosión se observa en la evolución de las R_p , **Figura 6.20**. Las R_p de mayor magnitud se presentan para el cinc en la Serie 1, estabilizándose en valores cercanos a $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En las Series 2 y 4, las R_p presentan mayor variación y a partir de los 600 días tienden a valores del orden de $5 \times 10^3 - 2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo los más bajos y que indicarían mayor susceptibilidad a la corrosión. En la Serie 4 (probetas sumergidas en agua de mar) se observa que la R_p , que se inicia con un valor de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, a los 300 días aproximadamente, aumenta en forma abrupta y luego desciende rápidamente para establecerse cercana a las R_p medidas en la Serie 2. Las R_p de las Series 5 y 6, se mantuvieron estables y similares a las R_p de la Serie 1. En la **Figura 6.20** se representan las R_p instantáneas, mientras que las R_p integradas en el tiempo para todas las barras se muestran en la **Figura 6.21 (a)**.

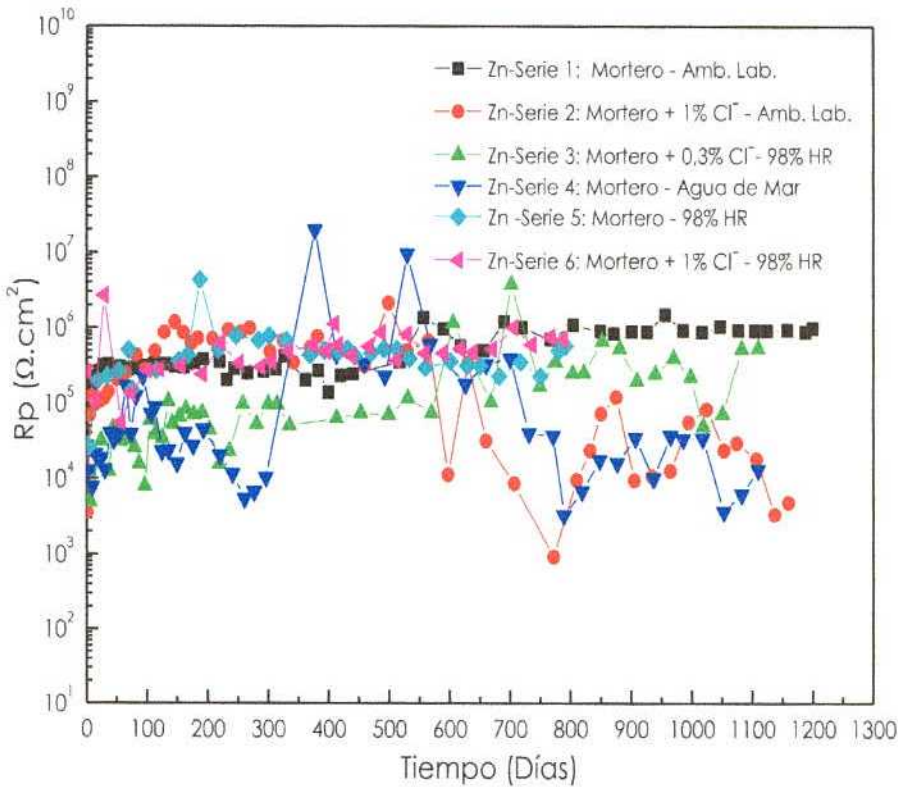
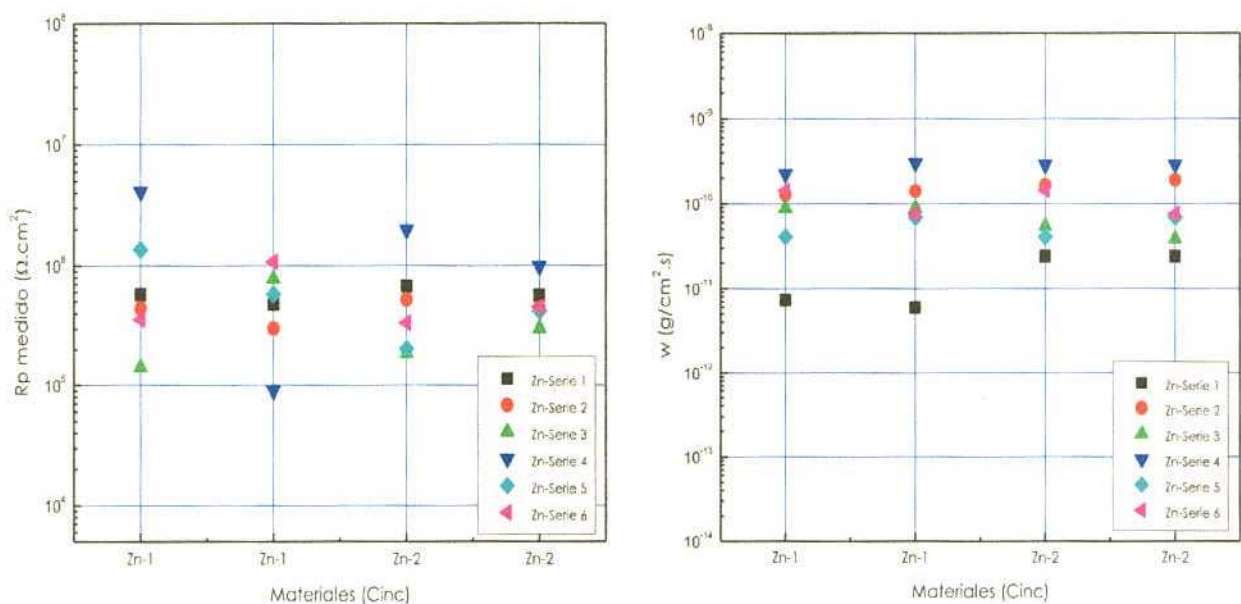


Figura 6.20. Evolución de las resistencias de polarización (R_p) correspondientes a las barras de cinc embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

Se observa que las R_p para el cinc en las diferentes condiciones, oscilan cercanas a $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En la Serie 4, el cinc tiene las R_p más altas, lo que haría pensar que es la condición en la cual el cinc presenta mayor resistencia a la corrosión, **Figura 6.21 (a)**; sin embargo, si se tiene en cuenta la pérdida de peso por unidad de tiempo y área (w), **Figura 6.21 (b)**, se evidencia que el cinc en la Serie 4 es cuando sufre mayor pérdida de peso ($\sim 2 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$). Con esto, se concluye que ocurre una situación similar a lo observado en el aluminio, donde la medida de R_p parece no ser representativa de la velocidad de corrosión real. La menor pérdida de peso se obtuvo en la Serie 1 ($\sim 1 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$), donde el mortero está en un ambiente relativamente seco (45% HR) y sin cloruros. Ante la presencia de humedad y cloruros la pérdida de peso del metal aumenta prácticamente en un orden de magnitud ($\sim 1 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$), **Figura 6.21 (b)**. Por otro lado, utilizando la ley de Faraday y la pérdida de peso w para cada una de las barras, se obtienen las densidades de corriente I , las que son proporcionales a w y por lo tanto tienen la misma tendencia, **Figura 6.21 (c)**. En este caso para la Serie 1 la densidad de corriente es del orden $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

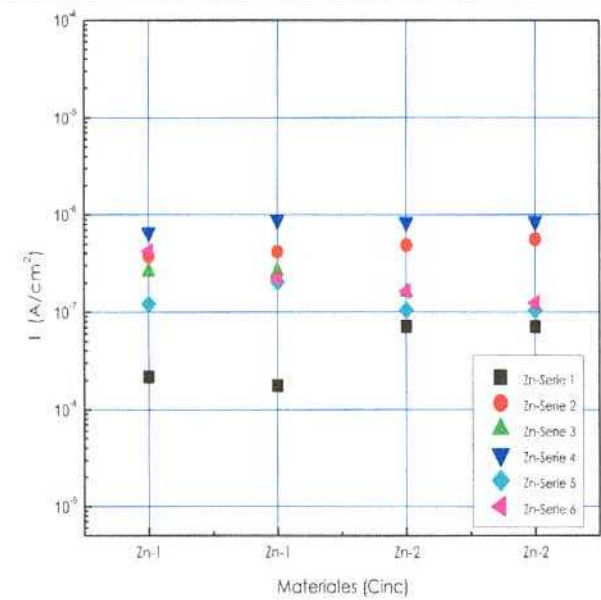
Para las demás Series las corrientes están dentro del rango de $1 \times 10^{-7} - 9 \times 10^{-7}$ A/cm², siendo la mayor para la Serie 4, con intensidades del orden de 8×10^{-7} A/cm², **Figura 6.21 (c)**.

Las constantes de Stern-Geary **B**, obtenidas para cada una de las barras de cinc a partir de la relación entre la densidad de corriente real **I** y la **R_p**, se muestran en la **Figura 6.21 (d)** y en la **Tabla 6.10**. En una recopilación de valores de **B** realizada por J.A. González [42], se ha publicado que el acero galvanizado en morteros de cemento, con y sin cloruros, carbonatados y sin carbonatar y a distintas humedades relativas, tiene un B dentro del rango de 0,014 - 0,069 V³, en función de las condiciones del medio.

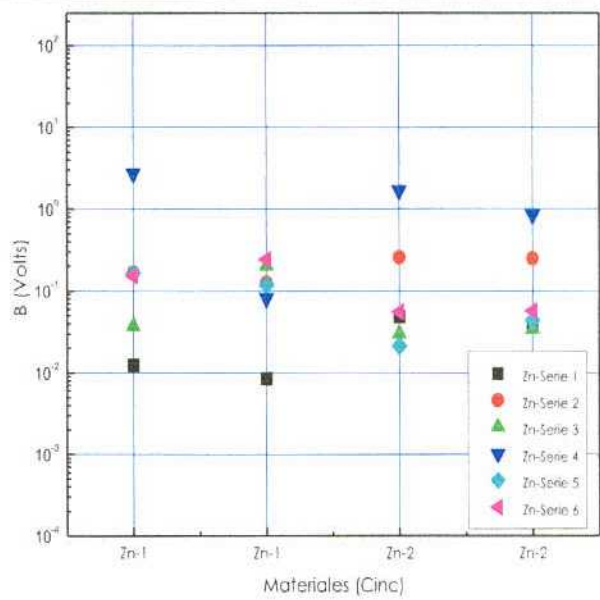


(a) R_p integrada en el tiempo para las barras de cinc. **(b)** Pérdida de peso (w) para las barras de cinc.

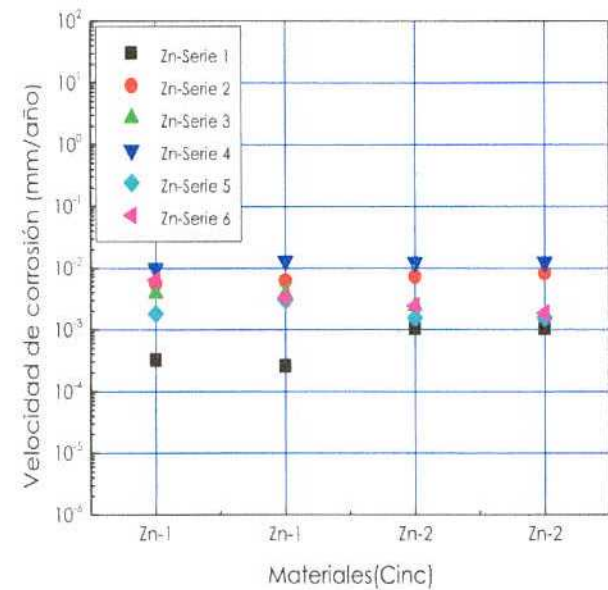
³ Datos de B tomados de J.A. González y C. Andrade, Br. Corros. J., 17 (1982), 21; y presentados en la recopilación de González.



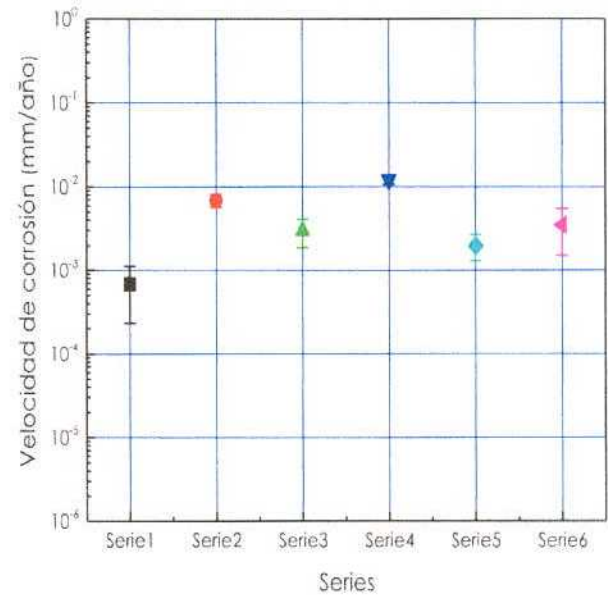
(c) Densidad de corriente (I) para las barras de cinc, calculadas con la w correspondiente.



(d) Constante B para todas las barras de cinc, calculadas con la R_p integrada y la I correspondiente.



(e) Velocidad de corrosión (v) para las barras de cinc, calculadas a partir de w y la densidad del metal.



(f) Velocidad de corrosión promedio del a cinc, para cada una de las condiciones estudiadas.

Figura 6.21. Gráficos de los parámetros obtenidos cuando se rompieron las probetas y se realizó el ensayo de pérdida de peso en las barras de cinc.

Las velocidades de corrosión de cada una de las barras, calculadas con la w y la densidad del metal, se muestran en la **Figura 6.21 (e)**. Se observa que las menores velocidades de corrosión se presentan en la Serie 1, con una velocidad promedio del orden de 6×10^{-4} $mm/año$, mientras que cuando entran en juego factores como la humedad y el contenido de cloruros, la velocidad

aumenta, en el peor de los casos (Serie 4), hasta 1×10^{-2} mm/año, **Figura 6.21 (f)**. Si se comparan las velocidades de las Series 3, 5 y 6 (todas con humedad del 98 %) se observa que el agregado de 0,3% Cl^- (en la Serie 3), ha producido un incremento en la velocidad de corrosión respecto a la Serie 5. Este aumento en la velocidad de corrosión respecto a la Serie 5, ha sido levemente mayor en la Serie 6 que contenía mayor cantidad de cloruro (1% Cl^- m/m).

En este trabajo en particular, se ha planteado el estudio del cinc teniendo en cuenta su uso como recubrimiento o galvanizado. El espesor y tipo de recubrimiento varía en función de factores como el espesor o diámetro de la pieza a galvanizar y el método aplicado para realizar el galvanizado. El método más aplicado por su efectividad es el galvanizado por *hot-dip*⁴, que genera un recubrimiento con espesores del orden de 180 μm (0,180 mm). En la **Figura 6.22**, se muestra la imagen típica de las capas que se forman en el proceso de galvanizado. Puede observarse que el Zn puro ocupa entre el 40% - 50% del espesor de la capa de galvanizado y que recién en las capas de estructuras delta y gamma influyen en mayor proporción las cantidades de hierro. Estas estructuras no se forman siempre, porque depende del tipo de acero que se esté galvanizando [47].

⁴ Proceso por el cual la pieza, con una superficie previamente preparada, se introduce en un baño de cinc puro (98%) fundido y se mantiene a una temperatura de 435 - 465 °C. El tiempo de inmersión es función del espesor de galvanizado requerido y del tipo de acero a galvanizar.

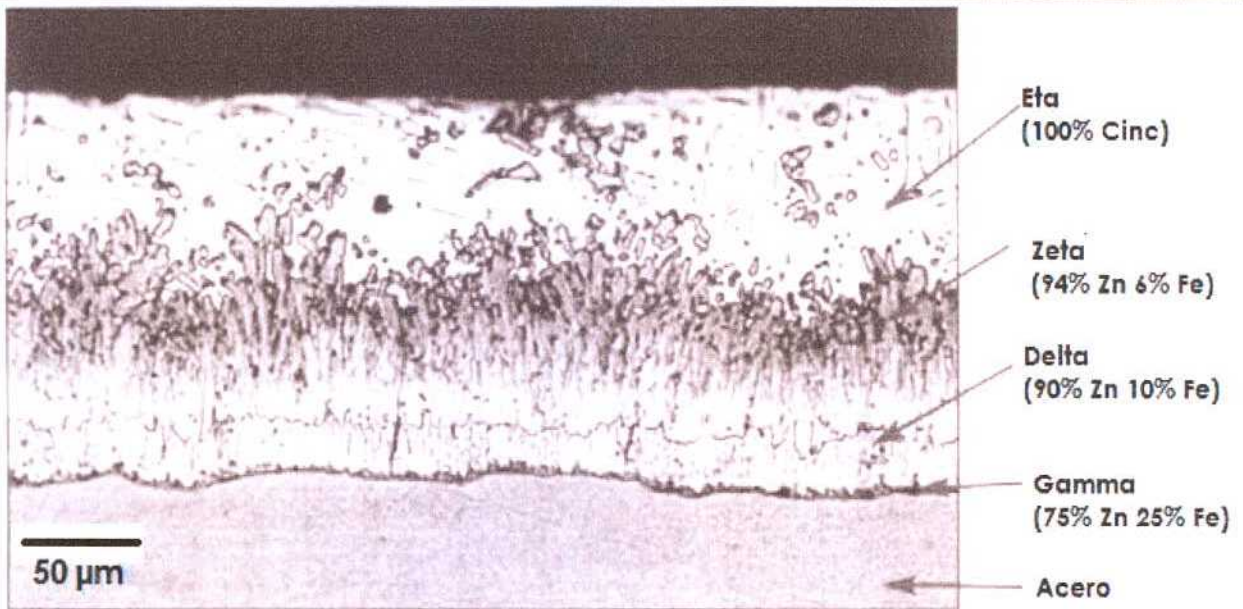


Figura 6.22. Imagen típica de un corte transversal del recubrimiento de galvanizado por *hot-dip*, donde se muestran las varias capas que conforman el recubrimiento, [48].

Si se considera la velocidad de corrosión de la Serie 4, mostrada en la **Figura 6.21 (f)**, que corresponde a la situación menos favorable por presentar las velocidades más altas, es posible realizar una estimación del tiempo que tardaría la película de galvanizado en deteriorarse por corrosión y dejar al acero desprotegido. La velocidad de corrosión promedio en la Serie 4 es de 1×10^{-2} mm/año y el espesor promedio de la capa de galvanizado es de 0,180 mm, por lo tanto se podría aproximar que el tiempo que tardaría en deteriorarse es de 18 años. Si se tiene en cuenta la velocidad de corrosión de las otras Series que son menores y cercanas a 4×10^{-3} mm/año, el período que tardaría en deteriorarse la película sería alrededor de 45 años. De esta manera es posible extender la vida útil de una estructura de hormigón armado, como se ve en la **Figura 6.23**, que es un diagrama basado en el originalmente propuesto por Tuutti, donde se plantea una etapa de *protección* que otorga el galvanizado y que no aparece en el diagrama para el acero al carbono, [47]. Se estima que el efecto del galvanizado disminuye la velocidad de corrosión de los refuerzos del hormigón, de 10 a 100 veces dependiendo del medio de exposición [48].

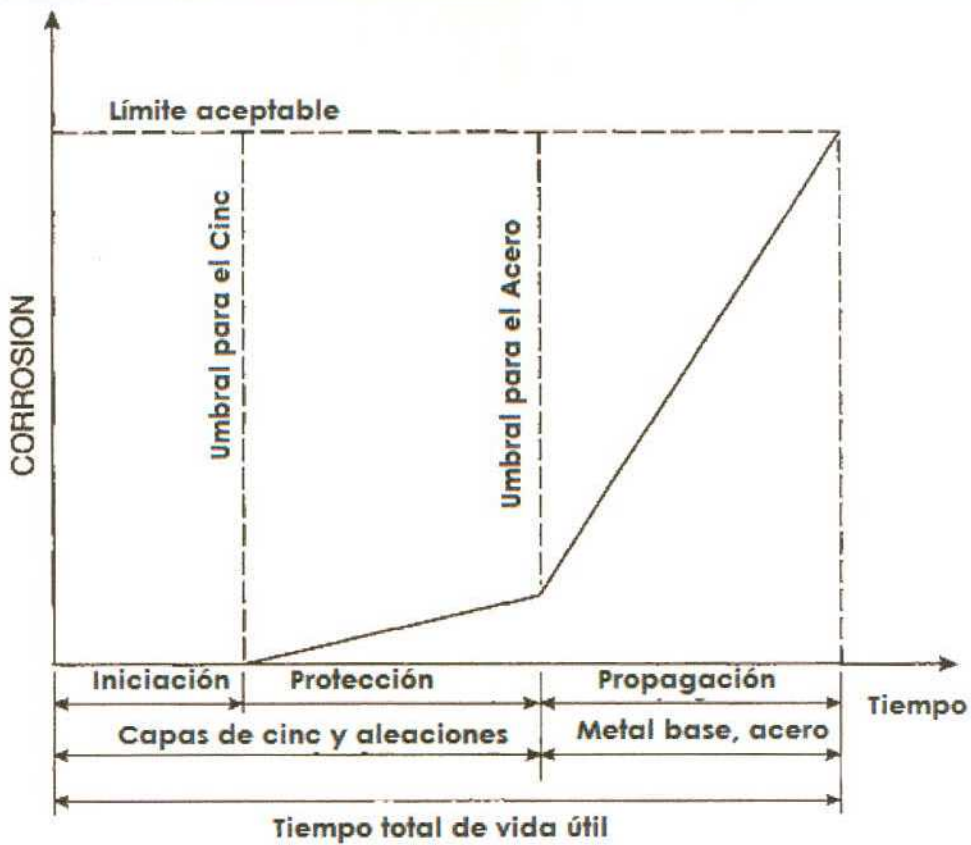


Figura 6.23. Modelo de corrosión para acero galvanizado en hormigón, [47],[49].

Por otro lado, se observa en general que las velocidades de corrosión del cinc fueron mayores cuando el ión cloruro estaba presente (Series 2, 3, 4 y 6), con velocidades de 2×10^{-3} a 1×10^{-2} mm/año. No se ha establecido un valor umbral de concentración de cloruro para que se inicie la corrosión del cinc en hormigón, sin embargo en una publicación de Yeomans se estima que el acero galvanizado resiste al inicio de corrosión por cloruros para niveles de alrededor de 2,5 veces mayor respecto al necesario en el acero al carbono [47]. En el presente caso, el agregado de cloruro en una concentración de 0,3% Cl^- (Serie 3) influyó sobre la velocidad de corrosión del cinc. A modo de ejemplo, se menciona un caso práctico de corrosión de una tubería galvanizada embebida en mortero [42]. La misma presentó corrosión en forma localizada, con morfología de picado. En base a los estudios realizados notaron que la arena utilizada contenía cloruro y que la humedad del mortero fue el factor que más efecto tuvo sobre las velocidades de corrosión. En este caso, en la tubería galvanizada, se midieron velocidades de corrosión de hasta 0,2 mm/año, que son mayores en un orden de magnitud a las que se

presentaron en la Serie 4. Se resalta que en el caso práctico planteado, la humedad es el principal estimulante de la corrosión, que puede verse aquí en el caso de las probetas sumergidas en agua de mar (Serie 4).

Las **B** marcadas en gris, principalmente en las Series 2 y 4, mostradas en la **Tabla 6.11**, se exceden de los valores esperables para **B**. Si se observan las R_p medidas, se puede apreciar que en las Series 2 y 4 fue donde se tuvo mayor variación a lo largo del tiempo y también se obtuvieron las mayores pérdidas de peso. Con estas apreciaciones, aparentemente cuando la corrosión es alta o se está produciendo un ataque muy severo, como se ha visto en el aluminio, las constantes **B** tienden a ser mayores a los valores esperados, debido a que, probablemente, la R_p medida no sea representativa de la velocidad de corrosión real.

Tabla 6.11. Constantes **B**, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

	B1 (V) Serie 1	B2 (V) Serie 2	B3 (V) Serie 3	B4 (V) Serie 4	B5 (V) Serie 5	B6 (V) Serie 6
Zn-1	0,012	0,167	0,037	2,71	0,164	0,152
Zn-1	0,008	0,126	0,206	0,080	0,118	0,242
Zn-2	0,048	0,257	0,030	1,68	0,021	0,055
Zn-2	0,040	0,247	0,034	0,846	0,044	0,057

Luego de partir las probetas y examinar las barras, se observó que en todas las condiciones las superficies de las barras de cinc fueron deterioradas por corrosión, presentando un leve ataque generalizado y en algunos casos corrosión severa de manera generalizada y localizada. Por ejemplo, las barras de cinc de la Serie 2 han presentado ataque severo, y una de las barras presentó una fractura frágil, **Figura 6.24**. Además, se muestran en las **Figuras 6.25 (a) – (l)**, algunas de las imágenes más representativas de la superficie de cinc deteriorada por corrosión (todas las imágenes ya fueron mostradas en el capítulo V de resultados).

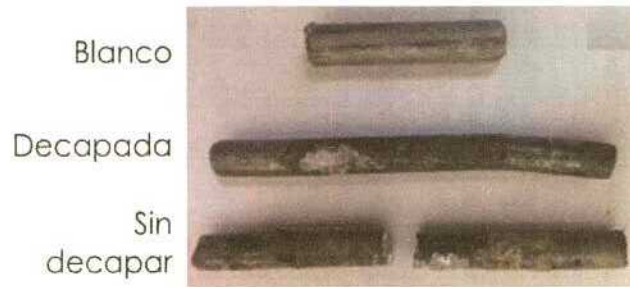
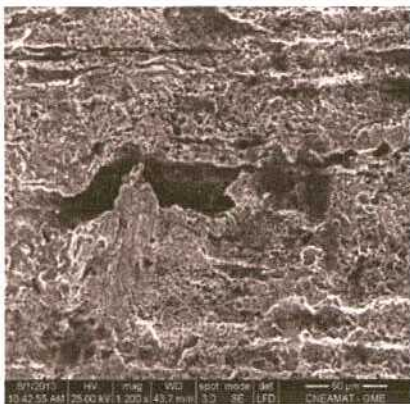


Figura 6.24. Imagen del blanco y dos de las cuatro barras de cinc de la Serie 2, a los 1160 días de exposición. Una de las barras se fracturó al ser extraída de la probeta de mortero.



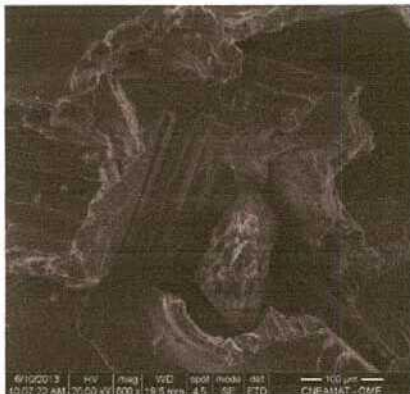
(a) Barra decapada después de 1200 días, Serie 1.



(b) Barra decapada después 772 días, Serie 2.



(c) Superficie de fractura de una de las barras sin decapar después de 1160 días, Serie 2.



(d) Superficie de fractura de una de las barras sin decapar después de 1160 días, Serie 2.



(e) Barra decapada después de estar 1160 días, Serie 2.



(f) Barra decapada después de estar 1160 días, Serie 2.

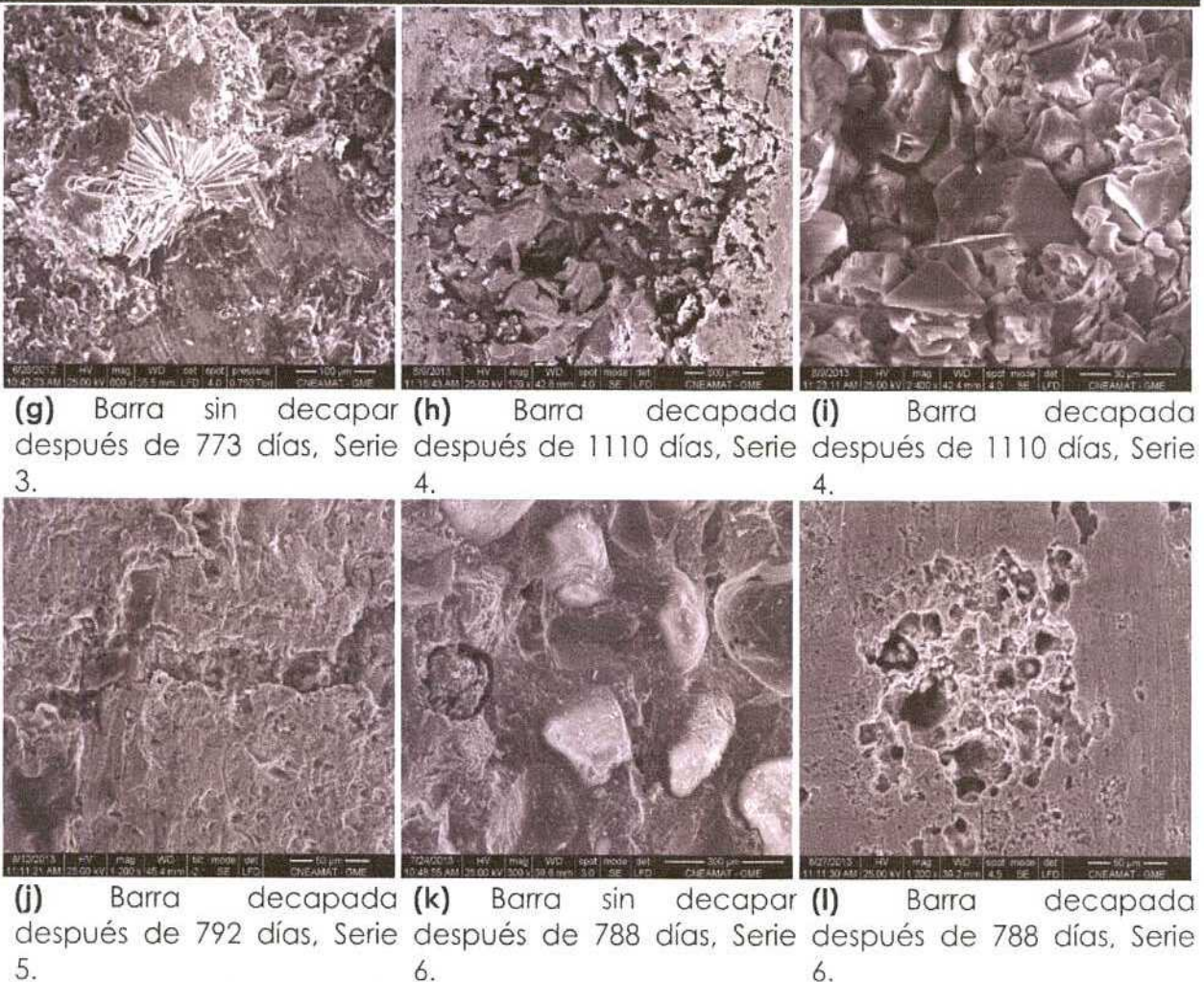


Figura 6.25. Imágenes más representativas de la morfología de corrosión en las barras de cinc en las diferentes condiciones ensayadas.

En la **Figura 6.25 (a)**, se observa que el cinc en la Serie 1 (sin cloruros y expuesta al aire), ha presentado una corrosión generalizada. También el cinc en la Serie 5 (sin cloruros y 98% HR), presentó un ataque similar, **Figura 6.25 (j)**. En cambio en las demás Series que contenían cloruro (2, 3, 4 y 6) la corrosión fue mayor. En la Serie 2 se produjo un caso de corrosión bajo tensión, ya que la barra de cinc se fracturó de manera frágil, sin disminución de sección, como puede observarse en la **Figura 6.25 (c) y (d)**. En las Series 3, 4 y 6 se observa la formación de productos de corrosión, los que pudieron ser analizados para las Series 3 y 6. Los compuestos que mejor se ajustaron a los análisis de los difractogramas fueron identificados como *cincita* (ZnO) para las Series 3 y 6, y en la Serie 6 también podría estar presente la *hardystonita* ($\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$). Yeomans [50], ha reportado que la *cincita* es el producto que resulta de la disolución de la capa de galvanizado en medios con alta concentración de cloruros, sin observar presencia de compuestos complejos con cloruro.

6.2.3 Acero SAE 1040

En la **Figura 6.26** se muestra la evolución de los potenciales de corrosión, donde, como en los casos del aluminio y cinc, cada curva representa el promedio de las cuatro barras de cada Serie. Claramente se distingue que el acero en la Serie 1, alcanza los potenciales más altos y con mayor estabilidad en el tiempo, iniciándose en valores cercanos a 0 V_{ENH} para luego aumentar hasta 0,450 V_{ENH} . En la Serie 2, los potenciales se inician en valores similares a los de la Serie 1, pero a partir de aproximadamente 200 días, comienza un leve descenso del potencial y con algunos saltos en el tiempo, llegando a -0,1 V_{ENH} . Las Series 1 y 2 están expuestas al ambiente de laboratorio, y la única diferencia entre ambas es el contenido de cloruro, ya que en la Serie 2 se adicionó 1% Cl- m/m, lo cual influyó directamente en el comportamiento del acero como también del mortero. En las demás Series (3, 4, 5 y 6), que tienen en común el hecho de estar en un ambiente con elevada humedad, los potenciales de corrosión se inician en valores entre -0,35 y -0,11 V_{ENH} , y a lo largo del tiempo se mantienen entre -0,23 y 0,13 V_{ENH} . Se observa que los potenciales más bajos fueron medidos en la Serie 4, que corresponde a las probetas sumergidas en agua de mar (solución al 3,5% m/m NaCl). En esta Serie el menor acceso del oxígeno, por la saturación de la red de poros con la solución de NaCl, influye en la disminución de los potenciales.

Según el diagrama de Pourbaix [5], para los potenciales medidos y pH del medio entre 12 y 13,5, el acero se encuentra en un estado termodinámico que indica la pasividad del metal. Además; si se tienen en cuenta los potenciales de corrosión medidos en las barras embebidas en las probetas de la Serie 1 (sin cloruro), tanto al inicio como a lo largo del tiempo, y se los compara con los potenciales en la curva de polarización para el acero en SPS, **Figura 6.4**, se observa que los potenciales de corrosión de éstas, se ubican en una zona pasiva, mientras que en las demás Series con cloruro no es posible realizar una comparación directa con el comportamiento del acero en SPS + xCl% porque no se conoce la correlación entre el contenido de cloruro

respecto del cemento en los morteros (u hormigones), con la concentración de cloruro en SPS.

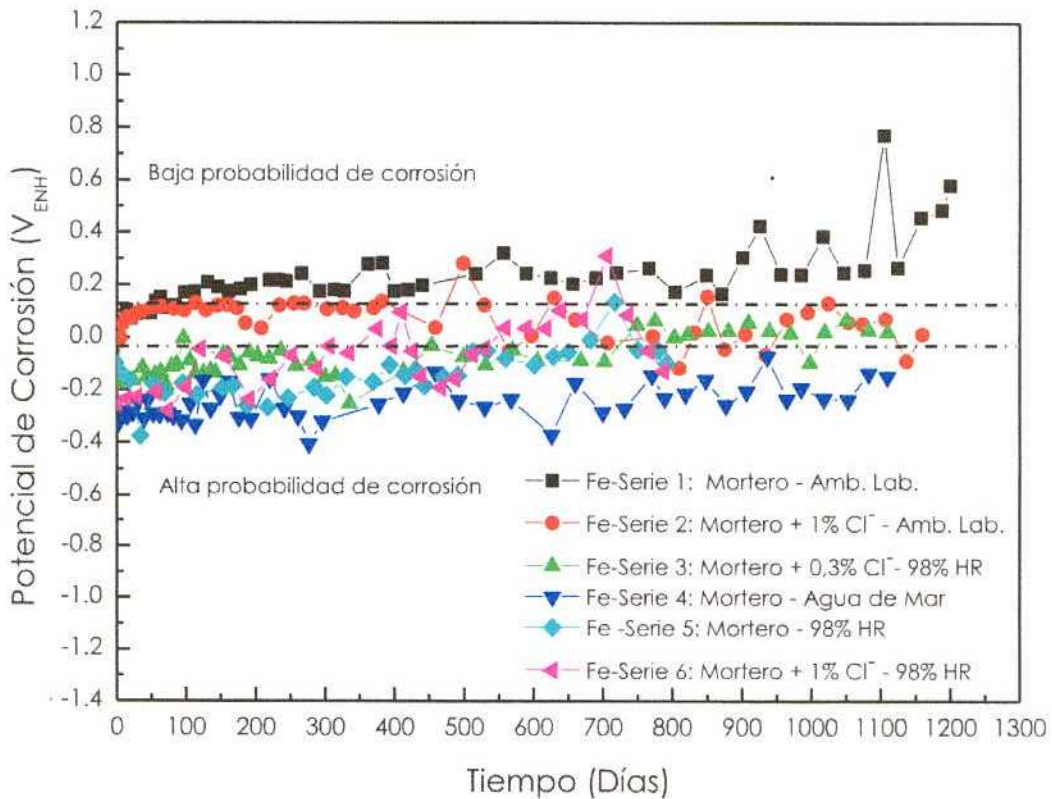


Figura 6.26. Evolución de los potenciales de corrosión correspondientes a las barras de acero SAE1040 embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

Por otro lado, la norma ASTM C876 [51] hace referencia a la relación entre la probabilidad de corrosión y los potenciales de corrosión de armaduras de acero en hormigón. En la norma se establecen zonas o rangos de potenciales en los cuales la probabilidad de corrosión puede ser alta, indefinida o baja. Para el rango de potenciales de $-0,03$ a $0,120 V_{ENH}$, señalada en la **Figura 6.26**, se considera un rango donde la probabilidad de corrosión es indefinida, y en donde se ubicarían los potenciales de las barras de las Series 2, 3, 4 y 5. En la zona de baja probabilidad se ubican las mediciones de la Serie 1 y en la zona de más alta probabilidad de corrosión, se encuentra la Serie 4.

En la **Figura 6.27**, se grafica la evolución de la resistencia de polarización promedio para cada una de las Series. Se puede apreciar que no existe mucha variación entre las mediciones. Las R_p se inician aproximadamente en

$1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para las Series 1, 2 y 5; mientras que para las Series 3, 4 y 6 las R_p se inician en valores ligeramente menores, del orden de $6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las R_p se mantienen en ese rango hasta acercarse a los 400 días, a partir de donde aparece una diferencia en el comportamiento en función de las condiciones de ensayo. La Serie 1 muestra las R_p más altas, alcanzando $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que en las Series 2 (1% Cl^- m/m y 45% HR) y 4 (mortero en agua de mar) las R_p muestran una tendencia a disminuir a partir de los 800 días, aproximadamente, a valores del orden de $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

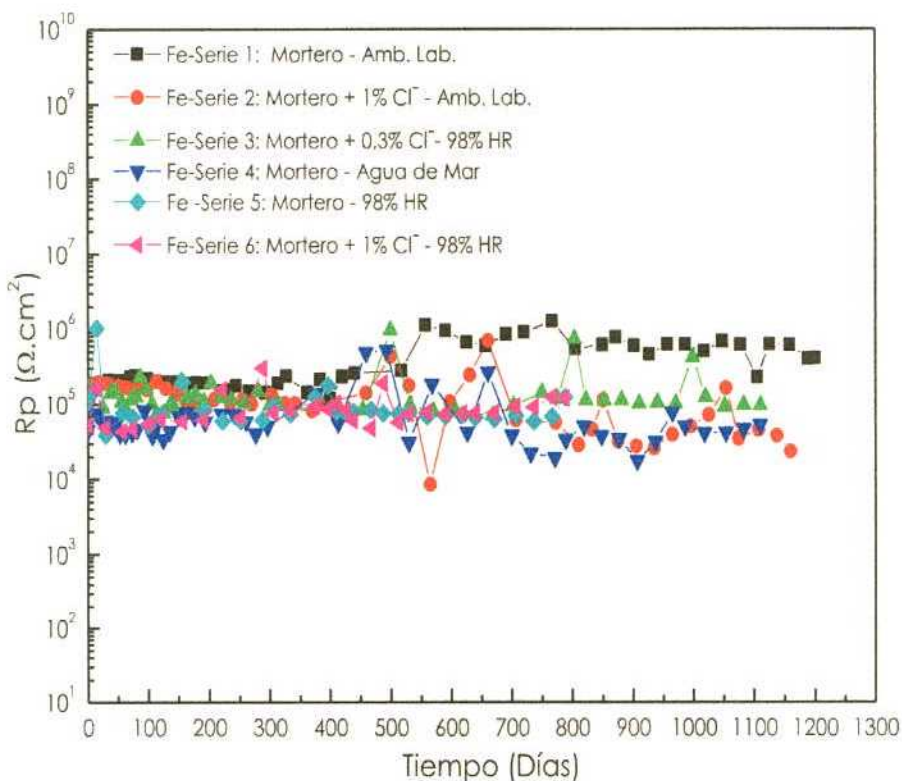


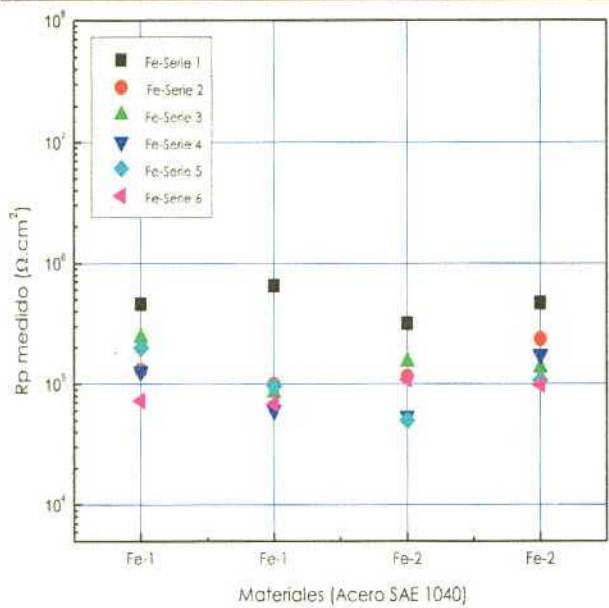
Figura 6.27. Evolución de las resistencias de polarización (R_p) correspondientes a las barras de acero SAE1040 embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

Extrañamente, las Series 5 y 6, que están expuestas a un ambiente con 98% HR, tienen R_p similares, a pesar de que el mortero empleado en la Serie 6 contiene 1% Cl^- m/m. La Serie 3, (mortero + 0,3% Cl^- m/m y 98% HR) tiene una R_p con poca variación en el tiempo. Por otro lado, comparando las Series 2 y 6, ambas con 1% Cl^- en el mortero pero expuestas a diferentes tenores de humedad, se aprecia un comportamiento que indicaría que la Serie 2 (45% HR) sería levemente más susceptible a la corrosión respecto a la Serie 6 (98% HR),

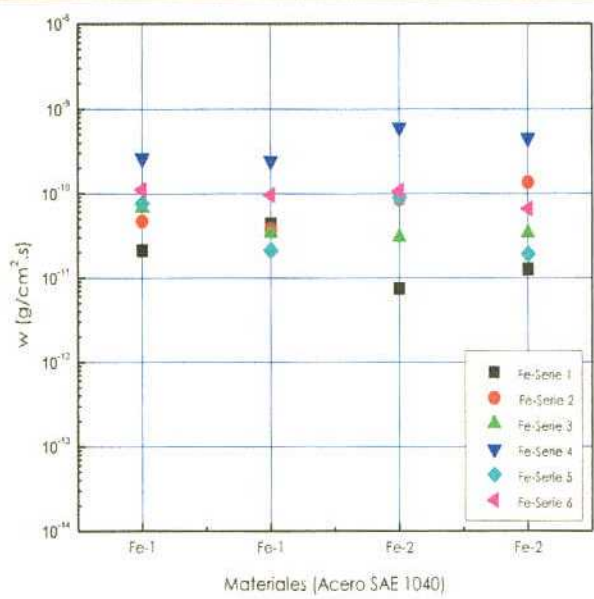
esto teniendo en cuenta la evolución del potencial de corrosión y las R_p . Esta tenue diferencia, probablemente se debe al hecho que la Serie 2 está bajo condiciones ambientales que favorecen la carbonatación, la cual ha producido un descenso en el pH del medio, generando las condiciones factibles para que se acelere el proceso de corrosión. Por lo tanto, como ya se ha reportado en bibliografía [52] y en base a lo observado en la evolución de R_p y el potencial de corrosión, se concluye que cuando están presentes iones cloruro la susceptibilidad a la corrosión aumenta cuando el mortero u hormigón están carbonatados.

Por otro lado, comparando las Series 1 y 5, ambas sin adición de cloruro y con la diferencia de que la Serie 1 está en el ambiente de laboratorio y la Serie 5 con 98% HR, se observa que, a partir de 600 días aproximadamente, la Serie 1 tiene R_p mayores en casi un orden de magnitud. Esto se atribuye al efecto producido por la humedad del ambiente que en la Serie 5 es del 98%, la que influye directamente en el comportamiento del mortero, disminuyendo la resistividad del mismo [53], [54]. A la vez se dificulta el ingreso del oxígeno porque la red de poros se encuentra saturada con humedad. De esta manera se deprime también la reacción catódica del oxígeno y en consecuencia el potencial de corrosión y la R_p tienden a disminuir. Si bien en la Serie 1 afecta la carbonatación del mortero, como éste se encuentra seco y no están presentes especies agresivas como el cloruro, la resistencia de polarización se mantiene igualmente más elevada.

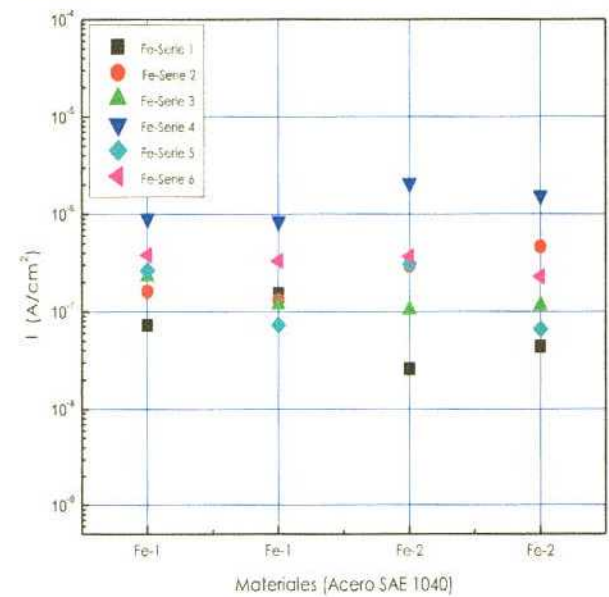
En las **Figuras 6.28 (a) – (g)** se muestran los parámetros obtenidos al momento de realizar los ensayos gravimétricos. En la **Figura 6.26 (a)** se muestran las R_p integradas en el tiempo para todas las barras y en todas las condiciones. Claramente, la Serie 1 es la que presenta las mayores R_p , del orden de $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En las demás Series, la R_p integrada fue menor y dentro del rango entre $6 \times 10^4 - 2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, y no se presenta una diferencia marcada entre las diferentes Series, **Figura 6.28 (a)**.



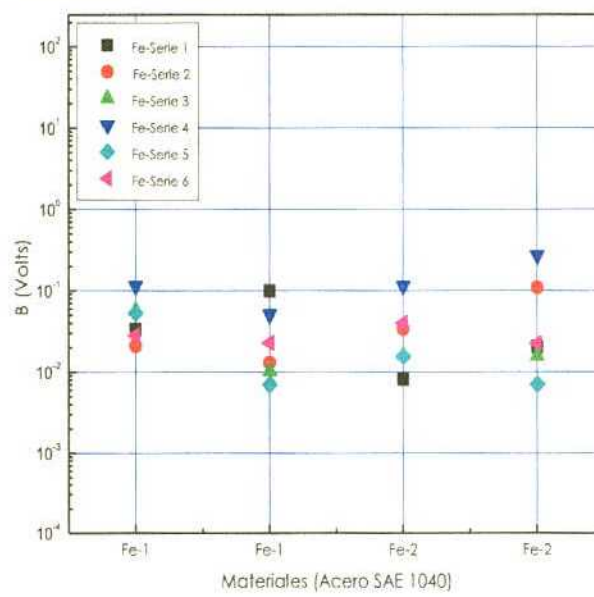
(a) R_p integrada en el tiempo para las barras de acero SAE 1040.



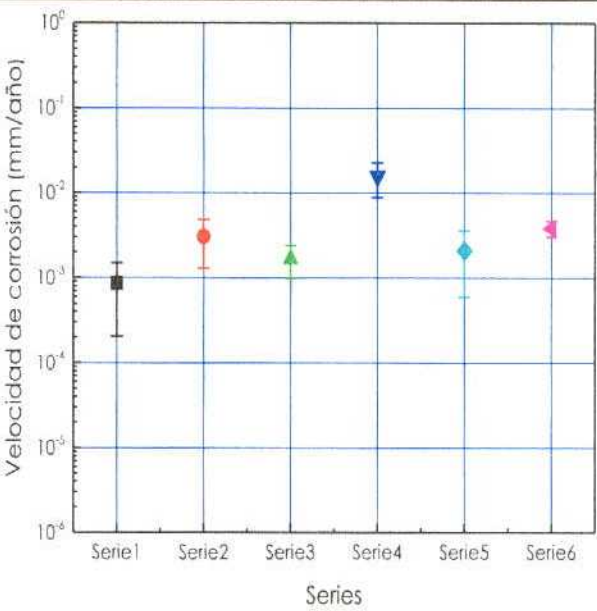
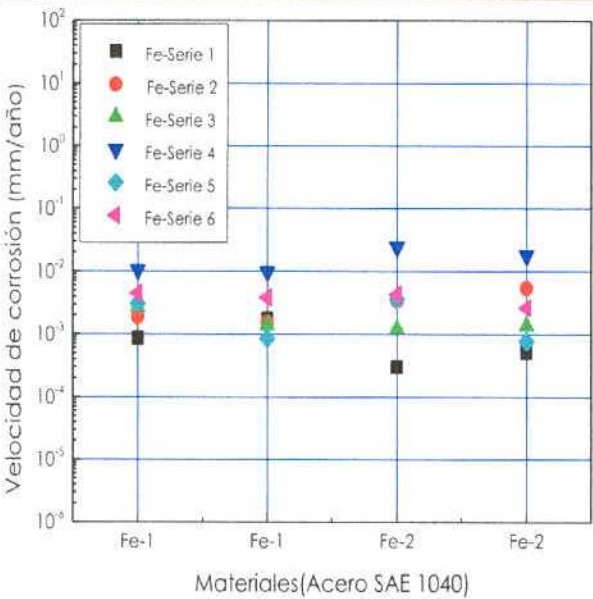
(b) Pérdida de peso (w) para las barras de acero SAE 1040.



(c) Densidad de corriente (I) para las barras de acero SAE 1040, calculadas con la w correspondiente.

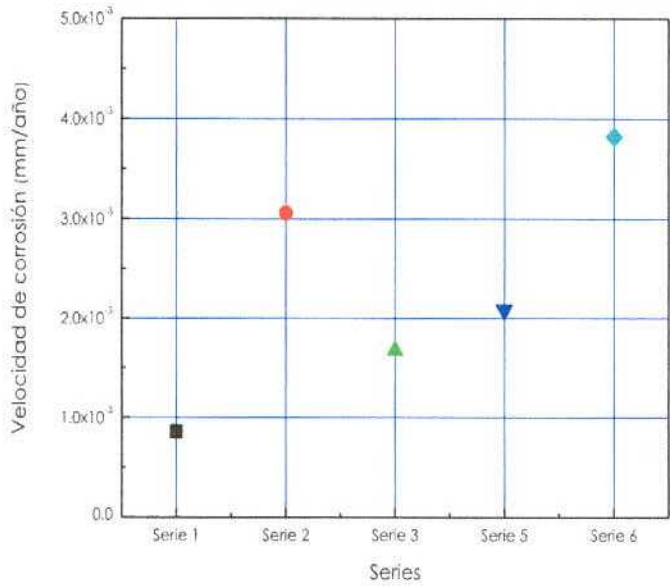


(d) Constante B para todas las barras de acero SAE 1040, calculadas con la R_p integrada y la I correspondiente.



(e) Velocidad de corrosión (v) para las barras de acero SAE 1040, calculadas a partir de w y la densidad del metal.

(f) Velocidad de corrosión promedio del acero SAE 1040, para cada una de las condiciones estudiadas.



(g) Velocidad de corrosión promedio del acero SAE 1040, en escala lineal.

Figura 6.28. Gráficos de los parámetros obtenidos cuando se rompieron las probetas y se realizó el ensayo de pérdida de peso en las barras de acero SAE 1040.

En la **Figura 6.28 (b)**, se muestran las pérdidas de peso w para todas las barras. Se distingue la Serie 4 por tener la mayor pérdida de peso, 6×10^{-10} g/cm².s, seguida de la Serie 6 con 1×10^{-10} g/cm².s. Sin mucha diferencia con las demás Series, la menor pérdida de peso se registró en la Serie 1, del orden de 1×10^{-11} g/cm².s. Obviamente la misma tendencia de w se observó en las I y velocidades de corrosión, calculadas a partir de w , **Figuras 6.28 (c) y (e)**. En la **Figura 6.28 (d)** se muestran los valores de B que es la constante de

proporcionalidad entre I y R_p , las que se detallan más adelante en la **Tabla 6.12**.

En la **Figura 6.28 (e) y (f)**, se grafican las velocidades de corrosión, que se encuentran en el orden de los 10^{-3} mm/año para las Series 2, 3, 5 y 6. La Serie 1 tiene la menor velocidad del orden de 8×10^{-4} mm/año; mientras que por el otro lado, se puede ver que las condiciones de ensayo de la Serie 4 (probetas sumergidas en agua de mar) han sido las más agresivas, arrojando mayores velocidades de corrosión, del orden de 2×10^{-2} mm/año. Por otra parte, se recuerda que el límite o umbral de cloruro libre de 0,4% m/m (por masa de cemento) es la concentración por encima de la cual se activan los procesos de corrosión [12], por lo cual se esperaría observar algún efecto del cloruro principalmente en las Series 2 y 6, que contienen cloruro en una concentración de 1% m/m.

Con el fin de observar mejor las diferencias entre las cinéticas de las Series 2, 3, 5 y 6, las que aparentemente presentan velocidades de corrosión similares, se muestran las correspondientes velocidades en manera ampliada en la **Figura 6.28 (g)**. Teniendo como referencia de menor velocidad a la Serie 1 (8×10^{-4} mm/año), se puede apreciar en la **Figura 6.28 (g)**, que al agregar cloruro en una concentración de 1% m/m y en un mortero carbonatado, la velocidad promedio en las barras de la Serie 2 se triplica ($\sim 3 \times 10^{-3}$ mm/año). Por otro lado, al combinar los efectos de humedad y cloruro (Serie 6), la velocidad promedio de las barras (4×10^{-3} mm/año) se cuadriplica respecto a las barras en la Serie 1. Finalmente, en la Serie 3 la velocidad promedio es similar a la presentada por la Serie 5 ($\sim 2 \times 10^{-3}$ mm/año), porque si bien en la Serie 3 se agregó cloruro en una concentración de 0,3% Cl^- m/m, la cantidad de cloruro presente es menor a la cantidad umbral para que se active la corrosión. Como puede observarse, cuando intervienen factores como la presencia de cloruro, la carbonatación y la humedad ambiente, se tienen efectos sobre las velocidades de corrosión, siendo la situación más agresiva el efecto combinado de alta humedad y cloruros.

En trabajos publicados por Andrade et al. [55], [56], se propone que para corrientes de corrosión de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ o velocidades del orden de $1,1 \mu\text{m}/\text{año}$ ($1,1 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{año}$) el acero se mantiene en un estado pasivo con una corrosión despreciable, por lo que en general se toma esta velocidad como límite para asegurar la durabilidad y vida útil de las estructuras. Teniendo en consideración estos resultados, y el límite propuesto por Andrade, se deduce que en los sistemas de las Series 2, 6 y especialmente en la Serie 4, el acero está en un estado activo, donde la velocidad de corrosión es elevada. Por otro lado, también es necesario tener en cuenta que en la Serie 4 algunos de los extremos de las barras, donde se realizaban las conexiones eléctricas, y que han estado expuestos a la atmósfera, también han sufrido corrosión, debido al ambiente húmedo y con cloruros. Otro factor que pudo haber influido en la corrosión de los extremos de las barras es el tamaño de las probetas, ya que al ser una altura pequeña, la solución que simula el agua de mar pudo haber ascendido por capilaridad y acumularse, por evaporación, en forma de capas de sales sobre la superficie superior de la probeta, favoreciendo los procesos de corrosión [42].

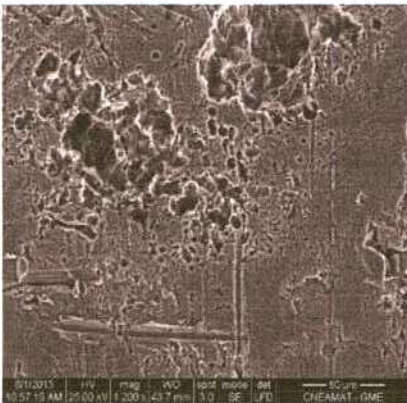
Por otra parte, se puede observar en la **Tabla 6.12** que para la Serie 4, aparecen valores de **B** que exceden ligeramente de los límites de **B** y corresponde justamente a la Serie que ha presentado mayores valores de densidad de corrosión.

Tabla 6.12. Constantes B, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

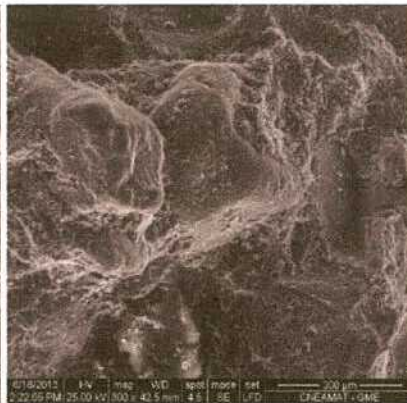
	B1 (V) Serie 1	B2 (V) Serie 2	B3 (V) Serie 3	B4 (V) Serie 4	B5 (V) Serie 5	B6 (V) Serie 6
Fe-1	0,033	0,021	0,057	0,115	0,053	0,028
Fe-1	0,099	0,013	0,010	0,051	0,007	0,023
Fe-2	0,008	0,034	0,016	0,114	0,015	0,040
Fe-2	0,020	0,109	0,016	0,271	0,007	0,023

En las imágenes siguientes, **Figura 6.29 (a)–(l)**, se muestran algunas micrografías que evidencian la morfología de ataque sobre la superficie del acero SAE 1040. En la mayoría de los casos se observa una corrosión generalizada, aunque también se ha observado la presencia de picado, independientemente del contenido de cloruro. Este hecho se explicaría por la

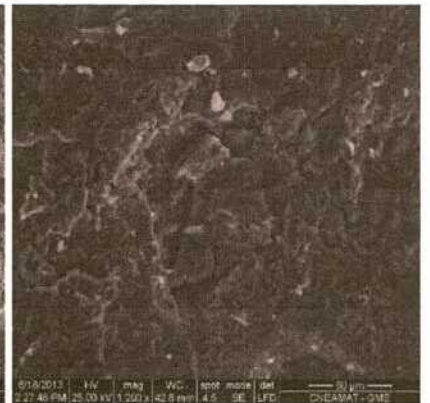
acción de la solución de decapado, que como pudo observarse en las imágenes obtenidas sobre el blanco del acero decapado (capítulo 5, Figura 5.88), también presenta un ataque similar. Por ejemplo, se puede ver en la barra de la Serie 1 (mortero en ambiente de laboratorio sin cloruro), **Figura 6.29 (a)**, que ha presentado ataque en forma de pequeñas picaduras, como así también se observa en la Serie 4, **Figura 6.29 (g)** (probetas sumergidas en agua de mar) que presenta mayor corrosión generalizada y presencia de picaduras.



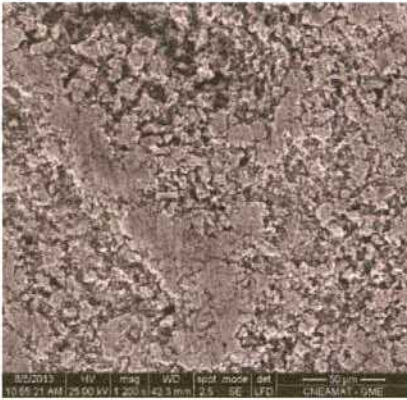
(a) Barra decapada después de 1200 días, Serie 1.



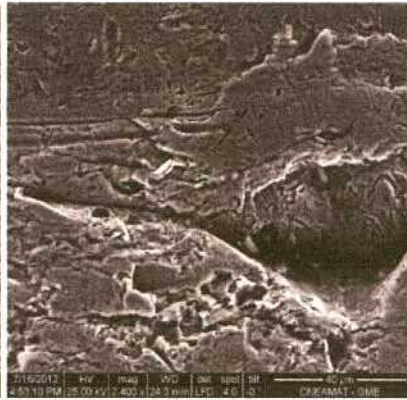
(b) Barra sin decapar después de 1160 días, Serie 2.



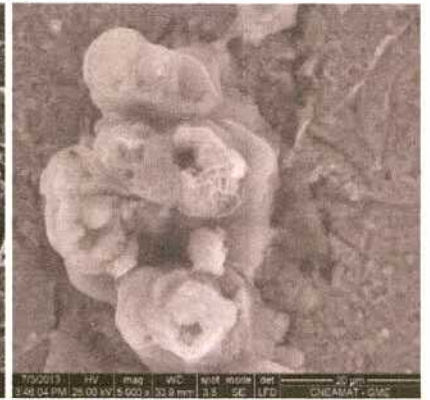
(c) Barra sin decapar después de 1160 días, Serie 2.



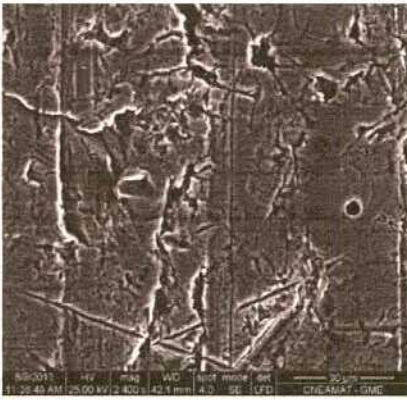
(d) Barra decapada después de 1160 días, Serie 2.



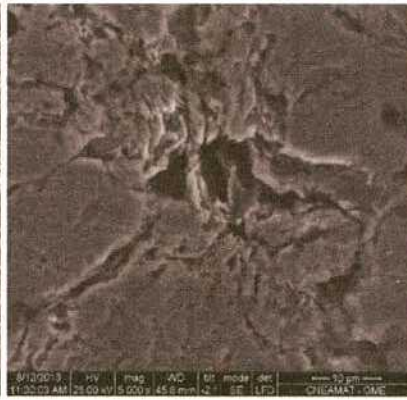
(e) Barra decapada después de 773 días, Serie 3.



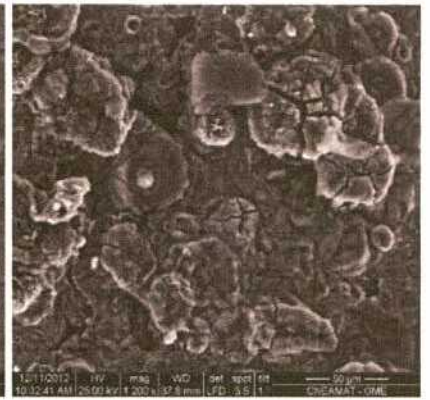
(f) Barra sin decapar después de 1110 días, Serie 4.



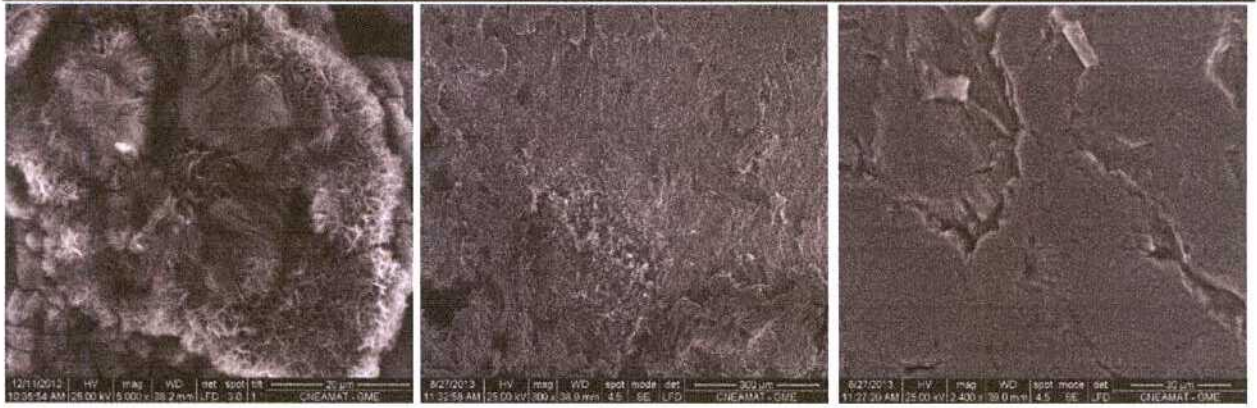
(g) Barra decapada después de 1110 días, Serie 4.



(h) Barra decapada después de 792 días, Serie 5.



(i) Barra sin decapar después de 560 días, Serie 6.



(j) Barra sin decapar (k) Barra decapada después de 560 días, Serie 6. (l) Barra decapada después de 788 días, Serie 6.

Figura 6.29. Imágenes más representativas de la morfología de corrosión en las barras de acero SAE 1040 en las diferentes condiciones ensayadas.

Las barras de la Serie 2 analizadas a los 1160 días, han presentado la formación de una película de productos de corrosión, que puede observarse en la micrografía de la **Figura 6.29 (c)** y en modo macroscópico en la barra sin decapar en la **Figura 6.30**. Estos productos pudieron ser separados y analizados por difracción de rayos X. Del análisis del difractograma con el software HigScore Plus, se concluye que los compuestos presentes entre los componentes de la película son los siguientes: *akaganeita* ($\text{Fe}_8\text{O}_{16}\text{Cl}_{1,35}$), *hedenbergita* ($\text{Si}_2\text{Fe}_4\text{Ca}_4\text{O}_{24}$), *magnetita* (Fe_3O_4), *lepidocrocita* ($\text{Fe}_4\text{O}_8\text{H}_4$). La *akaganeita* y la *lepidocrocita*, con el típico color rojizo, fueron encontrados también en condiciones similares en el trabajo publicado por Duffó et al. [57]. En la **Figura 6.29 (f), (i) y (j)**, se observan productos con una morfología globular típica, como bolas de algodón, que corresponderían también a la *akaganeita* [57], la cual se forma sólo en presencia de cloruro. Por otro lado, Müller et al. [58], han encontrado la formación de *hedenbergita* y *magnetita* en acero en contacto con hormigón. Dichos autores determinaron que la *hedenbergita* presenta una morfología en forma de agujas. Sin embargo, en el presente trabajo no fue posible identificarla en las observaciones microscópicas por MEB.



Figura 6.30. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero SAE 1040 de la Serie 2, a los 1160 días de exposición.

6.2.4 Plomo

En la **Figura 6.31** se muestra la evolución de los potenciales de corrosión, donde, como en los casos anteriores, cada curva representa el promedio de las cuatro barras en cada Serie. En todas las Series los potenciales de corrosión se inician entre $-0,500 V_{ENH}$ a $-0,400 V_{ENH}$, similares a los potenciales de corrosión observados en las curvas de polarización en SPS y en SPS + cloruro, los que indicarían que se inician en un estado activo. Se distingue claramente que en la Serie 2, el E_{corr} aumenta gradualmente y alcanza los potenciales más altos, hasta aproximadamente $0,2 V_{ENH}$, al cual le sigue la Serie 1, que alcanza potenciales de hasta $0,05 V_{ENH}$. Luego, las Series 3, 4, 5 y 6, tienen menores potenciales de corrosión, y similares entre ellos, oscilando en el orden de $-0,45 V_{ENH}$ a $-0,3 V_{ENH}$.

Se observa que los potenciales de corrosión son, en general, más anódicos cuando las probetas de mortero se encuentran en ambiente de laboratorio de 45% HR (Series 1 y 2); mientras que, cuando las probetas están húmedas o sumergidas, los potenciales se vuelven más catódicos. Es de notar, que contrariamente a lo que se esperaba observar, la Serie 2 que contiene 1% Cl^- en la mezcla, presenta potenciales de corrosión más anódicos respecto a los evaluados en la Serie 1, que no contiene cloruro. De todas maneras, según el diagrama de Pourbaix [5], para el rango de potenciales monitoreados en el tiempo y la alcalinidad del medio, el estado termodinámicamente

probable es de corrosión, por formarse especies solubles como el HPO_2^- a partir del óxido PbO .

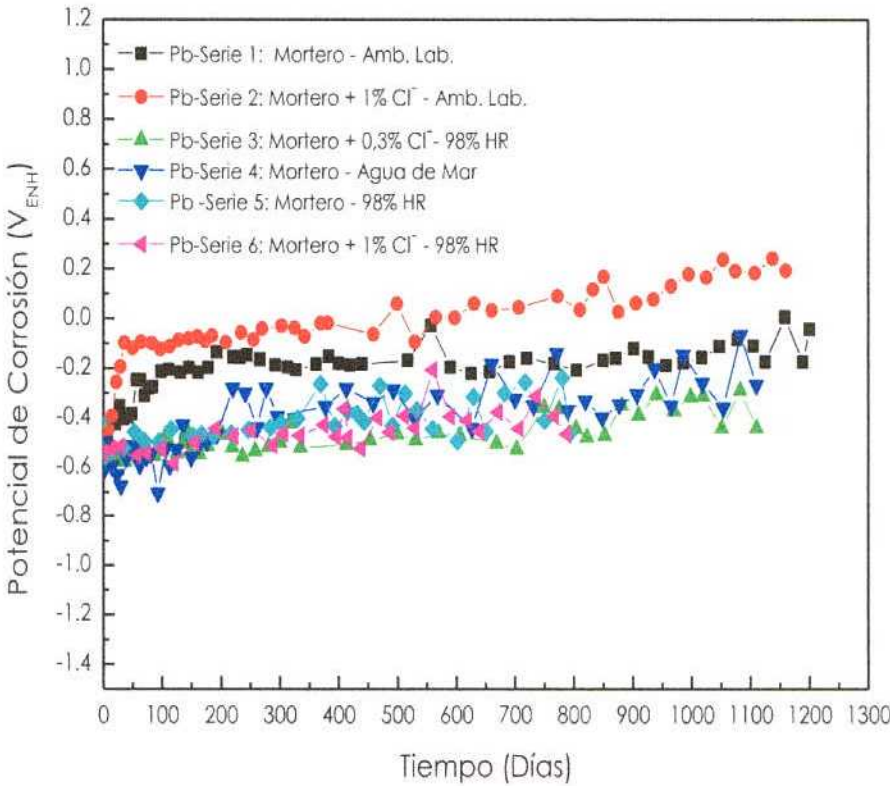


Figura 6.31. Evolución de los potenciales de corrosión correspondientes a las barras de plomo embebidas en mortero y en diferentes las condiciones ensayadas.

En la **Figura 6.32** se muestra la evolución de las R_p , las que se inician en el rango de 8×10^2 a $9 \times 10^3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ y llegando hasta valores de $1 \times 10^6 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$. Al igual que en los potenciales de corrosión, las Series 1 y 2 presentan los valores más altos y más estables, estabilizándose con el tiempo en aproximadamente $8 \times 10^5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $2 \times 10^5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Las demás Series presentan mayor variación en el tiempo, siendo la más inestable la Serie 3. A pesar de que la Serie 5 no tiene cloruros en la mezcla del mortero, muestra las menores R_p evaluadas a lo largo del tiempo, del orden de $4 \times 10^3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$; mientras que las Series 4 y 6 presentaron R_p del orden de $1 \times 10^5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$.

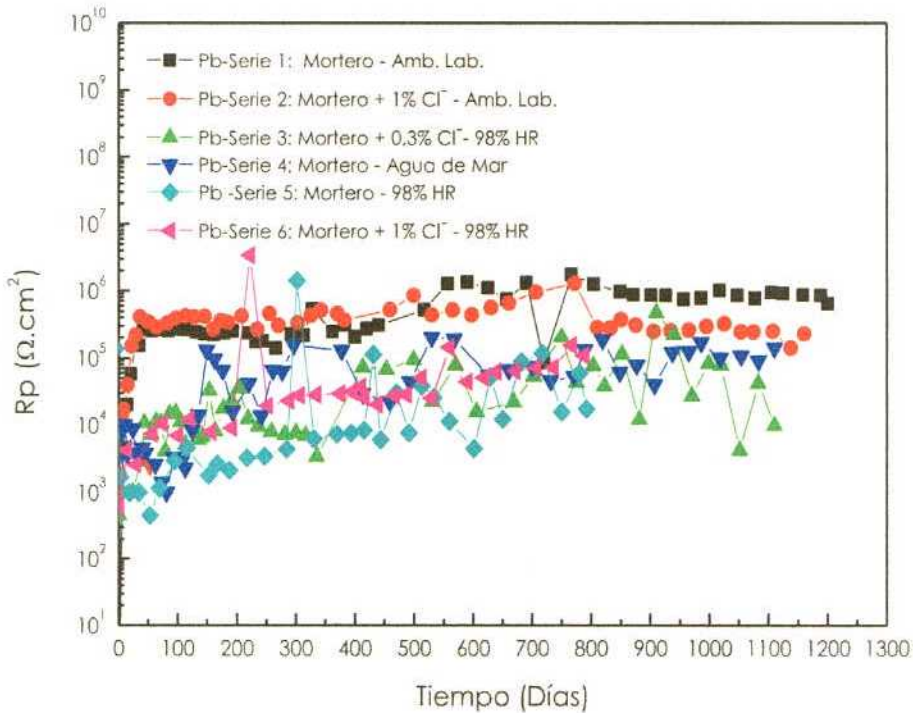
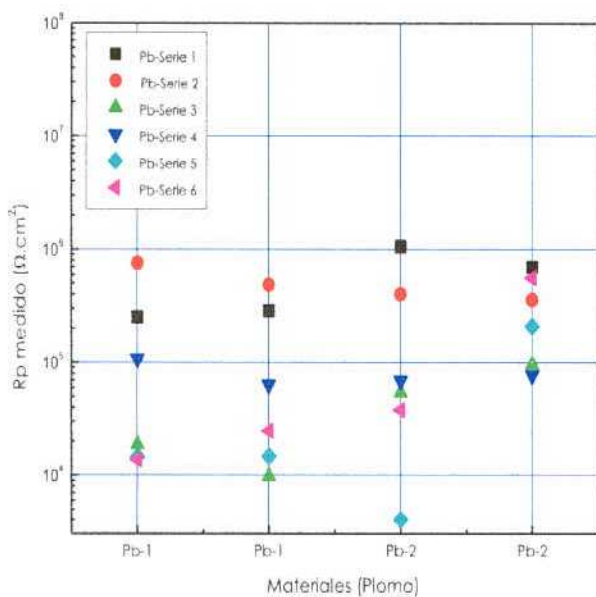


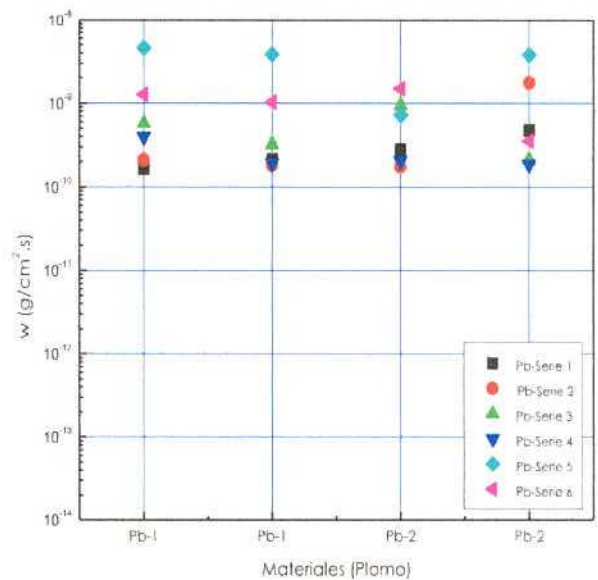
Figura 6.32. Evolución de las resistencias de polarización (R_p) correspondientes a las barras de plomo embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

En la **Figura 6.33 (a) a (f)** se muestran los resultados obtenidos una vez realizados los ensayos destructivos. En la **Figura 6.33 (a)**, se presentan las R_p integradas en el tiempo para todas las barras, donde se observa su variación en un amplio rango, de dos órdenes de magnitud, de 10^4 a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Las Series 2 y 4 son las que muestran menor variación y, como ya fue anticipado en la **Figura 6.32**, con la evolución de las R_p , las Series 1 y 2 son las que tienen las R_p más altas, y en las cuales se espera una menor velocidad de corrosión; en tanto que para las Series 3 y 5 se tienen las R_p más bajas y en consecuencia tendrían las velocidades de corrosión más altas. En la **Figura 6.33 (b)**, se muestran las pérdidas de peso (w), las que muestran menor variación comparadas con las R_p , estando comprendidas entre $1 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$ y $4 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$. Coincidiendo con lo observado en las R_p , las menores pérdidas de peso se obtienen para las Series 1, 2 y 4, del orden de $2 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$, y con un orden de magnitud mayor las w más altas se registran en las Series 5 y 6, cercanos a los $2 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$.

Se ha encontrado muy poca información acerca del comportamiento del plomo en contacto con mortero u hormigón. El trabajo presentado por Nürnberger [19], es uno de los pocos reportes al respecto, en donde se hace referencia a otros trabajos realizados por Bukowiecki (1965)⁵ y W. Hoffmann et al. (1976)⁶. El mismo trabajo de Nürnberger ha sido reportado también por Raupach et al. en el año 2007 [59]. En el mencionado trabajo de Nürnberger, se exponen resultados de valores de pérdida de peso para el plomo en cemento Portland sin y con agregado de 1,6% Cl^- , dando resultados similares en ambos casos, del orden de $5 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$, comparables con los obtenidos en el presente trabajo para las Series 1, 2 y 4, lo cual indicaría que el cloruro no incrementa la velocidad de corrosión del plomo. Además, de acuerdo a lo reportado por Nürnberger, con el descenso del pH a 8,7 la pérdida de peso se reduciría aproximadamente en un orden de magnitud, cercana a los $3 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$.



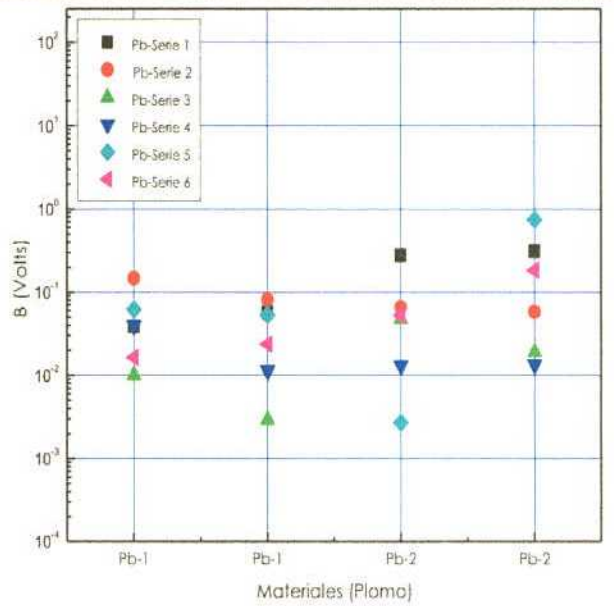
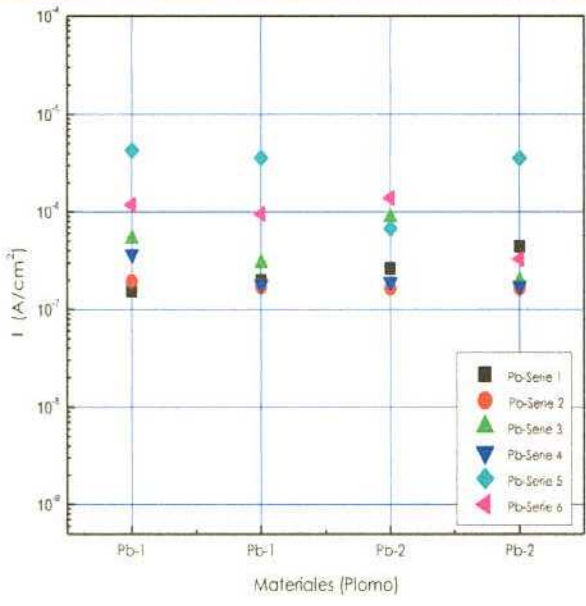
(a) R_p integrada en el tiempo para las barras de plomo.



(b) Pérdida de peso (w) para las barras de plomo.

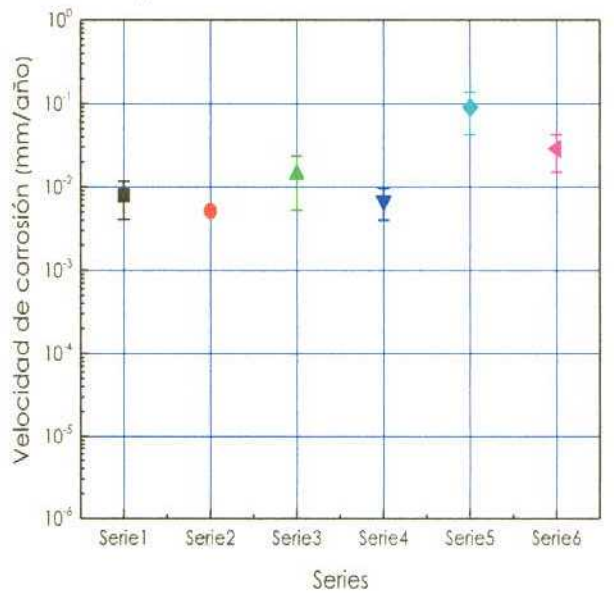
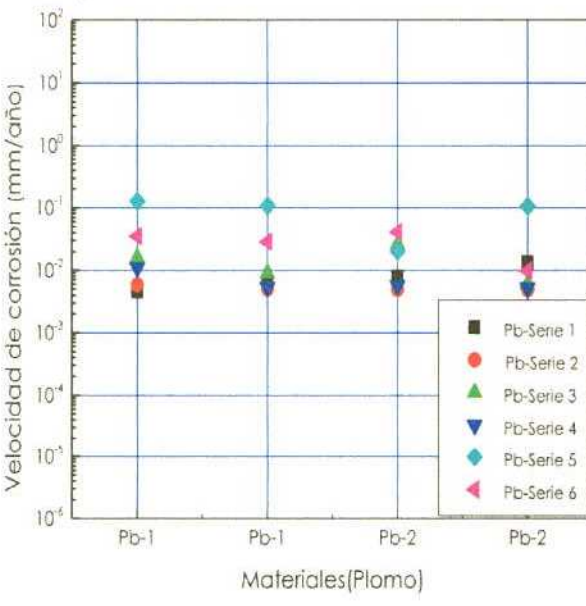
⁵Bukowiecki, Über das Korrosionsverhalten von Eisen- und Nichteisenmetallen gegenüber verschiedenen Zementen und Mörteln. Schweizer Archiv 31, (1965), p. 273 – 293.

⁶ W. Hoffmann and R. Reinert, Korrosionsverhalten von Blei. In: D. Grimme, KA. von Oeteren, M. Pötzschke and W. Schwenk, Korrosion und Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe im Hoch- und Ingenieurbau. Verlag Stahleisen mbH Düsseldorf (1976), p. 235 – 246.



(c) Densidad de corriente (I) para las barras de plomo, calculadas con la w correspondiente.

(d) Constante B para todas las barras de plomo, calculadas con la R_p integrada y la I correspondiente.



(e) Velocidad de corrosión (v) para las barras de plomo, calculadas a partir de w y la densidad del metal.

(f) Velocidad de corrosión promedio del plomo para cada una de las condiciones estudiadas.

Figura 6.33. Gráficos de los parámetros obtenidos cuando se rompieron las probetas y se realizó el ensayo de pérdida de peso en las barras de plomo.

De manera proporcional a lo observado en las w , se presentan también las densidades de corrientes, variando entre $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ y $4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, **Figura 6.33 (c)**, donde las Series 1, 2 y 4 tienen las menores densidades de corriente. En la **Figura 6.33 (d)**, se grafican los valores de B , los que luego se detallan en la **Tabla 6.13**. En general, las B obtenidas están en el rango de

valores posibles (0,005 – 0,095 V), salvo en cuatro situaciones que dieron valores mayores al límite superior, en las Series 1, 5 y 6.

Tabla 6.13. Constantes B, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

	B1 (V) Serie 1	B2 (V) Serie 2	B3 (V) Serie 3	B4 (V) Serie 4	B5 (V) Serie 5	B6 (V) Serie 6
Pb-1	0,039	0,148	0,010	0,040	0,062	0,016
Pb-1	0,057	0,082	0,002	0,012	0,053	0,023
Pb-2	0,279	0,066	0,048	0,013	0,002	0,052
Pb-2	0,311	0,056	0,020	0,013	0,743	0,185

Las velocidades de corrosión de cada barra y la velocidad de corrosión promedio para cada una de las Series se muestran las **Figuras 6.33 (e) y (f)**, respectivamente. Si se realiza una comparación entre las velocidades promedio de las Serie 1 (8×10^{-3} mm/año) y la Serie 2, se observa que, al agregar cloruro en una concentración de 1% m/m (Serie 2), la velocidad disminuye a 5×10^{-3} mm/año. Por otro lado, cuando el ambiente es húmedo y sin cloruro (Serie 5) la velocidad promedio es de 9×10^{-2} mm/año. Si a esta condición se le agrega cloruro en una concentración de 0,3 % (Serie 3), la velocidad disminuye a 2×10^{-2} mm/año. Si la cantidad de cloruro agregada es 1 %, la velocidad de corrosión disminuye respecto a la de la Serie 5, a valores de 3×10^{-2} mm/año. En cambio, cuando el ambiente está saturado de humedad y con elevadas concentraciones de cloruro como en el ambiente marino (Serie 4), la velocidad es más baja aún respecto a las Series 5, 3 y 6, con valores de 6×10^{-3} mm/año.

Por lo observado, se concluye que el ión cloruro tiende a reducir la velocidad de corrosión del plomo en las condiciones ensayadas. Este comportamiento coincide con lo observado en el monitoreo de la evolución del potencial de corrosión y de las Rp (**Figuras 6.31 y 6.32**), donde la Serie 1 mostró mayor susceptibilidad a la corrosión respecto a la Serie 2; como así también la Serie 5 presentó las Rp más bajas. De estas observaciones, se deduce que la humedad tendría un efecto negativo mientras que el ión cloruro tendría un efecto positivo sobre el comportamiento del plomo frente a la corrosión, cuando se encuentra en contacto con mortero u hormigón. Por otro lado, como se mencionó en los ensayos de curvas de polarización, el

agregado del ión cloruro no produce un efecto importante sobre el comportamiento frente a la corrosión, probablemente porque se forman sales con dicho ión, las que tienen menor solubilidad y de esta manera contribuyen a reducir la velocidad de corrosión del metal [5], [19],[25].

En las **Figuras 6.34 (a)-(i)**, se muestran las micrografías más representativas tomadas con el MEB. Micrografías de una barra de la Serie 1 se observan en la **Figura 6.34 (a) y (b)**, sin decapar y decapada, respectivamente. Se aprecia la formación de una película de productos de corrosión y el aspecto de la superficie luego del decapado, donde se evidencia la corrosión generalizada sufrida por el plomo en la Serie 1. Similar aspecto se puede observar en la Serie 2, **Figuras 6.34 (d) y (e)**. En las demás Series la corrosión va aumentando, evidenciándose así el efecto de la humedad, hecho que fue notado en las mediciones de los parámetros electroquímicos. En la Serie 3 se puede apreciar que la corrosión generalizada aumenta con el transcurrir del tiempo, **Figuras 6.34 (f) y (g)**. En la Serie 4, la superficie queda atacada también por corrosión generalizada y con formación de picado; se puede apreciar dentro de la picadura una formación completamente granular, **Figuras 6.32 (h) e (i)**.



(a) Barra sin decapar después de 1200 días, Serie 1.



(b) Barra decapada después de 1200 días, Serie 1.



(c) Barra decapada después de 772 días, Serie 2.

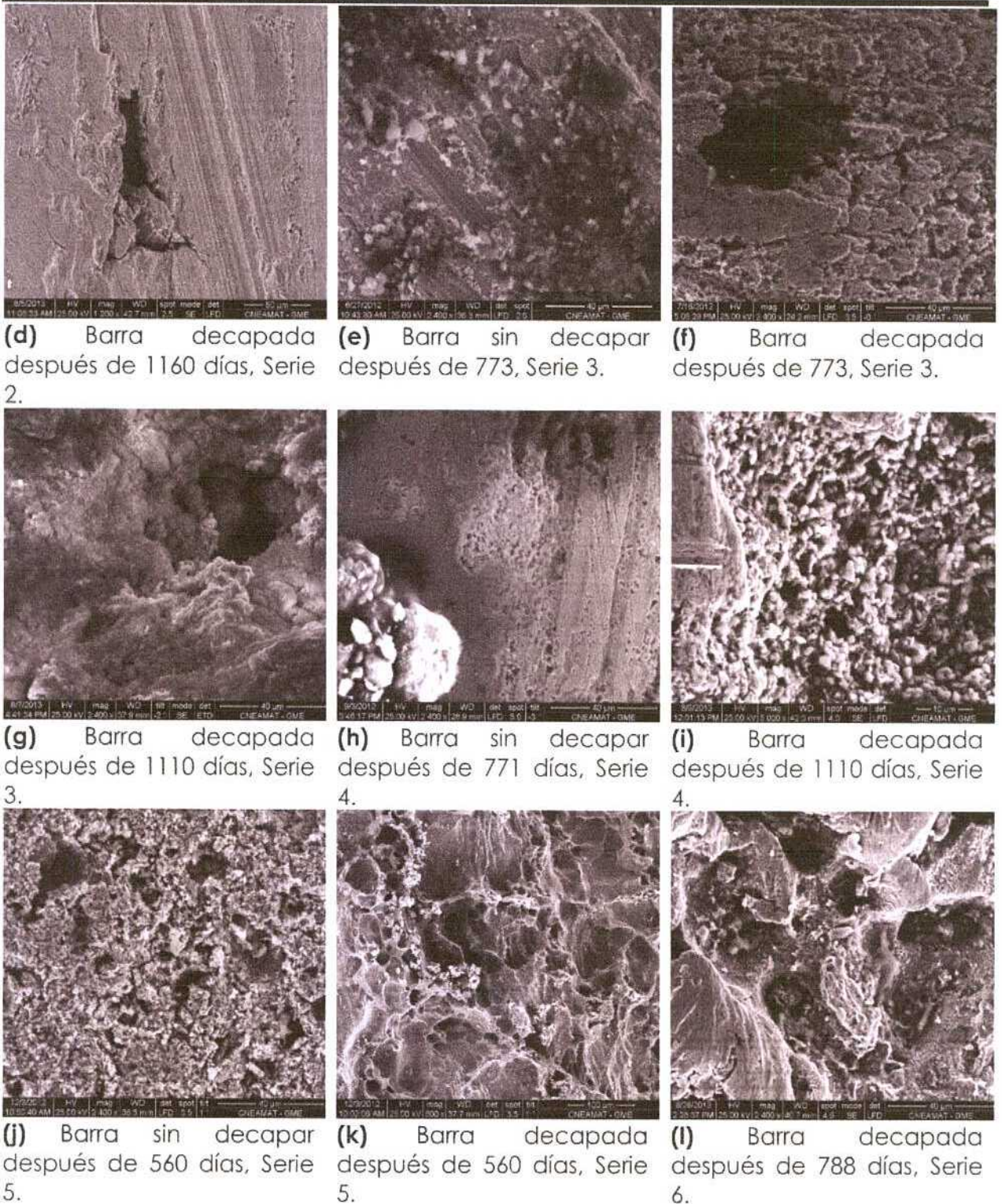


Figura 6.34. Imágenes más representativas de la morfología de corrosión en las barras de plomo en las diferentes condiciones ensayadas.

En las Series 5 y 6, los ataques por corrosión han sido más severos y con mayor cantidad de productos de corrosión formados. La superficie remanente adopta una morfología totalmente irregular, con la formación de cráteres en toda su extensión, **Figuras 6.34 (j), (k) y (l)**. Se aprecia que la barra de la Serie 5

a 560 días de exposición, **Figura 6.34 (k)**, presenta mayor ataque que la barra de la Serie 6 a los 788 días, **Figura 6.34 (l)**.

Por otro lado, en la **Figura 6.35** se puede apreciar la reducción de diámetro en la barra de plomo, de la Serie 5 a los 560 de exposición. Esta disminución fue de 0,31 mm. En la **Figura 6.36** se aprecia la formación de los productos de corrosión de color amarillo a naranja en la barra de plomo en la Serie 5, siendo este color típico del óxido de plomo *litargirio* (PbO), el que fue identificado posteriormente en los análisis por difracción de rayos X. Este color amarillo - naranja de los productos de corrosión fue observado principalmente en las Series 5 y 6, mientras que en las demás Series (1-4), los productos de corrosión presentaron una coloración gris oscura. Sin embargo, los análisis de difracción de rayos X realizados en las Series 1, 2 y 3 también identifican como principal componente al *litargirio* y además a una fase de diferente estructura cristalográfica pero de igual composición, identificada como **PbO**.

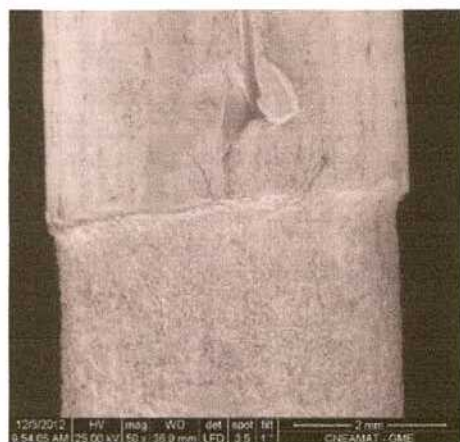


Figura 6.35 Barra de plomo decapada después de 560 días, Serie 5.



Figura 6.36. Imagen del blanco, de las barras de plomo decapada y sin decapar (de arriba hacia abajo) de la Serie 5, a los 792 días de exposición.

6.2.5 Cobre

En general, los potenciales de corrosión del cobre estuvieron inicialmente en el rango de $-0,08$ a $0,06 V_{ENH}$, y mostraron un aumento gradual a lo largo del tiempo, como se observa en la **Figura 6.37** (promedios para cada una de las condiciones). Así como en la mayoría de los casos, los potenciales más anódicos se monitorearon en las Series 1 y 2, que están expuestas al ambiente del laboratorio con una baja humedad ambiental, siendo los potenciales levemente superiores para las barras de la Serie 1, que no contenía cloruro respecto a las probetas de la Serie 2 que sí contenían el ión. En la Serie 1, los potenciales alcanzaron $0,45 V_{ENH}$, mientras que en la Serie 2 se llega hasta $0,2 V_{ENH}$. El hecho de que se registraron menores potenciales de corrosión en la Serie 2 puede deberse a la presencia del ión cloruro, que reduce el potencial de corrosión ya sea por el desarrollo de algún proceso de corrosión o por el hecho del efecto higroscópico de la sal de cloruro agregada en la mezcla cementicia, que aumenta la humedad retenida disminuyendo el potencial.

Como puede observarse en la **Figura 6.37**, al aumentar la humedad relativa del ambiente como en las Series 3, 4, 5 y 6, los potenciales de corrosión descienden, volviéndose más catódicos. Si bien, los potenciales de corrosión fueron aumentando con el tiempo, dicho incremento fue menor a lo observado en las Series 1 y 2, y los valores alcanzados en las Series de probetas 3 a 6 fueron similares entre ellos, oscilando entre $-0,05$ y $0,1 V_{ENH}$.

Si se tienen en cuenta los potenciales de corrosión iniciales y los medidos a lo largo del tiempo, y además se considera el comportamiento del cobre en las curvas de polarización en SPS (**Figura 6.6**), el cobre en el mortero estaría en una zona activa, por las corrientes que fueron registradas a esos potenciales. Asimismo, según el diagrama de Pourbaix [5] en las condiciones de potencial y pH correspondientes, el cobre se encuentra en una zona en la cual es

termodinámicamente factible que se produzca corrosión, por la mayor estabilidad de la especie soluble CuO_2^{2-} .

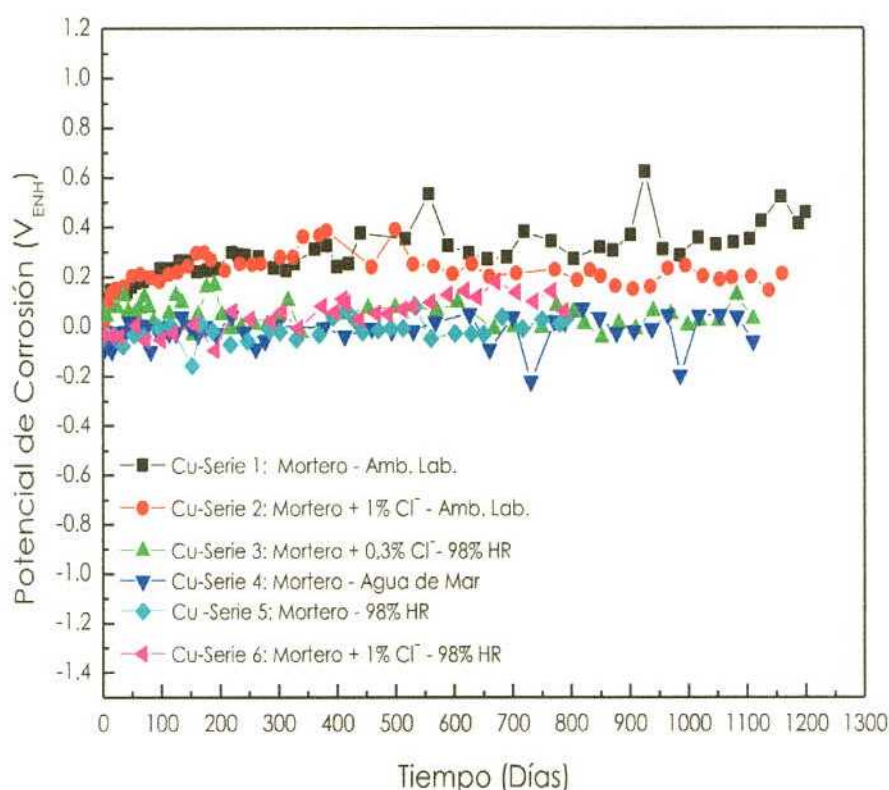


Figura 6.37. Evolución de los potenciales de corrosión correspondientes a las barras de cobre embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

En la **Figura 6.38**, se muestra la evolución de la resistencia de polarización, es decir las R_p promedios para las barras en cada una de las Series de probetas, las que se iniciaron en el rango entre 1×10^3 a $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo el valor más alto para la Serie 1. En líneas generales, en cuanto a la variación de las R_p , no se aprecia una tendencia marcada, manteniéndose similares en el tiempo y en el orden de 4×10^4 a $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; salvo en la Serie 4 donde a partir de los 650 días se observa un descenso en las R_p medidas. También se ha observado que las R_p en las Series 1, 2 y 3 se inician en valores más altos y que tienden a descender ligeramente en el tiempo, mientras que las Series 4, 5 y 6 presentan el efecto contrario, es decir se inician en valores más bajos, y con el paso del tiempo presentan un ligero aumento.

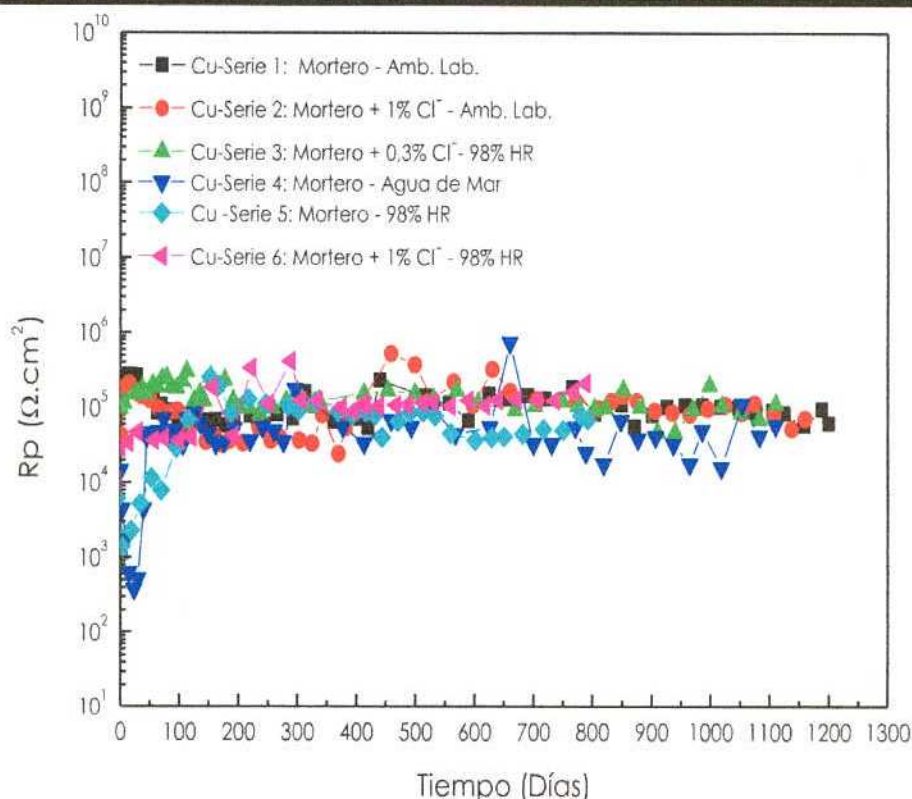
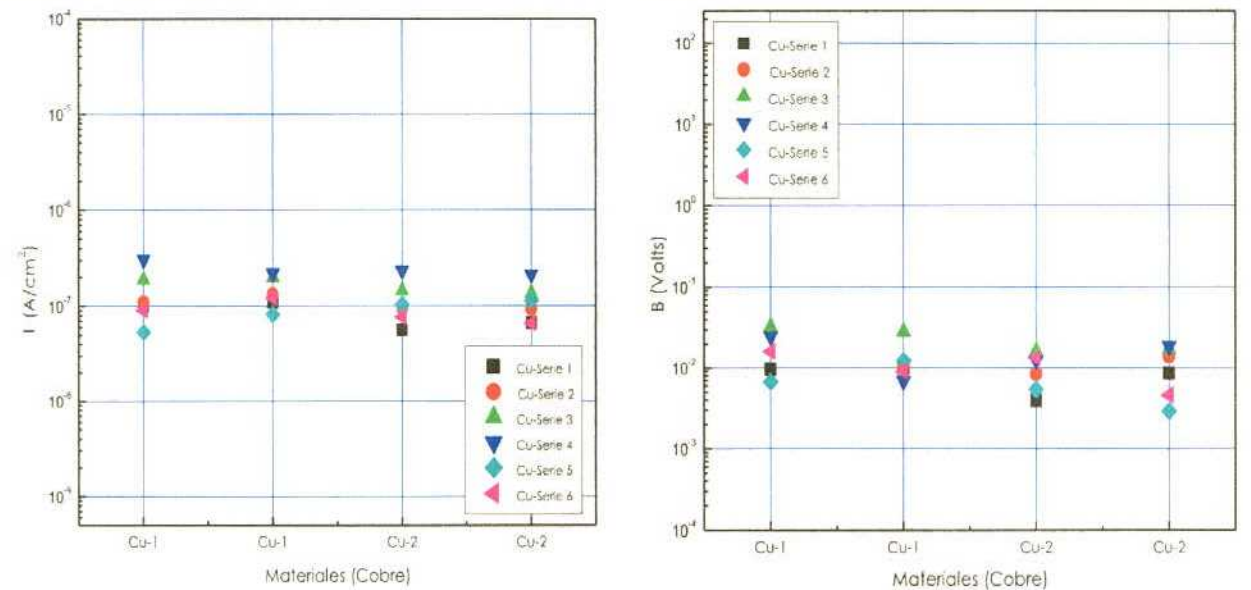
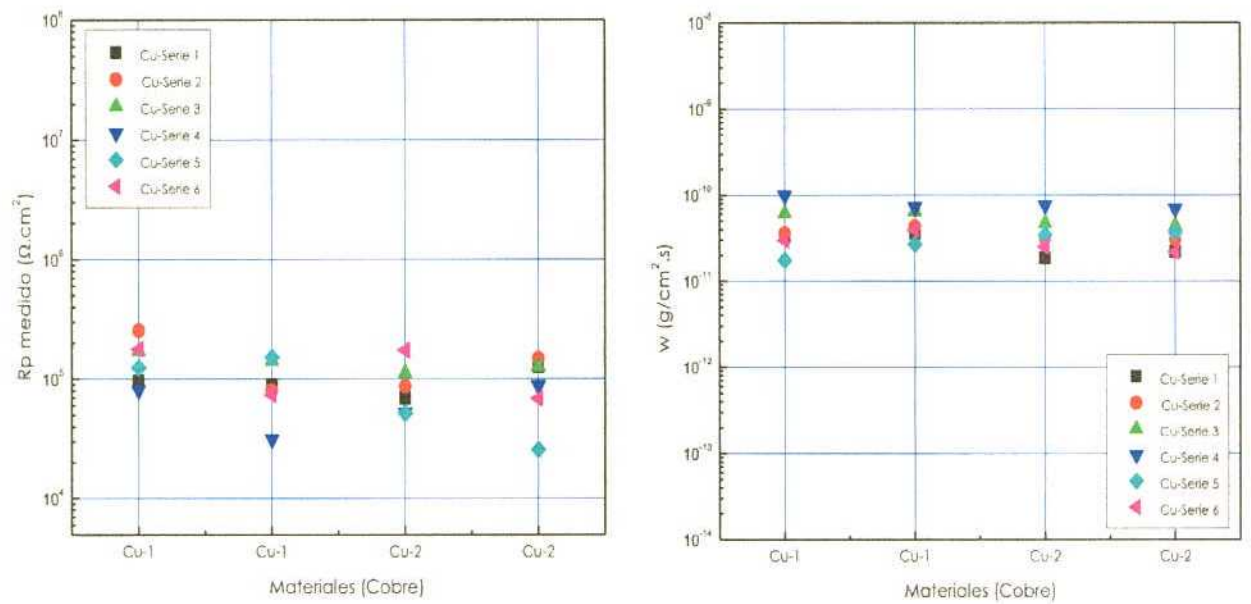
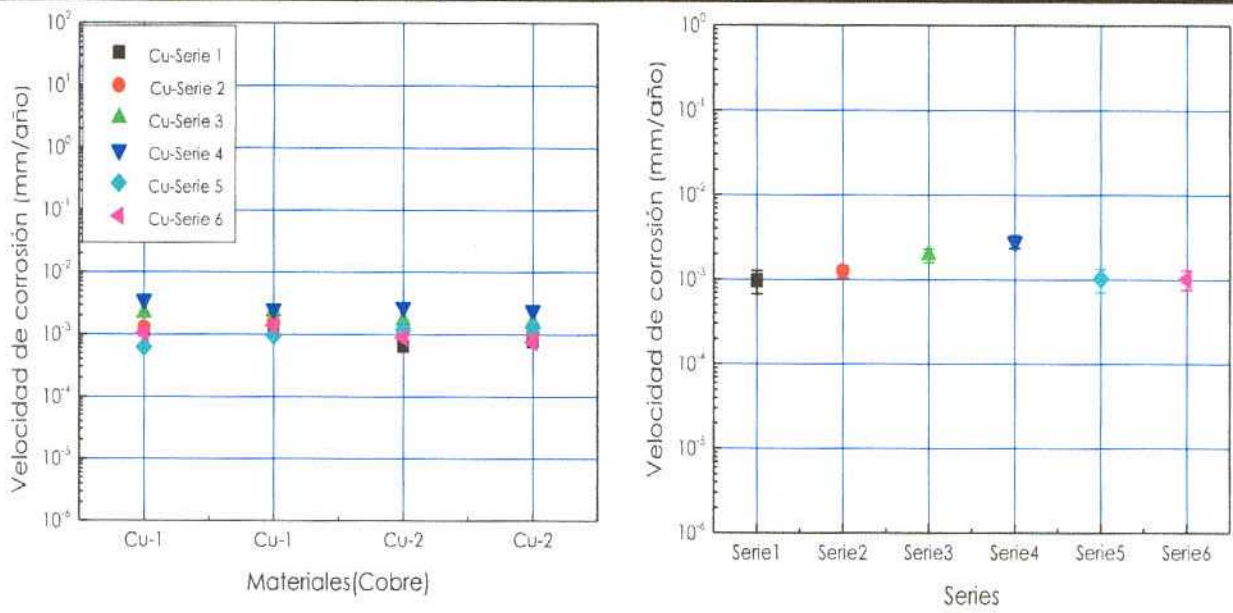


Figura 6.38. Evolución de las resistencias de polarización (R_p) correspondientes a las barras de cobre embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

Como en los otros materiales, aquí también se muestran los parámetros obtenidos al realizar los ensayos destructivos en las probetas, **Figuras 6.39 (a)-(f)**. La resistencia de polarización integrada en el tiempo para todas las barras y en todas las condiciones se puede observar en la **Figura 6.39 (a)**; donde prácticamente en todas las barras, las R_p oscilan en el orden de $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Sin embargo, las R_p de las barras de la Serie 4 (probetas sumergidas en agua de mar) presentan los valores más bajos, lo que indicaría la situación con mayor susceptibilidad a la corrosión. Esta situación está de acuerdo con lo observado en los potenciales de corrosión, donde los potenciales para las barras de cobre en la Serie 4 se presentaron entre los más catódicos. Además, de acuerdo a lo esperado en función de la R_p y de los potenciales de corrosión, la pérdida de peso obtenida fue mayor para las barras en la condición correspondiente a la Serie 4 (sumergidas en agua de mar), como puede apreciarse en la **Figura 6.39 (b)**, con las w del orden de 7×10^{-11} a $1 \times 10^{-10} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$; en tanto que, en las demás Series, la pérdida de peso fue menor, del orden de 2×10^{-11} a $4 \times 10^{-11} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$.

Las densidades de corriente y las velocidades de corrosión correspondientes están graficadas en las **Figura 6.39 (c) y (e)**. Las densidades de corriente para la Serie 4 fueron del orden de 2×10^{-7} A/cm², y ligeramente menor para las demás Series de probetas, del orden de 7×10^{-8} a 1×10^{-7} A/cm², **Figura 6.39 (c)**.





(e) Velocidad de corrosión (v) para las barras de cobre, calculadas a partir de w y la densidad del metal. (f) Velocidad de corrosión promedio del cobre para cada una de las condiciones estudiadas.

Figura 6.39. Gráficos de los parámetros obtenidos cuando se rompieron las probetas y se realizó el ensayo de pérdida de peso en las barras de cobre.

Las velocidades de corrosión para cada una de las barras se grafican en la **Figura 6.39 (e)**, en donde se aprecia que en todos los casos las barras expuestas a un ambiente marino, es decir probetas sumergidas en agua de mar (Serie 4), han presentado las mayores velocidades de corrosión. Sin embargo, la diferencia en las velocidades con las demás Series es mínima. En la **Figura 6.39 (f)** se presentan las velocidades promedio en cada una de las Series, donde se obtiene que para la Serie 4 la velocidad es del orden de 3×10^{-3} mm/año, seguida de la Serie 3 con 1×10^{-3} mm/año. Las menores velocidades de corrosión fueron registradas en las Series 1 y 6, con velocidades del orden del 9×10^{-4} mm/año. En la **Figura 6.39 (d)**, se presentan las **B** para todas las barras, donde se observa que las **B** oscilan en valores cercanos a 0,01 V. Estos valores se detallan en la **Tabla 6.14**. En dicha tabla se visualiza que las **B** están todas dentro del rango de valores posibles (0,005 – 0,095 V) [42], [43], indicando también una concordancia entre las mediciones de los parámetros electroquímicos a lo largo del tiempo y los ensayos gravimétricos.

Tabla 6.14. Constantes B, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

	B1 (V) Serie 1	B2 (V) Serie 2	B3 (V) Serie 3	B4 (V) Serie 4	B5 (V) Serie 5	B6 (V) Serie 6
Cu-1	0,009	0,028	0,033	0,024	0,006	0,016
Cu-1	0,009	0,010	0,028	0,006	0,012	0,009
Cu-2	0,004	0,008	0,016	0,012	0,005	0,013
Cu-2	0,008	0,014	0,017	0,018	0,003	0,004

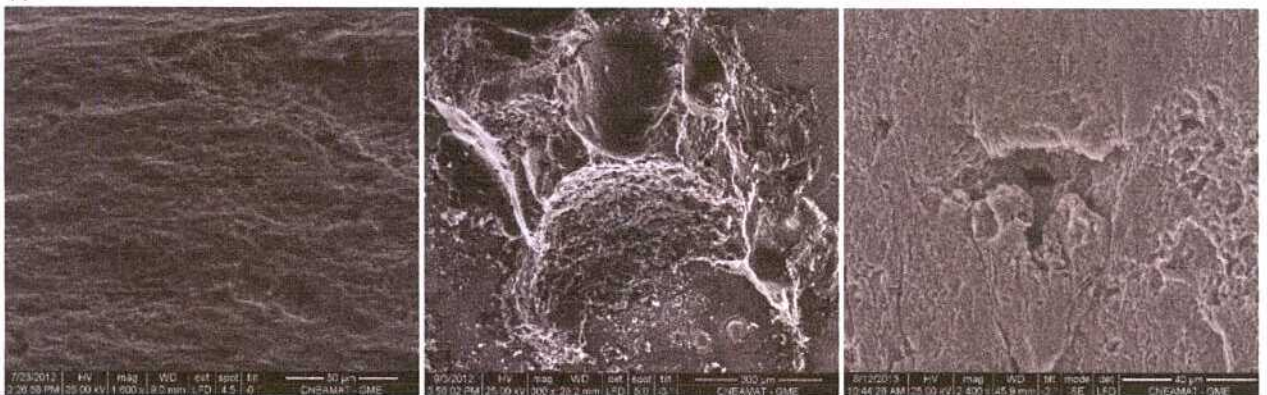
Como en el caso del plomo, prácticamente no se encuentra información disponible acerca del comportamiento del cobre para largos periodos de tiempo en contacto con materiales cementíceos, como morteros u hormigones. En su mayoría, los trabajos que se encuentran sobre el cobre son en contacto con diferentes tipos de suelos, pero que tienen un pH (~7) menor al que se tiene en el mortero [60], [61]; o de corrosión atmosférica [62]. Se recuerda una vez más el trabajo presentado por Nürnberger [19],[59], en donde se muestran datos de ensayos gravimétricos obtenidos para el cobre en contacto con mortero, dando resultados de $3,5 \times 10^{-11}$ g/cm².s; valor que se duplica cuando se adiciona cloruro de calcio (1,6 %Cl⁻). Por otro lado, se han reportado velocidades de corrosión del orden de 2×10^{-3} mm/año del cobre en suelos con pH 8 [61], que puede compararse a la situación cuando el mortero se ha carbonatado y se produce un descenso de pH del medio. Los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis son concordantes con los publicados en la bibliografía [61], **Figura 6.39 (b)**.

En un reporte sobre problemas de corrosión en tuberías de cobre enterradas en suelos [60], se destaca la nobleza del metal, por su elevada resistencia a la corrosión. Sin embargo, se menciona que una de las causas más probables de corrosión, entre otros factores, son las elevadas concentraciones de cloruro, pero que es necesaria una elevada humedad para mantener las reacciones electroquímicas. Como puede observarse en las **Figuras 6.39 (b), (c) y (f)**, en la condición de la Serie 4 se obtienen las velocidades de corrosión más altas, en donde las probetas están sumergidas en agua de mar.

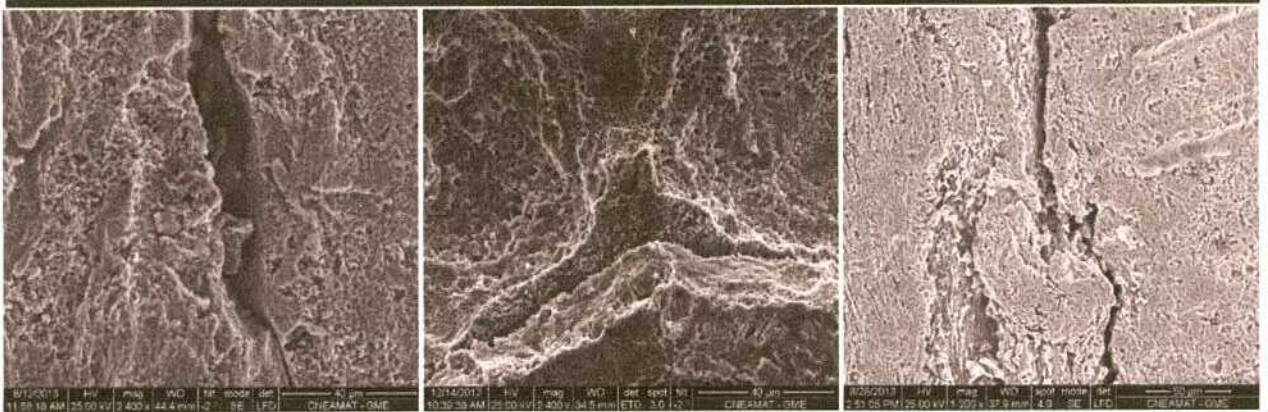
En la **Figura 6.40 (a)-(i)** se muestran las imágenes más representativas de cómo han quedado las superficies de las barras de cobre luego de estar embebidas en las probetas de mortero. Las fisuras que pueden distinguirse claramente en las **Figuras 6.40 (a), (g) e (i)**, son propias de la textura del cobre y las mismas se acentúan por el efecto del decapado, ya que también pudieron apreciarse en la superficie de la barra tomada como blanco (imagen mostrada en el capítulo V, sección 5.2.5.3). En las barras de la Serie 1, **Figura 6.40 (a)**, se observa que el deterioro de la superficie ha sido mínimo. Similar comportamiento también fue observado en las Series 5 y 6. En las superficies de las barras de la Serie 2 (con 1% Cl⁻ en el mortero); de las de la Serie 4 (sumergidas en agua de mar) y en las de la Serie 6 (98% HR + 1% Cl⁻), se aprecia corrosión localizada por la formación de picaduras (por presencia de cloruro) y esto ya fue observado en los primeros ensayos destructivos (560 días), **Figura 6.40 (b), (e) y (h)**.



(a) Barra decapada, después de 1200 días, Serie 1. (b) Barra decapada, después de 772 días, Serie 2. (c) Barra sin decapar, después de 773 días, Serie 3.



(d) Barra decapada, después de 773 días, Serie 3. (e) Barra sin decapar, después de 771 días, Serie 4. (f) Barra decapada, después de 1110 días, Serie 4.



(g) Barra decapada después de 792 días, Serie 5. (h) Barra decapada después de 560 días, Serie 6. (i) Barra decapada después de 788 días, Serie 6.

Figura 6.40. Imágenes más representativas de la morfología de corrosión en las barras de cobre, en las diferentes condiciones ensayadas.

Coincidiendo con el hecho de lo expuesto más arriba, de que la mayor velocidad de corrosión se ha registrado en las condiciones de exposición de la Serie 4 (probetas sumergidas en agua de mar), se puede observar aquí, que las picaduras más severas también se han detectado en la barra de la Serie 4, ya en el primer ensayo destructivo realizado a los 771 días de estar expuesta bajo las condiciones mencionadas, **Figura 6.40 (e)**. La Serie 3 (0,3% Cl^- +98% HR) también ha mostrado una corrosión generalizada relativamente mayor en comparación con las demás situaciones, **Figura 6.40 (c) y (d)**.

Cabe destacar que sobre las superficies de todas las barras se formó una película de productos de corrosión de color verde oscuro a grisáceo, como pudo observarse en las fotografías presentadas en el capítulo 5. En la **Figura 6.40 (c)** puede observarse la imagen tomada por microscopía electrónica de la película formada sobre la superficie del cobre en la Serie 3, la que presenta un aspecto continuo; y de manera macroscópica se puede visualizar en la **Figura 6.41**. En todos los casos la película desarrollada fue muy delgada, hasta en algunos casos parecía simplemente un cambio de coloración, por lo que la separación de los productos formados sobre la barra fue difícil.

A fin de obtener información sobre la composición de esta película, fue posible separar una mínima cantidad de productos de corrosión crecidos sobre

la barra de la Serie 3, a los 773 días. Estos productos, agrupados en forma de finos polvos, fueron analizados por difracción de rayos X, dando como resultado presencia de: *tenorita* (CuO), *ericalcita* ($\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$) y *cuprita* (Cu_2O).



Figura 6.41. Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de cobre de la Serie 3, decapada y sin decapar, a los 1110 días de exposición.

En varios trabajos [29], [30], [63], [64], se han estudiado las reacciones y los compuestos que conforman la película que produce el cobre. Los principales compuestos encontrados son el Cu_2O y el CuO , lo que fue observado también en el análisis de difracción de rayos X realizado en los productos de corrosión separados de la barra de la Serie 3 (0,3% Cl^- + 98% HR). Por otro lado, cuando está presente el cloruro, y según la recopilación presentada por Kear et al. [28], el compuesto que se forma inicialmente es el CuCl y luego mayoritariamente la *atacamita* ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Sin embargo aquí no se ha identificado la *atacamita*; mientras que sí se ha encontrado como posible compuesto a la *ericalcita* ($\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$). Además, se puede observar el efecto del cloruro sobre el cobre, debida a la aparición de corrosión localizada (picaduras) [65], en las barras de las Series 2, 3, 4 y 6, como se observa en la **Figura 6.40**. Se debe tener en cuenta que, en los trabajos encontrados en bibliografía hacen referencia al ambiente marino, pero en el presente caso, el ambiente es de mayor alcalinidad (presencia de mortero) y, además, el ingreso del oxígeno se ve dificultado por el mortero y su red de poros que está saturada de agua. Por lo tanto, es de esperar que los compuestos formados sean diferentes a los encontrados en otras situaciones y presentados normalmente en la bibliografía.

6.2.6 Acero Inoxidable AISI 304

El monitoreo de los parámetros electroquímicos, tanto del potencial de corrosión como la resistencia de polarización, ha sido muy estable en el tiempo. Desde el inicio se pudo notar la nobleza de esta aleación respecto a los demás materiales ensayados. En la **Figura 6.42** se exponen los potenciales de corrosión promedios de las barras de acero inoxidable en las seis Series ensayadas, los que se inician en el rango de $-0,200$ a $0,05 V_{ENH}$. Las Series 1 y 2, que están al ambiente de laboratorio, presentan una evolución de potenciales muy similar: en ambos casos los potenciales aumentan gradualmente llegando hasta cerca de $0,4 V_{ENH}$. En las demás Series los potenciales son menores, debido a la mayor humedad de los sistemas de las Series 3 a 6. Los menores potenciales, alrededor de $-0,2 V_{ENH}$ se obtuvieron en la Serie 3 ($0,3\% Cl^- + 98\% HR$), seguido de la Serie 4 con potenciales de corrosión levemente mayores, cercanos a $-0,005 V_{ENH}$. Las Series 4, 5 y 6, han presentado una evolución del potencial de corrosión muy similar. En todos los casos los potenciales aumentaron o, como en el caso de la Serie 3, se mantuvieron en el orden de los valores iniciales. Si se toman en cuenta los potenciales de corrosión iniciales para el acero inoxidable embebidas en mortero y se observa la curva de polarización trazada en SPS, se puede notar que los potenciales son ligeramente más anódicos que los potenciales de corrosión en las curvas en SPS y en SPS + cloruro. Por lo cual, se concluye que el acero inoxidable se encuentra en la zona de pasividad.

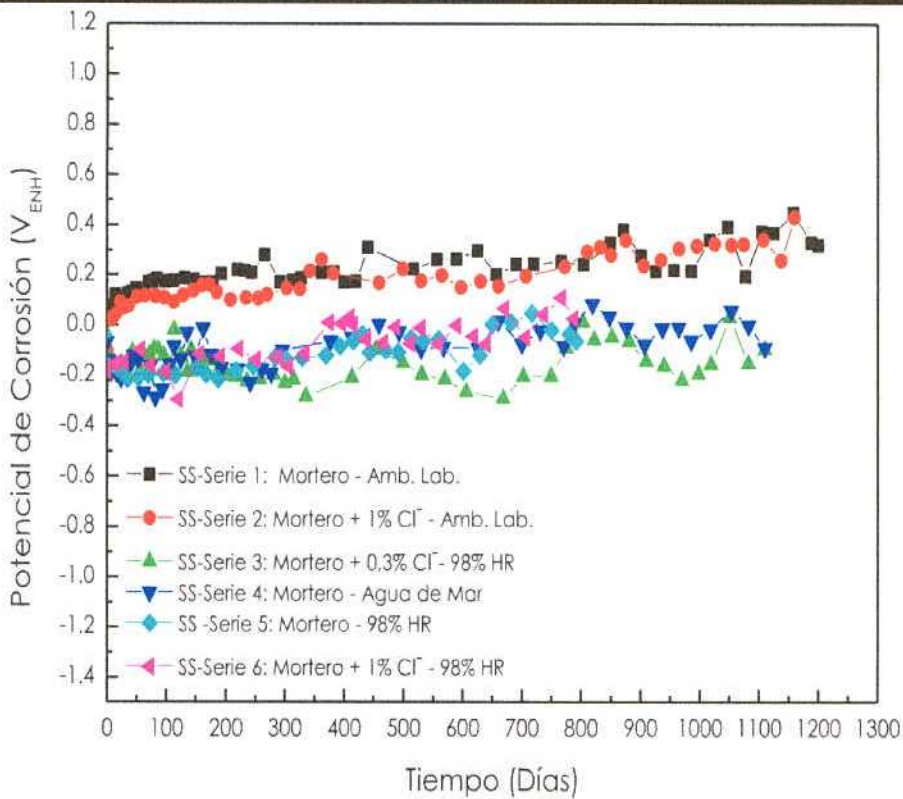


Figura 6.42. Evolución de los potenciales de corrosión correspondientes a las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

En la **Figura 6.43** se muestra la variación en el tiempo de la resistencia de polarización promediada para todas las barras en cada una de las Series de probetas. Las R_p iniciales estuvieron dentro del rango de 5×10^5 a $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, los que, a diferencia de los otros materiales, fueron muy similares para todas las Series y también con una tendencia mínima a disminuir con el tiempo, pero siempre dentro del mismo orden de magnitud en el que se iniciaron. En los potenciales de corrosión se ha notado el efecto que causa el aumento de la humedad del medio, produciendo un descenso hacia valores más catódicos; mientras que en la evolución de los R_p , no se puede distinguir efecto alguno, tanto de la humedad ambiente o del ión cloruro. Se ha encontrado en la bibliografía trabajos sobre mediciones de R_p por el método de resistencia de polarización lineal en aceros inoxidable en soluciones que simulan condiciones del hormigón ($\text{pH} = 12,5$) y contaminadas con cloruro ($15 \text{ g Cl}^-/\text{L}$), en donde los R_p fueron del orden de $2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [66], similares a los obtenidos aquí y que se muestran en la **Figura 6.43**.

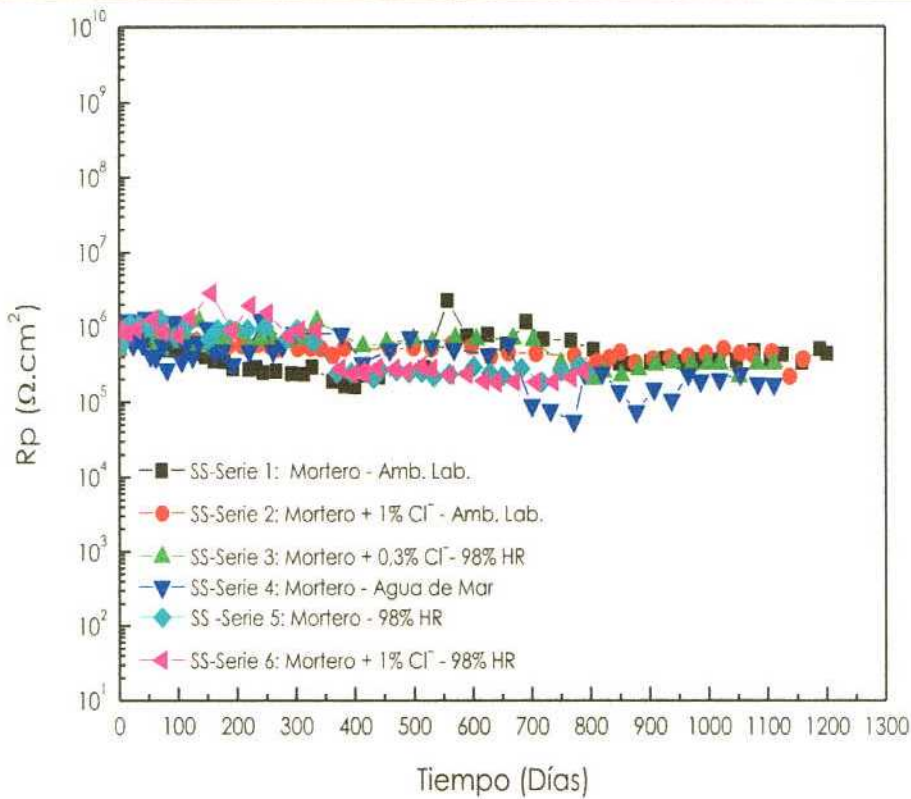
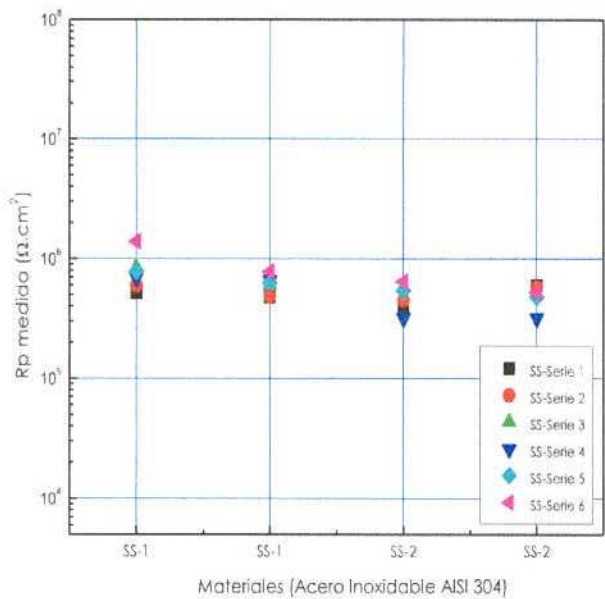
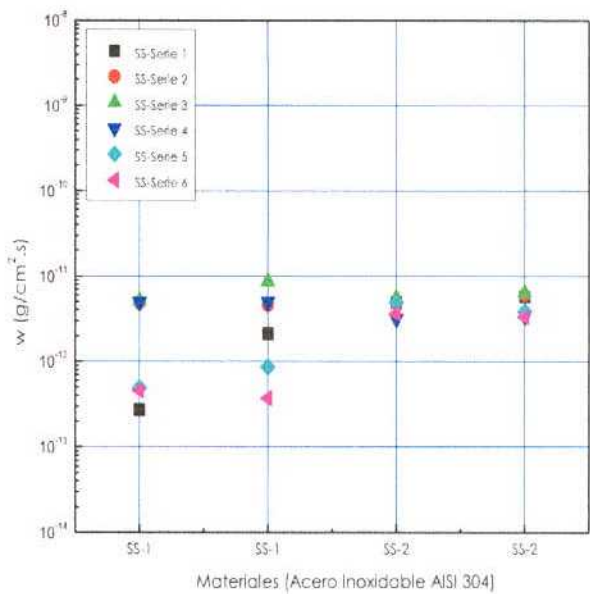


Figura 6.43. Evolución de las resistencias de polarización (R_p) correspondientes a las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en mortero y en las diferentes condiciones ensayadas.

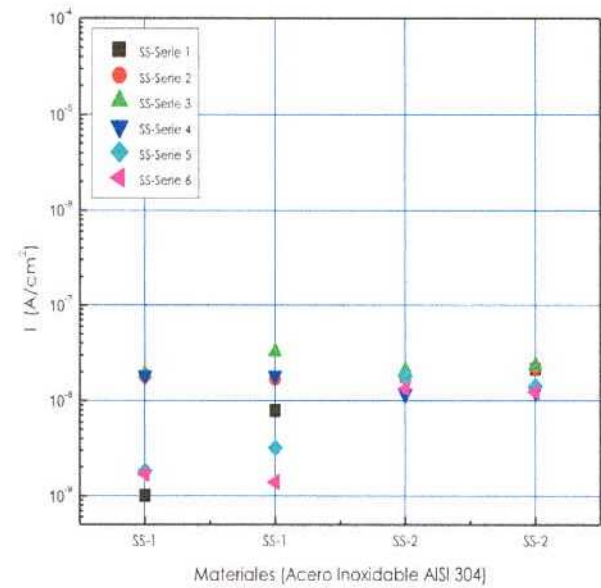
En la **Figura 6.44 (a)-(f)** se muestran los parámetros obtenidos una vez realizados los ensayos destructivos. La poca variación en los valores de la resistencia de polarización puede evidenciarse en la **Figura 6.44 (a)**, donde las R_p integradas en el tiempo para todas las barras, se agrupan en valores cercanos a $6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En la pérdida de peso (w), **Figura 6.44 (b)**, se registraron valores más dispersos para los primeros ensayos (SS-1) debido a que la variación de peso estaba en el límite de detección de la balanza analítica empleada, siendo los valores registrados de $2,7 \times 10^{-13}$ a $9 \times 10^{-12} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$; mientras que en el segundo ensayo (SS-2), habiendo pasado mayor tiempo de exposición al medio corrosivo, las w fueron repetitivas y del orden de $5 \times 10^{-12} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}$.



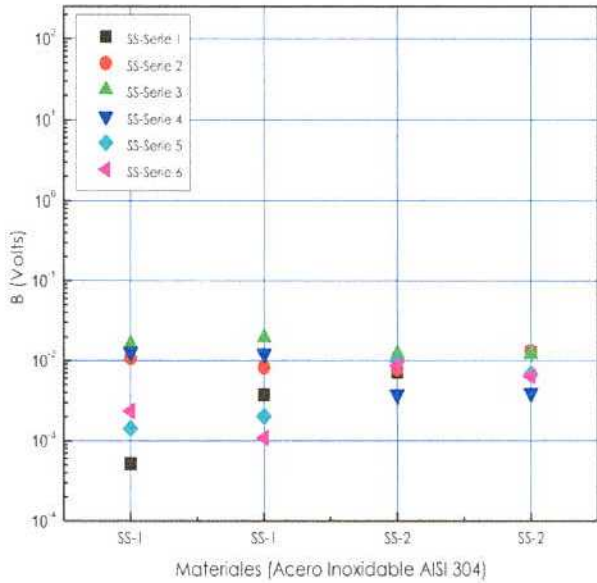
(a) R_p integrada en el tiempo para las barras de acero inoxidable AISI 304.



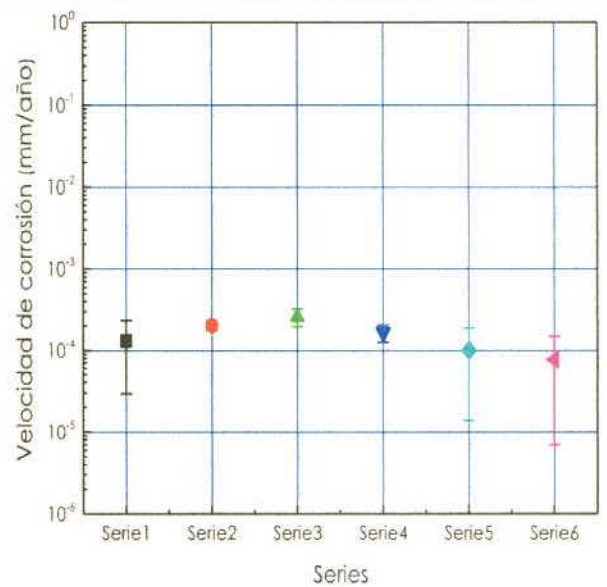
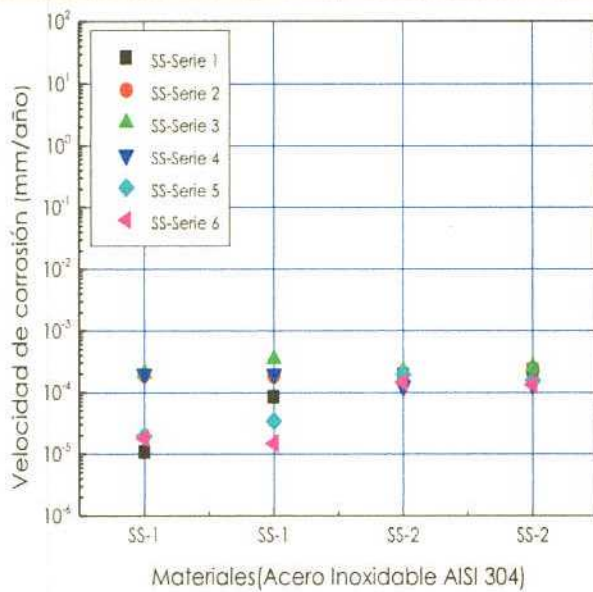
(b) Pérdida de peso (w) para las barras de acero inoxidable AISI 304.



(c) Densidad de corriente (I) para las barras de acero inoxidable AISI 304, calculadas con la w correspondiente.



(d) Constante B para todas las barras de acero inoxidable AISI 304, calculadas con la R_p integrada y la I correspondiente.



(e) Velocidad de corrosión (v) para las barras de acero inoxidable AISI 304, calculadas a partir de w y la densidad del metal.

(f) Velocidad de corrosión promedio del acero inoxidable AISI 304 para cada una de las condiciones estudiadas.

Figura 6.44. Gráficos de los parámetros obtenidos cuando se rompieron las probetas y se realizó el ensayo de pérdida de peso en las barras de acero inoxidable AISI 304.

Las densidades de corriente, mostradas en la **Figura 6.44 (c)** obtenidas a partir de w , son del orden $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ y similares para todas las condiciones, las que corresponden a corrientes bajas y del orden de corrientes pasivas. García Alonso et al. [67], [68] publicaron investigaciones sobre el comportamiento frente a la corrosión de aceros inoxidables, entre estos el acero inoxidable 304, embebidos en hormigón como también en mortero para largo períodos de exposición (~800 días), con contenidos de cloruro de 0 a 5% por masa de cemento. En estas investigaciones se han reportado que los resultados de las corrientes de corrosión, calculadas a partir de R_p y obtenidos por resistencia de polarización lineal, se mantienen también para la mayoría de los casos en el orden de $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, similares a las presentadas en la **Figura 6.44 (c)**, independientemente de la concentración de cloruros o humedad del ambiente (40%-95% HR) y del medio (hormigón o mortero, ambos con relación agua/cemento = 0,5). Además, se observa que los potenciales de corrosión monitoreados por García Alonso et al., a lo largo de los 800 días, son del orden de 0,140 V_{ENH}, análogos a los registrados principalmente para las Series 1 y 2 en

el presente trabajo, **Figura 6.42**. Esto también demuestra que los resultados obtenidos en mortero son comparables con los que se obtienen en probetas de hormigón y que, además, para el caso del acero inoxidable, hay una concordancia entre las densidades de corrientes calculadas teóricamente a partir de R_p con las corrientes obtenidas a partir de las w .

Las constantes B calculadas a partir de las R_p y de las I , se muestran en la **Figura 6.44 (d)** y en detalle en la **Tabla 6.15**, donde se puede apreciar que todos las B obtenidas están dentro del rango de valores posibles (0,005 – 0,095 V), y en su mayoría en valores cercanos a 0,010 V. Las velocidades de corrosión, calculadas en función de w , también son bajas, y del orden de 1×10^{-4} mm/año para la mayoría de las barras de acero inoxidable ensayadas y en todas las condiciones, **Figura 6.44 (e)**. Las velocidades promedio para cada una de las Series se grafican en la **Figura 6.44 (f)**, en donde se puede apreciar que las velocidades se ubican en el orden de 1×10^{-4} mm/año, y que por una mínima diferencia, la Serie 3 presenta la velocidad de corrosión más elevada.

En la bibliografía se encuentra el trabajo realizado por Ping Gu et al. [69], en el cual estudiaron aceros inoxidables austeníticos embebidos en hormigón sin cloruro y con agregado de cloruro como CaCl_2 (~3% Cl^- por masa de cemento), y sumergidas en agua de mar. Las velocidades de corrosión que se presentan en dicho trabajo fueron calculadas a partir de los R_p obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica y las mismas están en el orden de $2,2 \times 10^{-4}$ mm/año para la situación más desfavorable, es decir con la mayor cantidad de cloruro. Estas velocidades son similares a las obtenidas por gravimetría para las barras de acero inoxidable AISI 304 embebidas en mortero, **Figura 6.44 (e)**.

Como puede verse, con los resultados obtenidos tanto en las curvas de polarización como en los ensayos realizados en mortero, no fue posible determinar una concentración de cloruro umbral que active notoriamente los procesos de corrosión en las barras de acero inoxidable.

Tabla 6.15. Constantes B, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

	B1 (V) Serie 1	B2 (V) Serie 2	B3 (V) Serie 3	B4 (V) Serie 4	B5 (V) Serie 5	B6 (V) Serie 6
SS-1	0,001	0,010	0,016	0,012	0,001	0,002
SS-1	0,003	0,008	0,019	0,012	0,002	0,001
SS-2	0,007	0,007	0,012	0,003	0,009	0,008
SS-2	0,012	0,013	0,012	0,004	0,006	0,006

En cuanto al aspecto macroscópico de las barras luego de ser retiradas de las probetas de mortero, se destaca que la superficie se mantiene prácticamente intacta respecto al aspecto presentado antes de ser embebida en el mortero: se conserva el brillo metálico característico del acero inoxidable en todas las situaciones, **Figura 6.45**. Por tal motivo y por el noble comportamiento del acero inoxidable, que no ha formado productos de corrosión, no se han podido realizar análisis de difracción de rayos X para esta aleación. Si bien todavía se encuentran discrepancias sobre la composición precisa de la película pasiva en medio alcalino, se propone que la misma se enriquece en níquel y cromo para mayores tiempos de exposición en medio alcalino. Además se ha observado que la electroquímica de la formación de la película pasiva, no se ve influenciada por la presencia de cloruro, y que en la composición propuesta para la película pasiva, no se ha encontrado la presencia del ión [70]. En base a este comportamiento, se puede justificar el hecho de que el acero AISI 304 no mostró diferencia significativa en el comportamiento frente a la corrosión cuando estuvo embebido en las probetas de mortero con y sin cloruro.

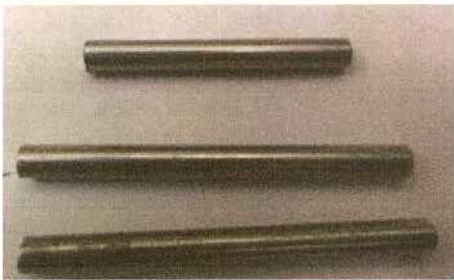
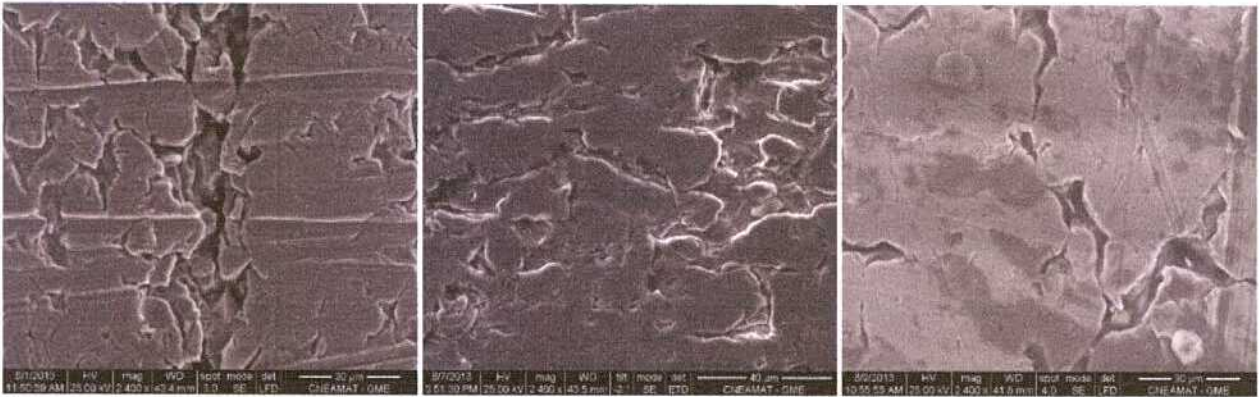
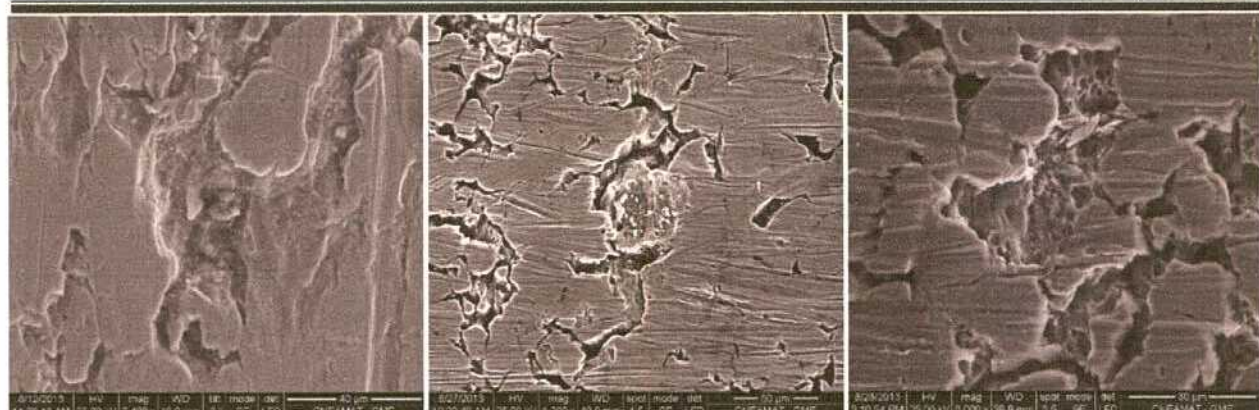


Figura 6.45 Imagen del blanco y de dos de las cuatro barras de acero inoxidable AISI 304 de la Serie 6, a los 788 días de exposición.

En las imágenes tomadas por microscopía electrónica, **Figura 6.46 (a)-(f)**, pueden observarse la superficie del acero inoxidable, después de que las barras estuvieron embebidas en las probetas de mortero. Se recuerda, que el aspecto inicial de la barra, se caracteriza por los bordes de granos que aparecen delimitados, como se pudo observar en la imagen del blanco presentada en el capítulo 5, Figura 5.170, lo cual corresponde al aspecto típico y característico de los austeníticos [71]. En general, la morfología de la superficie metálica de los barras de acero inoxidable es muy similar en todas las Series, se observa un mínimo ataque principalmente en los bordes de grano, similar a lo observado en los blancos luego de realizar el proceso de decapado. En el caso de la Serie 4 (probetas sumergidas en agua de mar), **Figura 6.46 (d)**, aparecen en algunas zonas unas manchas más oscuras, de coloración diferente al resto de la superficie de la barra. En las Series 4 y 6 (de 98% HR y 1% Cl⁻ m/m), **Figura 6.46 (d) y (f)**, el ataque aparenta haber sido leve mayor, por evidenciarse cavidades ligeramente mayores en los bordes de grano [71]. Sin embargo, como se ha visto en los resultados de los ensayos gravimétricos, la pérdida de peso fue mínima, por lo que este deterioro se atribuye al proceso de decapado, ya que la superficie del acero inoxidable ha presentado similar aspecto en todas las Series.



(a) Barra decapada después de 1200 días, Serie 1
(b) Barra decapada después de 1160 días, Serie 2.
(c) Barra decapada después de 1110 días, Serie 3.



(d) Barra decapada después de 1110 días, Serie 4. (e) Barra decapada después de 792 días, Serie 5. (f) Barra decapada después de 788 días, Serie 6.

Figura 6.46. Imágenes más representativas de la morfología de corrosión en las barras de acero inoxidable AISI 304, en las diferentes condiciones ensayadas.

6.2.7. Comparación entre los diferentes materiales metálicos estudiados

Hasta aquí, se ha analizado el comportamiento frente a la corrosión de cada uno de los materiales en los seis sistemas ensayados. A continuación, se realizará una comparación de la resistencia a la corrosión entre los materiales metálicos en cada una de las seis Series de probetas, en función de las velocidades de corrosión reales. Se recuerda que estas velocidades fueron obtenidas a partir de los ensayos gravimétricos y promediadas para las cuatro barras del material en cada condición.

6.2.7.1 Serie 1: Mortero en ambiente de laboratorio (45% HR)

En la **Figura 6.47** se muestran las velocidades de corrosión promedio de los materiales en la Serie 1, sistema en el cual las probetas fueron fabricadas con mortero y expuestas al ambiente de laboratorio con 45% HR, lo que corresponde a un ambiente seco, con riesgo de carbonatación y sin contaminación con cloruro. Se observa que el cinc, el acero SAE 1040 y el

cobre tienen velocidades similares, de 7×10^{-4} a 9×10^{-4} mm/año, ubicándose en una posición intermedia, respecto a las velocidades de corrosión de los demás materiales. Las velocidades más elevadas la presentan el aluminio y el plomo, del orden de 1×10^{-2} y 8×10^{-3} mm/año, respectivamente. Como aleación más noble, se presenta el acero inoxidable con la velocidad de corrosión más baja, del orden de 1×10^{-4} mm/año. Los valores de las velocidades se detallan en la **Tabla 6.16**.

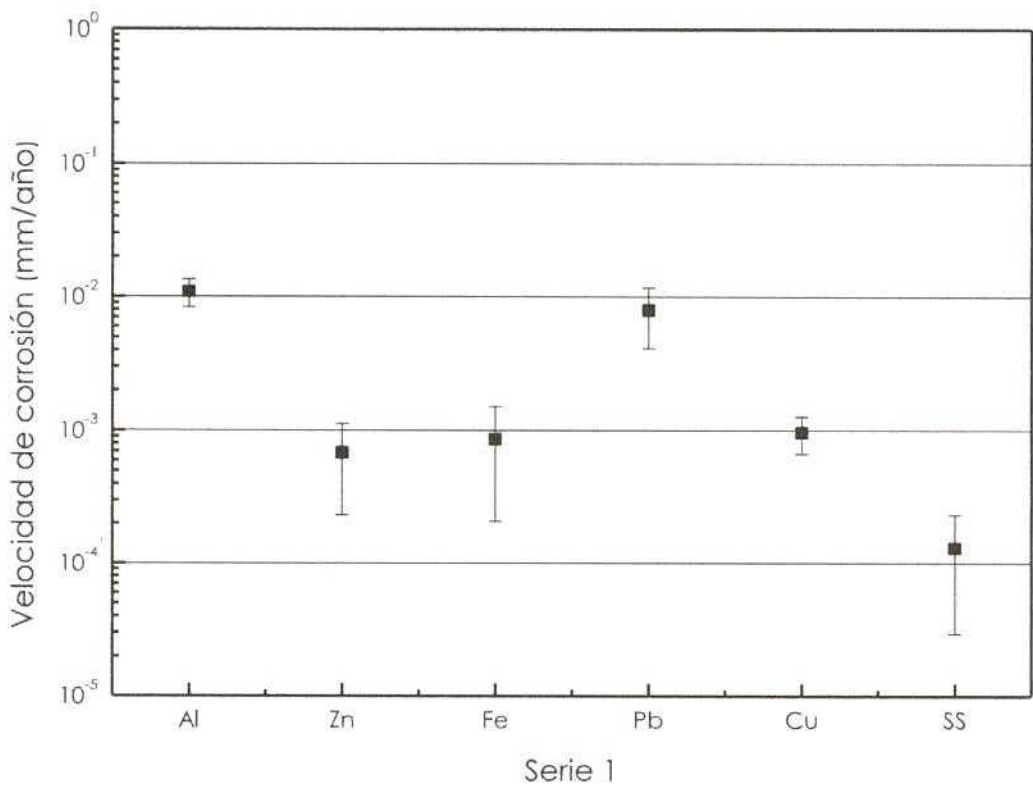


Figura 6.47. Velocidades de corrosión para todos los materiales en la Serie 1: mortero en ambiente de laboratorio con 45% HR.

Tabla 6.16. Velocidades de corrosión de los materiales metálicos, obtenidas por gravimetría (Serie 1).

Materiales (de menor a mayor velocidad de corrosión)	Velocidad (mm/año) Serie 1 Mortero/ambiente laboratorio 45% HR
Acero Inoxidable AISI 304	$1,3 \times 10^{-4} \pm 1,0 \times 10^{-4}$
Cinc	$6,7 \times 10^{-4} \pm 4,4 \times 10^{-4}$
Acero SAE 1040	$8,5 \times 10^{-4} \pm 6,5 \times 10^{-4}$
Cobre	$9,6 \times 10^{-4} \pm 3,0 \times 10^{-4}$
Plomo	$7,9 \times 10^{-3} \pm 3,83 \times 10^{-2}$
Aluminio	$1,0 \times 10^{-2} \pm 2,6 \times 10^{-3}$

En líneas generales, se aprecia que, si bien hay diferencia de hasta dos órdenes de magnitud entre el acero inoxidable y el aluminio, las velocidades que presentaron los metales son bajas o aceptables. Además en ninguna de las probetas de la Serie 1 se observó fisuras, por lo tanto tampoco habría riesgo de pérdida de material cementíceo. De esta manera se concluye que, cuando el mortero u hormigón se encuentran secos, o en un ambiente de baja humedad, sin cloruros, no se presentarían problemas debido a la corrosión de los metales y/o aleaciones.

6.2.7.2 Serie 2: Mortero con agregado de 1% Cl⁻ m/m en ambiente de laboratorio (45% HR)

En la **Figura 6.48** se muestran las velocidades de corrosión promedio de los materiales en la Serie 2, sistema en el cual las probetas fueron fabricadas con mortero contaminado con 1% Cl⁻ m/m y expuestas al ambiente de laboratorio de 45% HR, simulando un ambiente seco, con riesgo de carbonatación y contaminado con cloruro. Se observa que el cinc, plomo, acero SAE 1040 y el cobre tienen velocidades dentro de un mismo orden de magnitud (10^{-3} mm/año). La velocidad más elevada la presenta el aluminio, del orden de 3×10^{-2} mm/año. También aquí, el acero inoxidable AISI 304 se presenta como la aleación más noble por mostrar la velocidad de corrosión más baja, del orden de 2×10^{-4} mm/año. Los valores de las velocidades se detallan en la **Tabla 6.17**.

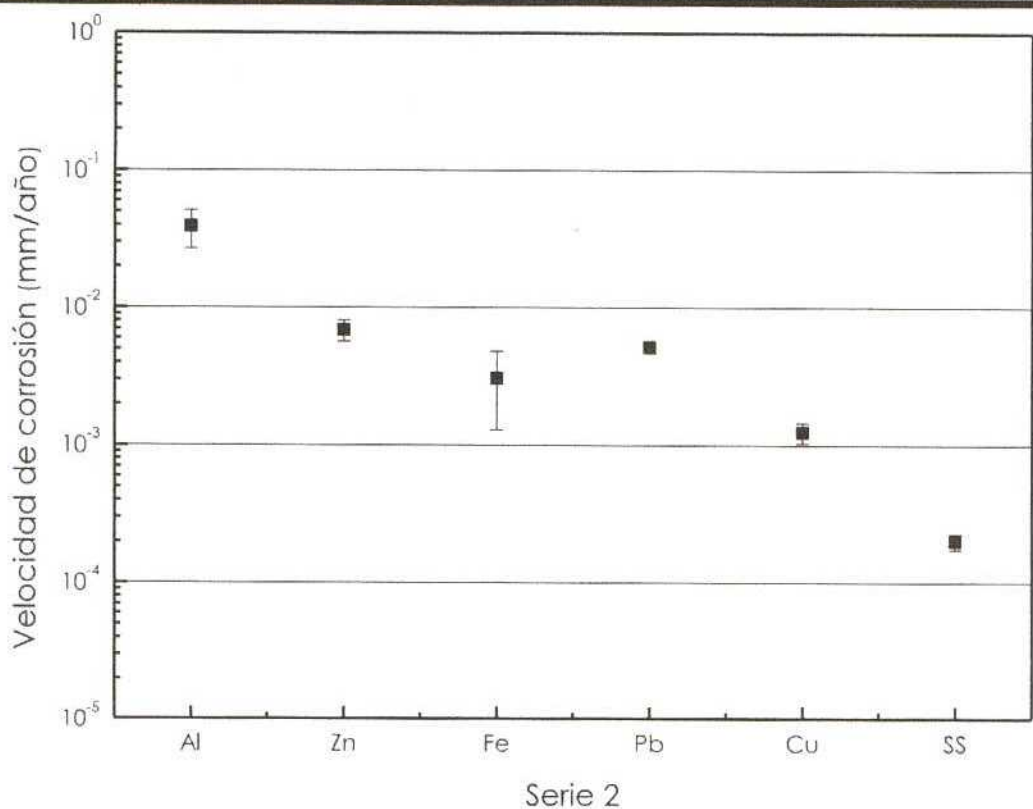


Figura 6.48. Velocidades de corrosión para todos los materiales en la Serie 2: mortero con agregado de 1% Cl⁻ m/m en ambiente de laboratorio con 45% HR.

Tabla 6.17. Velocidades de corrosión de los materiales metálicos, obtenidas por gravimetría (Serie 2).

Materiales (de menor a mayor velocidad de corrosión)	Velocidad (mm/año) Serie 2 Mortero+1%Cl ⁻ /ambiente laboratorio 45%HR
Acero Inoxidable AISI 304	$2,0 \times 10^{-4} \pm 2,5 \times 10^{-5}$
Cobre	$1,2 \times 10^{-3} \pm 2,01 \times 10^{-4}$
Acero SAE 1040	$3,0 \times 10^{-3} \pm 1,7 \times 10^{-3}$
Plomo	$5,1 \times 10^{-3} \pm 4,6 \times 10^{-4}$
Cinc	$6,8 \times 10^{-3} \pm 1,2 \times 10^{-3}$
Aluminio	$3,8 \times 10^{-2} \pm 1,2 \times 10^{-2}$

6.2.7.3 Serie 3: Mortero con 0,3% Cl⁻ m/m y 98% HR

En la **Figura 6.48** se muestran las velocidades de corrosión promedio de los materiales en la Serie 3, sistema en el cual las probetas fueron fabricadas con mortero contaminado con 0,3% Cl⁻ m/m y expuestas a un ambiente con humedad del 98% HR, a fin de estudiar el efecto conjunto de la humedad y el ión cloruro sobre la corrosión de los metales. El aluminio presenta la velocidad

más alta, del orden de 5×10^{-2} mm/año, seguido por el plomo en el mismo orden de magnitud. El acero SAE 1040, cobre y cinc se presentan con velocidades cercanas a 2×10^{-3} mm/año; y nuevamente, se destaca el acero inoxidable por su baja velocidad de corrosión de 2×10^{-4} mm/año. En la **Tabla 6.18**, se detallan en manera ordenada, de menor a mayor, las velocidades de corrosión promedio de los metales y aleaciones en la Serie 3.

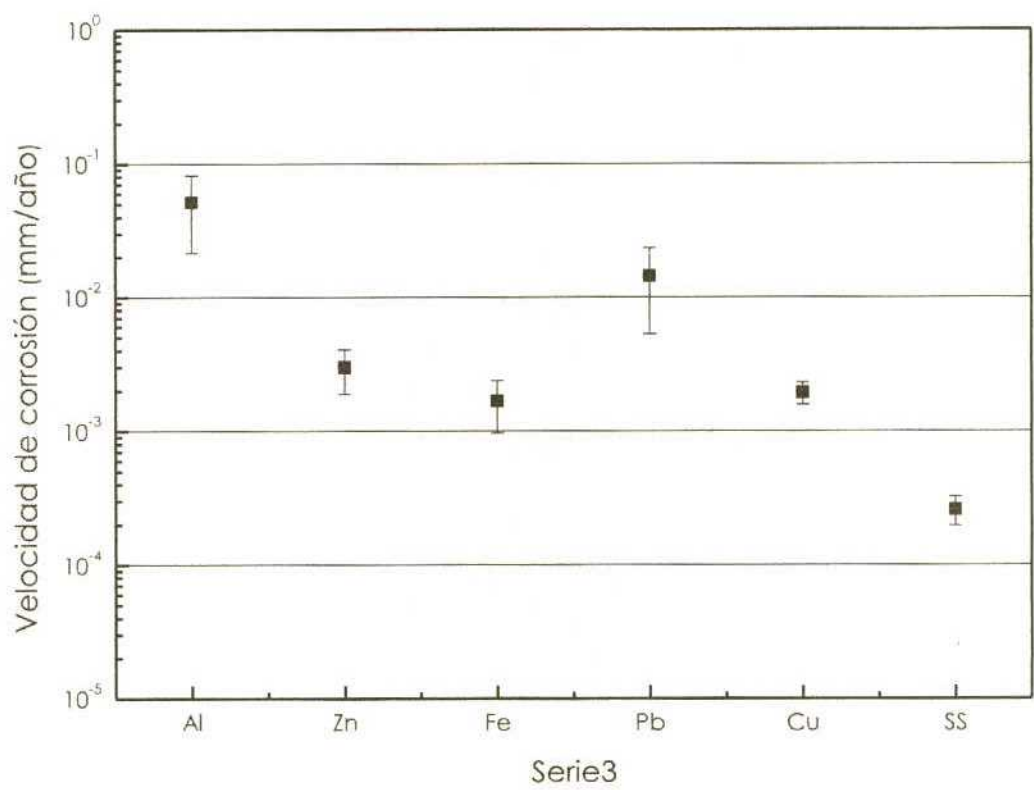


Figura 6.49. Velocidades de corrosión para todos los materiales en la Serie 3: mortero con agregado de 0,3% Cl^- m/m en ambiente con 98% HR.

Tabla 6.18. Velocidades de corrosión de los materiales metálicos, obtenidas por gravimetría (Serie 3).

Materiales (de menor a mayor velocidad de corrosión)	Velocidad (mm/año) Serie 3 Mortero+1%Cl ⁻ / 98%HR
Acero Inoxidable AISI 304	$2,5 \times 10^{-4} \pm 6,3 \times 10^{-5}$
Acero SAE 1040	$1,6 \times 10^{-3} \pm 7,0 \times 10^{-4}$
Cobre	$1,9 \times 10^{-3} \pm 3,6 \times 10^{-4}$
Cinc	$2,9 \times 10^{-3} \pm 1,0 \times 10^{-3}$
Plomo	$1,4 \times 10^{-2} \pm 9,0 \times 10^{-3}$
Aluminio	$5,1 \times 10^{-2} \pm 3,0 \times 10^{-2}$

6.2.7.4 Serie 4: Mortero sumergido en agua de mar (solución de 3,5% NaCl m/m)

En la **Figura 6.49** se muestran las velocidades de corrosión promedio de los materiales en la Serie 4. En este sistema las probetas fueron fabricadas con mortero y sumergidas en solución de NaCl al 3,5% m/m, simulando condiciones marinas, es decir se simula el ambiente de estructuras que estén en contacto con agua de mar o en un ambiente marino. Se observa que en este sistema, comparando con las Series anteriores, se han registrado mayores velocidades de corrosión principalmente en el cinc y en el acero SAE 1040. Se obtuvieron velocidades similares para el aluminio, cinc y el acero SAE, del orden de 1×10^{-2} mm/año, seguidas por el plomo con 7×10^{-3} mm/año. Una vez más el acero inoxidable mantiene su nobleza, con velocidades de corrosión de 1×10^{-4} mm/año. El cobre se posiciona de manera intermedia, con una velocidad del orden de 3×10^{-3} mm/año, **Figura 6.49**.

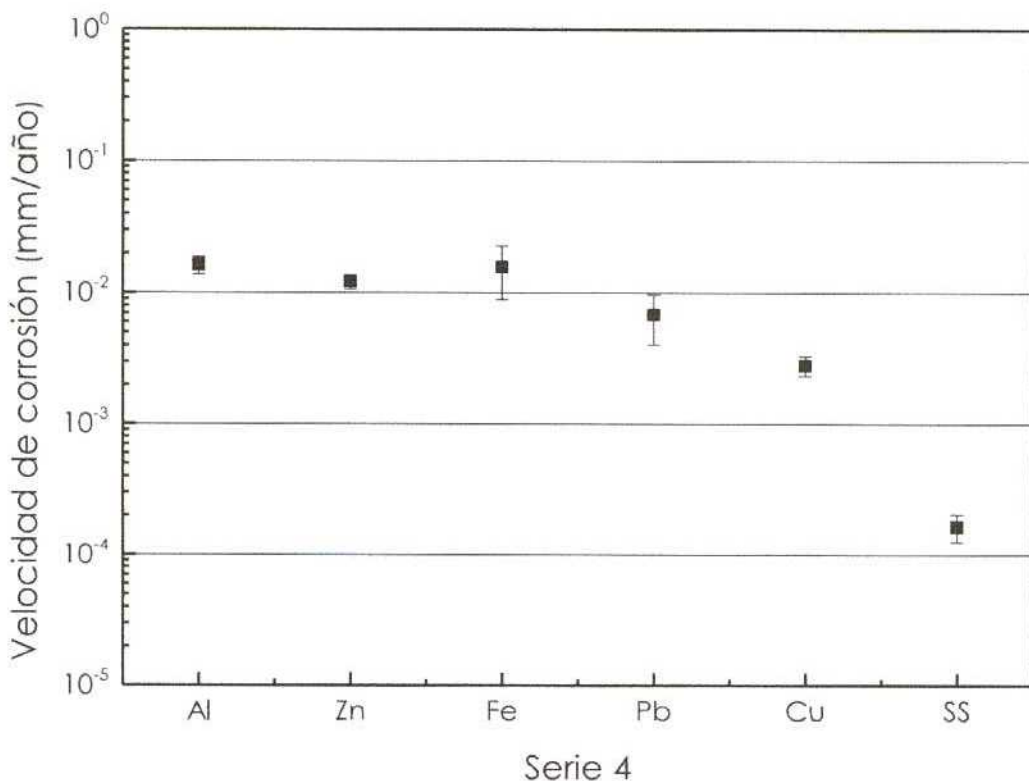


Figura 6.50. Velocidades de corrosión para todos los materiales en la Serie 4: mortero sumergido en agua de mar (3,5% NaCl).

En la **Tabla 6.19** se listan los materiales metálicos en función de las velocidades obtenidas (ordenados de menor a mayor). Se observa que el acero SAE 1040 ha superado en un orden de magnitud la velocidad límite de $1,1 \times 10^{-3}$ mm/año establecida por Andrade et al. [55], [56]. Por encima de este límite se considera que el acero está en un estado activo y con velocidades consideradas altas o que pueden comprometer la estructura en servicio. Por lo cual, el acero al carbono en estructuras de hormigón armado y en condiciones que simulan un ambiente marino, se encontraría en una situación con alto riesgo de sufrir deterioro por causa del proceso corrosivo. El acero inoxidable es el más resistente para estos sistemas, con velocidades de corrosión depreciables.

Tabla 6.19. Velocidades de corrosión de los materiales metálicos, obtenidas por gravimetría (Serie 4).

Materiales (de menor a mayor velocidad de corrosión)	Velocidad (mm/año) Serie 4 Mortero/agua de mar*
Acero Inoxidable AISI 304	$1,6 \times 10^{-4} \pm 3,9 \times 10^{-5}$
Cobre	$2,8 \times 10^{-3} \pm 4,9 \times 10^{-4}$
Plomo	$6,8 \times 10^{-3} \pm 2,8 \times 10^{-3}$
Cinc	$1,2 \times 10^{-2} \pm 1,5 \times 10^{-3}$
Acero SAE 1040	$1,5 \times 10^{-2} \pm 6,9 \times 10^{-3}$
Aluminio	$1,6 \times 10^{-2} \pm 2,4 \times 10^{-3}$

* Agua de mar: solución de 3,5% NaCl m/m)

6.2.7.5 Serie 5: Mortero en ambiente de 98% HR

En la **Figura 6.49** se muestran las velocidades de corrosión promedio de los materiales en la Serie 5. En este sistema las probetas fueron fabricadas con mortero y expuestas a un ambiente de 98% HR, simulando condiciones de un ambiente libre de cloruros y con baja probabilidad de carbonatación, de esta manera se analiza el efecto de la humedad sobre los procesos corrosivos en los metales en contacto con mortero. Se observa que, a diferencia de las demás sistemas, donde la mayor velocidad de corrosión la presentaba el aluminio, en la Serie 5 se observa que la velocidad más alta la presentó el plomo,

alcanzando prácticamente la velocidad de 1×10^{-1} mm/año. Con una velocidad un poco menor, el aluminio con valores cercanos a 3×10^{-2} mm/año. Por otro lado, el cinc y el acero SAE 1040 tienen prácticamente la misma velocidad de corrosión, de 2×10^{-3} mm/año, a los que le sigue el cobre con una velocidad levemente menor de 1×10^{-3} mm/año. Por último, el acero inoxidable AISI 304 presentó la menor velocidad de corrosión, del orden de 1×10^{-4} mm/año. En la **Tabla 6.20** se listan los materiales metálicos de mayor a menor resistencia a la corrosión, en función de las velocidades obtenidas. En este caso, el plomo presentó la velocidad más elevada, de lo cual se infiere que el plomo es altamente susceptible a la corrosión en medios alcalinos y con elevada humedad (98% HR).

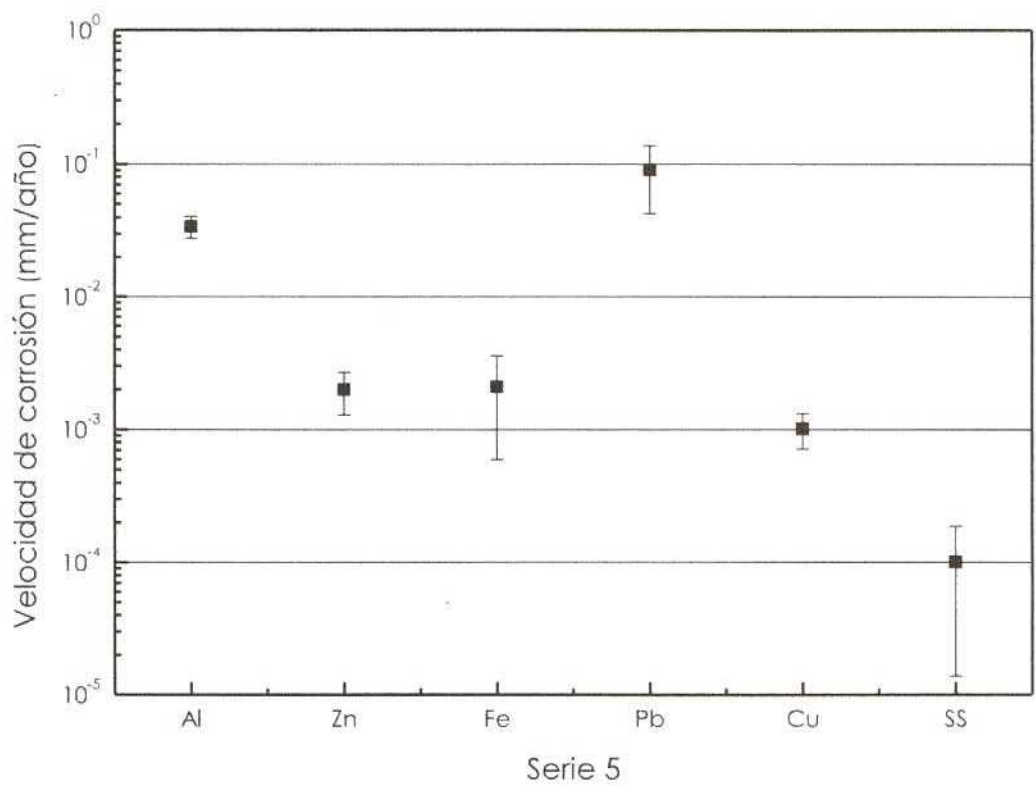


Figura 6.51. Velocidades de corrosión para todos los materiales en la Serie 5: mortero en ambiente de 98% HR.

Tabla 6.20. Velocidades de corrosión de los materiales metálicos, obtenidas por gravimetría (Serie 5).

Materiales (de menor a mayor velocidad de corrosión)	Velocidad (mm/año) Serie 5 Mortero/ 98% HR
Acero Inoxidable AISI 304	$1,0 \times 10^{-4} \pm 8,6 \times 10^{-5}$
Cobre	$1,0 \times 10^{-3} \pm 3,0 \times 10^{-4}$
Cinc	$1,9 \times 10^{-3} \pm 7,0 \times 10^{-4}$
Acero SAE 1040	$2,0 \times 10^{-3} \pm 1,4 \times 10^{-3}$
Aluminio	$3,4 \times 10^{-2} \pm 6,4 \times 10^{-3}$
Plomo	$9,0 \times 10^{-2} \pm 4,7 \times 10^{-2}$

6.2.7.6 Serie 6: Mortero con agregado de 1% Cl⁻ m/m y 98% HR

En la **Figura 6.50** se muestran las velocidades de corrosión promedio de los materiales en la Serie 6. En dicho sistema, las probetas se fabricaron con mortero contaminado con 1% Cl⁻ m/m y fueron expuestas a un ambiente con 98% HR. En estas condiciones se estudia el efecto conjunto de la humedad y el ión cloruro a una mayor concentración respecto a la empleada en la Serie 3. En este sistema, nuevamente el aluminio se posiciona entre los materiales como el metal de mayor susceptibilidad a la corrosión. Con una velocidad de 0,2 mm/año, y a la vez es la velocidad más alta que presentó el aluminio, comparando con las demás Series. Siguiendo al aluminio, está el plomo con una velocidad de corrosión del orden de 3×10^{-2} mm/año, luego el cinc y el acero SAE 1040, que una vez más presentan velocidades muy similares entre ambos, del orden de 3×10^{-3} mm/año. Luego se encuentra el cobre, con velocidad promedio de 1×10^{-3} mm/año. Finalmente, el acero inoxidable AISI 304 presentó la menor velocidad de corrosión de 8×10^{-5} mm/año, demostrando la nobleza de la aleación con una velocidad de corrosión mínima en las condiciones ensayadas.

En la **Tabla 6.21** se enumeran los materiales metálicos, de mayor a menor resistencia a la corrosión, en función de las velocidades obtenidas. Además, en un sistema o ambiente con condiciones similares a la Serie 6, se debe tener en

cuenta que las probetas, donde estuvieron embebidas las barras de aluminio, presentaron considerables fisuras y desprendimiento de mortero.

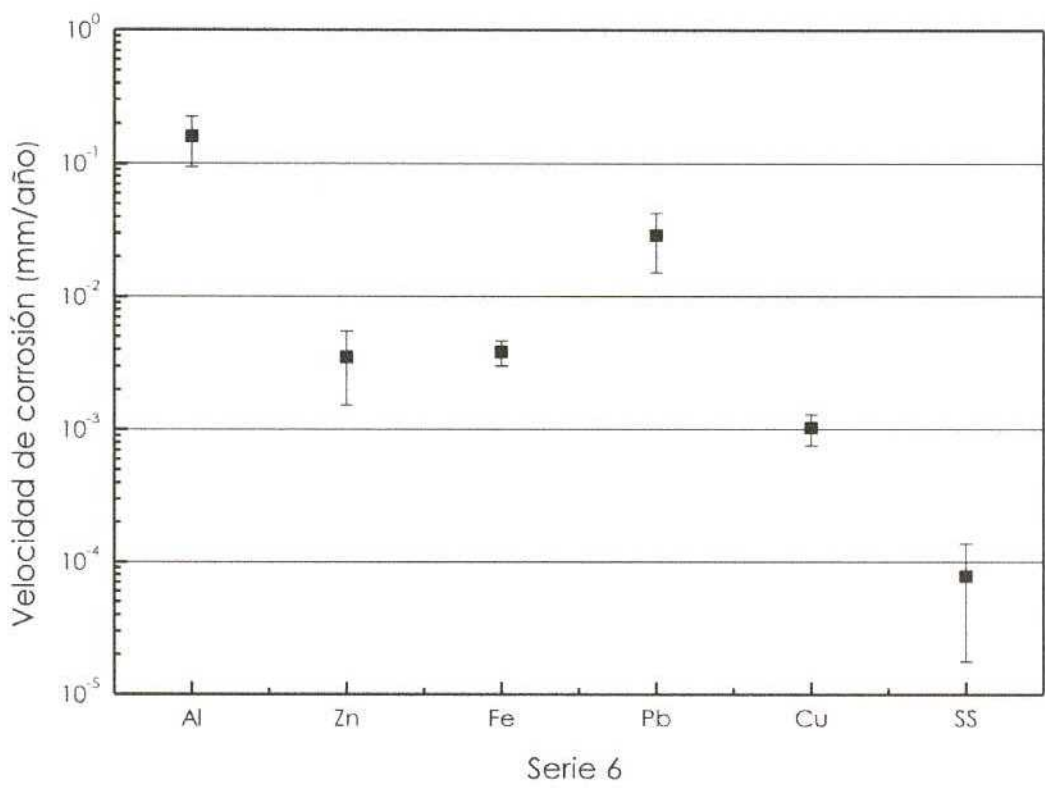


Figura 6.52. Velocidades de corrosión para todos los materiales en la Serie 6: mortero con agregado de 1% Cl⁻ m/m en ambiente con 98% HR.

Tabla 6.21. Velocidades de corrosión de los materiales metálicos, obtenidas por gravimetría (Serie 6).

Materiales (de menor a mayor velocidad de corrosión)	Velocidad (mm/año) Serie 6 Mortero + 1% Cl ⁻ / 98% HR
Acero Inoxidable AISI 304	7,7x10 ⁻⁵ ± 6,0x10 ⁻⁵
Cobre	1,0 x10 ⁻³ ± 2,7x10 ⁻⁴
Cinc	3,5 x10 ⁻³ ± 1,9 x10 ⁻³
Acero SAE 1040	3,8 x10 ⁻³ ± 8,1x10 ⁻⁴
Plomo	2,8 x10 ⁻² ± 1,3 x10 ⁻²
Aluminio	1,5 x10 ⁻¹ ± 6,5 x10 ⁻²

6.2.7.7 Resumen de las constantes de Stern Geary

Finalmente y para concluir esta sección de discusión de resultados en los ensayos en mortero, se muestran en la **Tabla 6.22**, las constantes de Stern Geary, obtenidas para cada material y en cada sistema, mostrándose el valor promedio de las cuatro barras del material en las diferentes Series.

Tabla 6.22. Constantes B, en volts, de la ecuación de Stern Geary.

	Al-B (V)	Zn-B (V)	Fe-B (V)	Pb-B (V)	Cu-B (V)	SS-B (V)
Serie 1	15±23	0,02±0,01	0,040±0,040	0,17±0,14	0,008±0,002	0,006±0,005
Serie 2	59±64	0,19±0,06	0,044±0,040	0,08±0,04	0,015±0,008	0,009±0,002
Serie 3	15± 5	0,07±0,08	0,024±0,020	0,02±0,01	0,023±0,008	0,015±0,003
Serie 4	5 ±5	1,33±1,13	0,137±0,090	0,01±0,01	0,015±0,007	0,008±0,004
Serie 5	8±5	0,08±0,06	0,020±0,020	0,21±0,35	0,006±0,004	0,005±0,004
Serie 6	104±86	0,12±0,08	0,028±0,010	0,06±0,07	0,010±0,005	0,004±0,003

Para sistemas de metales en contacto con hormigón, las **B** más utilizadas y conocidas son para el acero embebido en hormigón, con valores de de 0,026 V para el estado activo y 0,052 V para el estado pasivo [72], rango dentro del cual están las **B** obtenidas para las barras de acero SAE 1040, salvo en la Serie 4, **Tabla 6.22**. Asimismo, para el acero inoxidable se toman generalmente las mismas **B** que para el acero al carbono; sin embargo aquí, se obtuvieron valores de **B** en general menores a los presentados por el acero SAE 1040. En líneas generales, cuando la corrosión es más severa, como en los casos del aluminio (en todas las Series), del cinc (Serie 2 y 4) y del plomo (Series 1 y 5), se concluye que las B obtenidas a partir de la relación entre la **R_p** (medida en el tiempo) y la densidad de corriente **I** (obtenida por gravimetría), toman valores que no estarían dentro del rango de valores aceptados como posibles. Como una primera observación, esto se debería a que las mediciones de R_p no son completamente representativas de la corrosión o de las reacciones de oxidación correspondientes a las que se están produciendo en el material o metal base.

6.3 Parámetros de transporte en el mortero

En esta sección se describe la caracterización del mortero utilizado y que tiene influencia sobre el comportamiento frente a la corrosión de los materiales metálicos que se estudiaron en el presente trabajo. Los parámetros que fueron medidos son la resistividad eléctrica del mortero, el coeficiente de carbonatación y el coeficiente de difusión de cloruro. Estos tres parámetros se relacionan entre sí y tienen un denominador común que es la humedad del ambiente, ya que el grado de saturación de los poros del mortero u hormigón es uno de los factores que mayor influencia tiene sobre los tres parámetros citados.

En la **Figura 6.49**, se muestra la variación de la **resistividad eléctrica** con el tiempo, la que se inicia en el orden de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, para todas las Series. Claramente, en las Series 1 y 2, como están en el ambiente de laboratorio con menor humedad (45% HR), la resistividad es mayor respecto a las demás Series. En la Serie 1, la resistividad alcanza $1,2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, mientras que en la Serie 2 se alcanza el valor de $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, luego de 1200 días de medición. Esta diferencia se debe a que la Serie 2 contiene el ión cloruro en el mortero, agregado como NaCl, y por la característica higroscópica del mismo se retiene mayor humedad en comparación con la Serie 1. En consecuencia, la conductividad eléctrica aumenta y la resistividad disminuye. Se puede apreciar que la resistividad eléctrica prácticamente se mantiene en los valores iniciales para las demás Series (3, 4, 5 y 6), del orden de $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. Para la Serie 4, la resistividad es ligeramente menor respecto a las demás Series, estabilizándose en el orden de $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. En estas series las probetas están sumergidas y, por lo tanto, la red de poros del mortero se encuentra completamente saturada en agua, generando que se registren los menores valores de resistividad eléctrica. Los valores de resistividad eléctrica obtenidos están dentro del rango que normalmente se miden y que se encuentran en bibliografía [53], [54], [73] tanto para las condiciones de mayor humedad (del orden de $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) como para el ambiente de laboratorio de 45 % HR ($1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$).

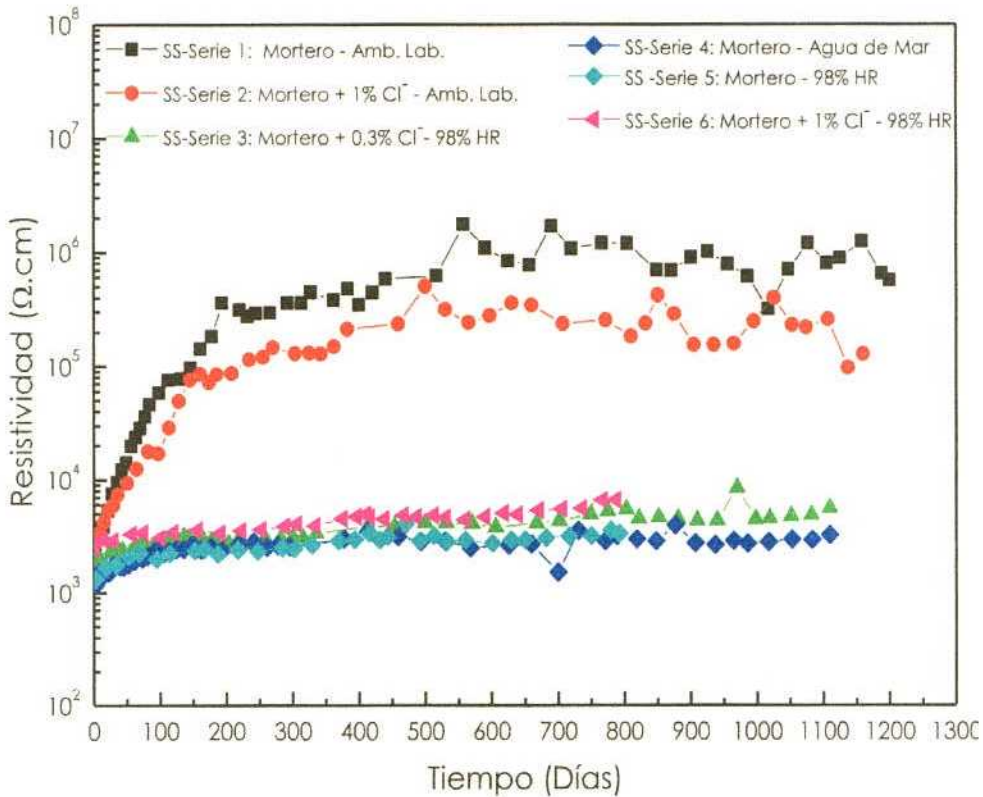


Figura 6.53. Evolución de la resistividad del mortero de las probetas en las diferentes condiciones ensayadas.

La resistividad eléctrica del hormigón y de morteros es un parámetro que ha sido estudiado por varios autores [53], [54] por su importancia para caracterizar la matriz cementícea, como también por su influencia sobre la corrosión de las armaduras de refuerzo de acero, pero no así de los demás materiales que se han estudiado en este trabajo. En general, existe una relación inversamente proporcional entre la resistividad y la velocidad de corrosión. Sin embargo, en el reporte presentado por López et al. [73], se plantea el hecho de que cuando el acero está pasivo, el comportamiento frente a la corrosión depende en mayor medida de las propiedades de la película pasiva en la interfaz metal/hormigón, que de la resistividad eléctrica y que ésta tiene mayor influencia cuando el metal está activo. Asimismo, para elevadas humedades relativas, donde la red de poros se encuentra saturada, la resistividad tiende a mantenerse constante y comienza a actuar el control por difusión sobre la velocidad de corrosión. A pesar de que las investigaciones llevadas a cabo por los autores citados, corresponden a la relación entre la

resistividad eléctrica y la velocidad de corrosión de aceros, se pueden tomar como referencia válida, teniendo en cuenta esta salvedad, y hacerla extensiva para los demás metales que se estudian aquí.

Otro parámetro de interés es el **coeficiente de carbonatación (k_{CO_2})**, que indica la velocidad de avance del frente carbonatado, el cual influye directamente en la variación del pH del medio que rodea al metal que está embebido en el mortero. De las probetas utilizadas en las mediciones de parámetros electroquímicos, se obtuvieron datos de carbonatación del mortero únicamente en las probetas de las Series 1 y 2, porque son las que estuvieron expuestas al ambiente de laboratorio, que con una humedad promedio del 45% HR y con libre acceso de aire, corresponden a condiciones en las que el proceso de carbonatación se encuentra más favorecido. En cambio, en las demás Series que están expuestas a un ambiente con elevada humedad ambiente (98% HR) o sumergidas en agua de mar, se corroboró que esas condiciones no son favorables para que se produzca la difusión del CO_2 y la consecuente carbonatación.

Los procesos de carbonatación son diferentes en mortero respecto a lo que sucede en el hormigón. Inicialmente algunos autores habían propuesto que los agregados gruesos tenían una influencia secundaria y que los resultados en mortero y hormigón podrían ser comparables [74]. Posteriormente, nuevas investigaciones mostraron que la difusión de especies agresivas, tanto del CO_2 como del ión cloruro, podrían ser diferentes cuando se tienen agregados gruesos y las estructuras se encuentran bajo tensión [75]. Por lo tanto, se debe tener en cuenta que los resultados obtenidos en mortero probablemente sean diferentes a los que se obtendrían en hormigón.

En la **Tabla 6.23** se exponen los coeficientes obtenidos en probetas testigos como también en las probetas de las Series 1 y 2 (mostrados en la Figura 5.190, capítulo 5). Se observa que al inicio la velocidad de carbonatación es más alta, luego disminuye y tiende a estabilizarse con el

tiempo. Asimismo, en la **Figura 6.54** se muestran los datos experimentales ajustados con una función exponencial decreciente.

Tabla 6.23. Coeficientes de carbonatación obtenidos a partir de las diferentes probetas ensayadas.

Probetas	Tiempo (años)	k_{CO_2} (mm.año ^{-1/2})
Testigos Cilindricos-1	0,14	10,8 ± 3,0
Testigos Cilindricos-2	0,58	9,0 ± 1,4
Serie 1	2,09	5,9 ± 0,4
Serie 1	3,28	5,9 ± 0,3
Serie 2	2,11	5,6 ± 0,2
Serie 2	3,17	6,0 ± 0,3

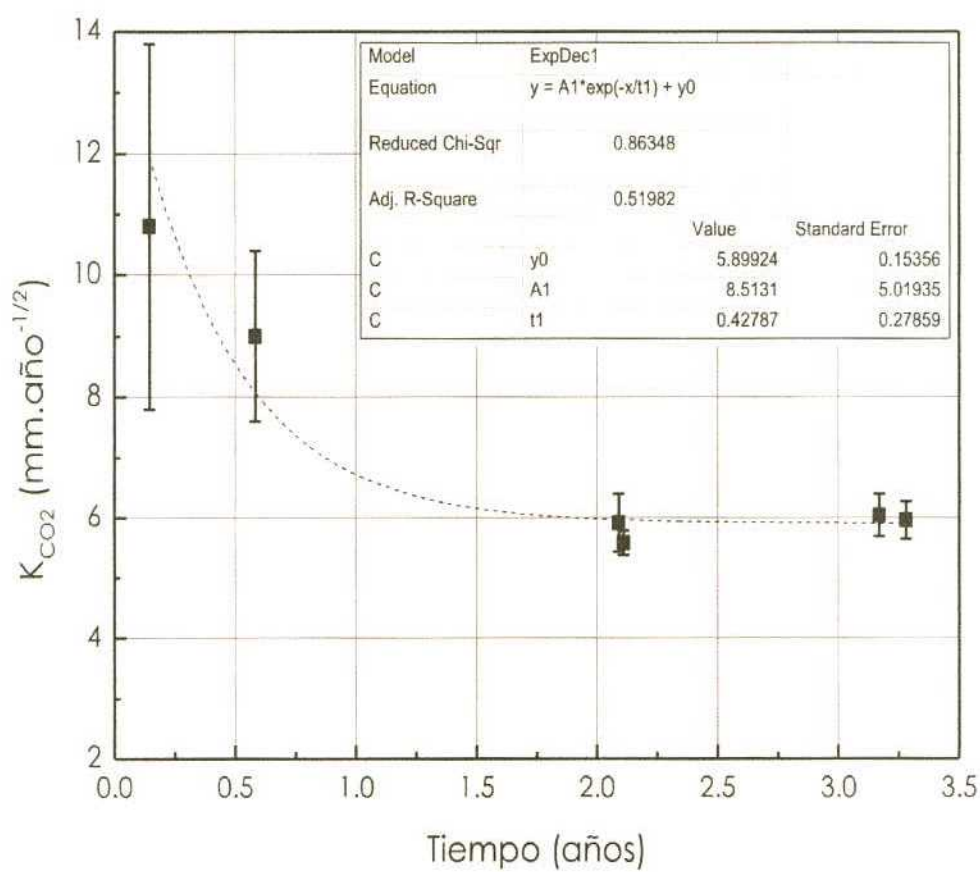


Figura 6.54. Datos experimentales ajustados por una función exponencial decreciente.

La difusión del CO₂ y la consiguiente velocidad de carbonatación, es una de las propiedades del hormigón o mortero que disminuye con el tiempo, debido a la continua hidratación de los minerales del cemento [76]. A pesar de

que en el presente trabajo se ha calculado el coeficiente de carbonatación, éste se relaciona directamente con la difusión del CO_2 . En un trabajo publicado por Vesikari [76], se propone que el coeficiente de difusión de CO_2 varía con el tiempo según la siguiente ecuación:

$$D = D_N (t_N/t)^n \quad (6.24)$$

donde D es el coeficiente de difusión del CO_2 en el hormigón (m^2/s); D_N es el coeficiente de difusión en hormigón a la edad nominal del hormigón t_N (m^2/s); t es el tiempo de la estructura en años, t_N es la edad nominal del hormigón (28 días = 0,0767 años) y n es un exponente que depende de la calidad del cemento.

Este comportamiento decreciente es debido a que, al inicio los poros del mortero se encuentran libres de carbonatos; y que a medida que ingresa el CO_2 se combina con los hidróxidos presentes en la red de poros para formar los respectivos carbonatos. De esta manera los poros se van obturando con estos compuestos y se dificulta el ingreso de más CO_2 . Se han reportado datos experimentales de que el proceso de carbonatación disminuye significativamente el volumen de poros del hormigón, con reducciones de hasta un 38 % del volumen inicial, principalmente en hormigones con elevada relación agua/cemento y con procesos de curado deficientes⁷ [77].

En la **Figura 6.54** y **Tabla 6.22**, se han expuestos resultados de los ensayos de carbonatación de las probetas correspondientes a las Series 1 y 2, porque como ya se mencionó anteriormente, en los demás sistemas no se tienen las condiciones favorables para la carbonatación, como pudo observarse en las probetas de las Series 3 a 6, las que no presentaron indicios de carbonatación. De esta manera se comprueba que para ambientes de elevada humedad

⁷ P. A. Glaisee, H. El-Sayad, I.G. Shaaban. "Permeability and Pore Volume of Carbonated Concrete". *ACI Materials Journal*, 94, 6, (1997), p. 602-607, citado en Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, E. R. Irassar. "Durabilidad del hormigón estructural". La Plata, Argentina, (2001).

(donde los poros están saturados de humedad) la carbonatación disminuye o se anula. Esta situación se asimila a lo planteado por Houst y Wittmann [78], quienes han reportado que la carbonatación del mortero es mayor cuando el mortero está al aire libre pero protegido de la lluvia respecto a un mortero expuesto al aire y a la lluvia.

A modo de ejemplo, se pueden mencionar coeficientes de carbonatación obtenidos por Monteiro et al. [79], en hormigones de estructuras reales bajo condiciones de humedad moderada, del orden de 3 a 4,7 mm/año^{1/2}, que si bien son menores a los obtenidos en este trabajo, están en el mismo orden. En líneas más generales, se han encontrado valores del coeficiente de carbonatación que varían entre 2 a 15 mm/año^{1/2} para estructuras reales expuestas a la atmósfera pero protegidas de la lluvia. Para el caso de hormigones de baja porosidad (contenido de cemento de 350 Kg/m³), el coeficiente de carbonatación varía entre 2 y 6 mm/año^{1/2}; mientras que para hormigones de porosidad intermedia el coeficiente de carbonatación está comprendido entre 6 y 9 mm/año^{1/2}; y para el caso de del hormigones altamente porosos (contenido de cemento por debajo de 250 Kg/m³), el coeficiente es mayor 9 mm/año^{1/2} [39].

Se debe resaltar que en las probetas de las Series 1 y 2, el frente carbonatado traspasó la zona donde estaban ubicadas las barras al momento de hacer los ensayos destructivos al tiempo de 1200 (Serie 1) y 1160 días (Serie 2). Con los datos obtenidos del coeficiente de carbonatación, se puede concluir que el frente carbonatado tardó aproximadamente 985 días en llegar a la superficie de las barras metálicas. Sin embargo, no se observaron cambios sustanciales en la evolución ni del potencial de corrosión ni de la resistencia de polarización de ninguno de los metales estudiados; es decir, la llegada del frente de carbonatación no produjo variaciones inmediatas en el comportamiento electroquímico de los metales. Esto lleva a concluir que el tiempo de inducción de la corrosión parece ser mayor que el previsto en los diagramas de Tuutti [80].

Finalmente, el **coeficiente de difusión de cloruro** es otra propiedad del mortero que normalmente se determina para caracterizar la resistencia al ingreso del ión. Los ensayos llevados a cabo arrojaron como resultado un $D_{ef} = 7,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Una vez obtenido el coeficiente de difusión efectivo de cloruro es posible, a partir de la ecuación **(4.4)**, estimar el perfil de concentración de cloruro dentro de las probetas y, en particular, su concentración sobre las barras, cuando están expuestas al agua de mar (Serie 4). En el presente trabajo, el D_{ef} no se determinó a partir de la concentración "absoluta" de cloruro en cada una de las rodajas en que fueron divididas las probetas, sino que se obtuvo la concentración relativa de cloruro respecto a una especie cuya concentración se mantiene constante dentro de la probeta, eligiendo para ello el calcio. De esta manera, fue imposible determinar el valor real de la concentración superficial de cloruro (C_s). Sin embargo, basado en trabajos previos [81] donde se determinó la funcionalidad entre C_s y el contenido de cloruro en la solución donde están sumergidas las probetas, **Figura 6.55**, fue posible establecer que a partir de una concentración de cloruro 0,5 Mol/L, el C_s permanece constante y con un valor aproximado de 2,4 %/cemento.

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_o} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{ef} * t}} \quad (4.4)$$

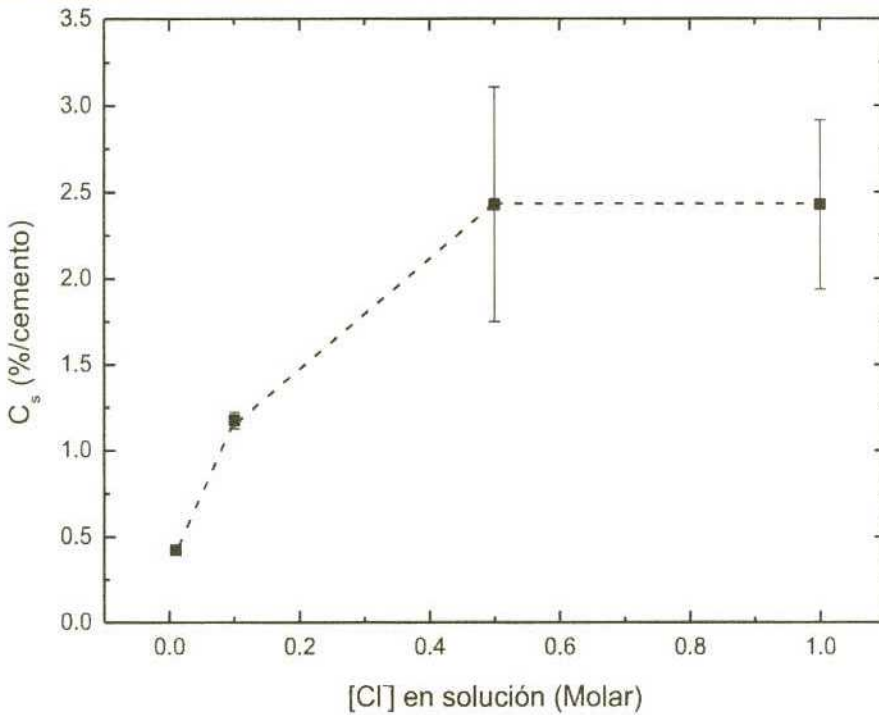


Figura 6.55. Relación entre la concentración superficial de cloruro y la concentración de cloruro en la solución, presentada por Marotta [81].

En la Serie 4, las probetas están sumergidas en agua de mar (NaCl 3,5 % m/m) donde la concentración de cloruro correspondiente es 0,59 Mol/L. Este valor, según se aprecia en la **Figura 6.55**, corresponde a una zona donde la C_s es constante. Por lo tanto, para utilizar la ecuación (4.4), se toma como valor de C_s 2,4 %/cemento.

Empleando la ecuación mencionada, es posible predecir el perfil de concentración de cloruro en función de la profundidad y del tiempo, **Figura 6.56**. Se puede apreciar que para $x = 1$ cm (correspondiente al espesor de recubrimiento) la concentración de cloruro al mes de iniciado el ensayo, es de aproximadamente 1%/cemento, valor muy por encima del umbral para generar corrosión por picado sobre el acero [12]. Luego de 3 años de exposición, dicha concentración es de aproximadamente 2,3 %/cemento. Esa alta concentración justifica la aparición de productos de corrosión conteniendo cloruro, tal como fue identificado a través de los análisis por difracción de rayos X.

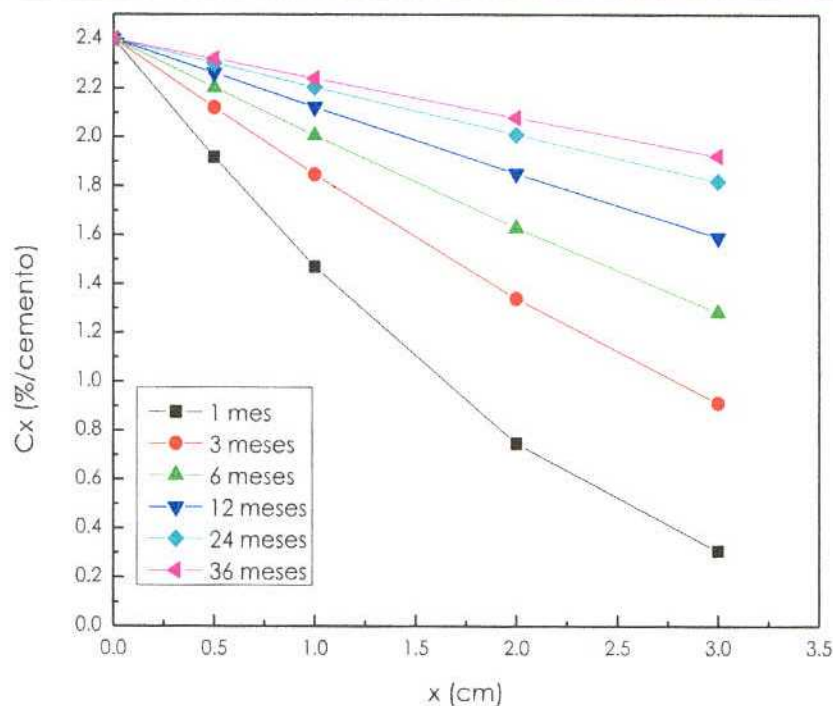


Figura 6.56. Perfiles de concentración de cloruro en función de la profundidad, para diferentes tiempos de exposición.

Se puede notar que en los ensayos realizados para determinar el coeficiente D_{ef} no se evaluó el efecto conjunto de la carbonatación. No obstante, con el resultado obtenido de $D_{ef} = 7,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ se estaría estimando la peor condición; ya que se ha reportado en la bibliografía [82] que el frente carbonatado tiende a retrasar o retardar la difusión del ión cloruro, por la formación de CaCO_3 generado durante la carbonatación y que bloquea los poros. Por otra parte, así como se ha mencionado para los procesos de carbonatación del mortero, los resultados de coeficientes de difusión de cloruro obtenidos en mortero y en hormigón, no son del todo comparables [75]. Sin embargo, se observa que el valor obtenido está dentro de los valores normalmente medidos y publicados en otros trabajos [83], [84].

Referencias

- [1] M.R. Tabrizi, S.B. Lyon, G. E. Thompson and J.M. Ferguson. "The long-term corrosion of aluminium in alkaline media". *Corrosion Science*, 32, 7, (1991), p. 733-742.
- [2] R. D. Armstrong and V. J. Braham. "The mechanism of aluminium corrosion in alkaline solutions". *Corrosion Science*, 38, 9, (1996), p. 1463-1471.
- [3] J. Zhang, M. Klasky, B. C. Letellier. "Review. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions". *Journal of Nuclear Materials*, 384, (2009), p. 175-189.
- [4] S.-I. Pyun, S.-M. Moon, S.-H. Ahn, S. -S Kim. "Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution". *Corrosion Science*, 41, (1999), p. 653-667.
- [5] M. Pourbaix. "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". NACE International Cebelcor. Second English Edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston TX, (1974).
- [6] F. Tittarelli, T. Bellezze. "Investigation of the major reduction reaction occurring during the passivation of galvanized steel rebars". *Corrosion Science*, 52, (2010), p. 978-983.
- [7] A. Macias and C. Andrade. "The behavior of galvanized steel in chloride-containing alkaline solutions – I. The influence of the cation". *Corrosion Science*, 30, 4/5, (1990), p. 393-407.
- [8] C. Andrade and C. Alonso. "Electrochemical Aspects of Galvanized Reinforcement Corrosion". Chapter 5 in *Galvanized Steel Reinforcement in Concrete*, S.R. Yeomans (Editor), Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford, UK, (2004).
- [9] S. Thomas, I.S. Cole, M. Sridhar, N. Birbilis. "Revisiting zinc passivation in alkaline solutions". *Electrochimica Acta*, 97, (2013), p. 192-201.
- [10] G. Prentice, Y.-C. Chang and X. Shah. "A model for the passivation of the zinc electrode in alkaline electrolyte". *Journal of Electrochemical Society*, 138, 4, (1991), p. 890-894.
- [11] S.B. Farina, G.S. Duffó. "Corrosion of zinc in simulated carbonated concrete pore solutions". *Electrochimica Acta*, 52, (2007), p. 5131-5139.
- [12] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro. "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar". *Cement and Concrete Research*, 30, (2000), p. 1047-1055.
- [13] M. Moreno, W. Morris, M.G. Alvarez, G.S. Duffó. "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content". *Corrosion Science* 46, (2004), p. 2681-2699.

- [14] F. Zhang, J. Pan, C. Lin. "Localized corrosion behaviour of reinforcement steel in simulated concrete pore solution". *Corrosion Science*, 51, (2009), p. 2130–2138.
- [15] W. Chen, R.-G. Du, C.-Q. Ye, Y.-F. Zhu, C.-J. Lin. "Study on the corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques". *Electrochimica Acta*, 55, (2010), p. 5677–5682.
- [16] H. J. Cleary and N.D. Greene. "Corrosion Properties of iron and steel". *Corrosion Science*, 7, (1967), p. 821–831.
- [17] P. Ghodsa, O.B. Isgora, J.R. Brownb, F. Bensebaac, D. Kingstons. "XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties". *Applied Surface Science*, 257, 10, (2011), p. 4669–4677.
- [18] J. Kruger and J.P. Calvert. "Discussion of Ellipsometric-potentiostatic studies of iron passivity. I. Anodic film growth in slightly basic solutions". *Journal of Electrochemical Society*, 114, 1, (1967), p. 43–49.
- [19] U. Nürnberger. "Corrosion of metals in contact with mineral building materials". *Otto-Graf-Journal*, 12, (2001), p. 69-80.
- [20] V. I. Birss and M. T. Shevalier. "The Lead Anode in Alkaline Solutions. I. The Initial Oxidation Processes". *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical science and technology*, 134, 4, (1987), p. 802-808.
- [21] V. I. Birss and M. T. Shevalier. "The Lead Anode in Alkaline Solutions. II. The Mechanism of PbO Film Formation". *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical science and technology*, Vol. 134, N° 7, (1987), p. 1594-1600.
- [22] V. I. Birss and M. T. Shevalier. "The Lead Anode in Alkaline Solutions. III. Growth of Thick PbO Films". *Journal of Electrochemical Society: Electrochemical science and technology*, Vol. 137, N°. 9, (1990), p. 2643-2647.
- [23] V. I. Birss and W. Wauds. "The initial stages of lead oxidation in pH 9 to 14 aqueous solutions". *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 67, (1989), p.1098-1104.
- [24] A. J. Bard. "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements". Volume 1. Marcel Dekker, INC, New York, United States of America, (1973).
- [25] M.A. Amin, S. S. Abdel Rehim. "Pitting corrosion of lead in sodium carbonate solutions containing NO_3^- ions". *Electrochimica Acta*, 49, (2004), p. 2415–2424
- [26] A. M. Shmas El Din and F. M Abd El Wahab. "The behavior of copper-zinc alloys in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization". *Corrosion Science*, 17, (1977), p. 49-58.

- [27] L.E.A. Berlouis, D.A. Mamman, I.G. Azpuru. "The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing fluoride, studied by in situ ellipsometry". *Surface Science* 408, (1998), p. 173–181.
- [28] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh. "Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review". *Corrosion Science*, 46, (2004), p. 109–135.
- [29] G. Bianchi, P. Longhi. "Copper in sea-water, potential-pH diagrams". *Corrosion Science*, 13, (1973), p. 853–864.
- [30] A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans. "Corrosion behavior of copper alloys in chloride media". *Materials and Design* 30, (2009), p. 2425–2430.
- [31] M. Pérez Sánchez, Souto R.M., Barrera M., González S., Salvarezza R.C., Arvía A. J., "A mechanistic approach to the electroformation of anodic layers on copper and their electroreduction in aqueous solutions containing NaHCO_3 and Na_2CO_3 ". *Electrochimica Acta*, 38 (5), (1993), p. 703–715.
- [32] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez. "Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium". *Electrochimica Acta* 49, (2004), p. 3049–3056.
- [33] M. Kouřil, P. Novák, M. Bojko. "Threshold chloride concentration for stainless steels activation in concrete pore solutions". *Cement and Concrete Research*, 40, (2010), p. 431–436.
- [34] L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor. "The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides". *Electrochimica Acta*, 56, (2011), p. 5280–5289.
- [35] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor. "Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media". *Cement & Concrete Composites*, 34, (2012), p.1075–1081.
- [36] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore, P. Pedferri. "Behaviour of stainless steel in simulated concrete pore solution". *British Corrosion Journal*, 31, 3, (1996), p. 218–222.
- [37] S. Randström, M. Adari. "Critical chloride threshold levels for stainless steel reinforcement in pore solutions". *Corrosion and Prevention* 046, (2009). Presentado en Coffs Harbour, NSW, Australia, 15–18 November, 2009.
- [38] A. Bautista, G. Blanco, F. Velasco. "Corrosion behaviour of low-nickel austenitic stainless steels reinforcements: A comparative study in simulated pore solutions". *Cement and Concrete Research* 36, (2006), p.1922–1930.
- [39] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. P. Polder. *Corrosion of Steel in Concrete*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2004).

- [40] G. E. Monfore and Borje Ost. "Corrosion of Aluminum Conduit in Concrete". Journal of the Portland Cement Association Research and Development Laboratories, 7, 1, (1965), p. 10-22.
- [41] C. Vargel. "Corrosion of Aluminium". Publishing Editor David Sleeman, Elsevier Ltd., Oxford, (2004).
- [42] J. A. Gonzalez Fernandez. "Control de la Corrosión. Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas". Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España, (1989).
- [43] R. Carranza. "Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión". Instituto de Tecnología, Prof. Jorge A. Sabato. Apuntes de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, (2009).
- [44] L. L. Shreir. "Corrosion. Volume 1. Metal/ Environment Reactions". Second Edition. Newnes-Butterworths, London. (1979).
- [45] E. R. Ruiz; C. M. Méndez, J. E. Thomas, C. D. Gruber. "Corrosión severa en paredes de aluminio de cámaras de secado". Revista Ciencia y Tecnología de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, 9, 9, (2007), p. 51-58.
- [46] H. Kinoshita, P. Swift, C. Upton, B. Carro-Mateo, G. Marchand Nick Collier, N. Milestone. "Corrosion of aluminium metal in OPC- and CAC-based cement matrices". Cement and Concrete Research, 50, (2013), p. 11-18.
- [47] S. R. Yeomans. "Galvanized Steel in Concrete: An Overview. Chapter 1". Galvanized Steel Reinforcement in Concrete. S.R. Yeomans (Editor), Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford, UK, (2004).
- [48] T. J. Langill and B. Dugan. "Zinc Materials for Use in Concrete. Chapter 4". Galvanized Steel Reinforcement in Concrete. S.R. Yeomans (Editor), Elsevier Ltd., Kidlington, Oxford, UK, (2004).
- [49] S. R. Yeomans. "Performance of Black, Galvanized, and Epoxy-Coated Reinforcing Steels in Chloride-Contaminated Concrete". Corrosion, 50, 1, (1994), p. 72-81.
- [50] S.R. Yeomans, "Corrosion of the zinc alloy coating in galvanized reinforced concrete". Proceedings of the Corrosion'98, Paper 653, NACE International, Houston, (1998).
- [51] ASTM C 876. Standard test method for half-cell potential for uncoated reinforcing steel in concrete. American Society of Testing and Materials, Philadelphia, (1991).
- [52] G.K. Glass, C.I. Page and N.R. Short. "Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars". Corrosion Science, 32, 12, (1991), p. 1283-1294.

- [53] D. A. Whiting and M.A. Nagi. "Electrical Resistivity of Concrete. A Literature Review". Portland Cement Association. Research & Development Information. Illinois, (2003).
- [54] K. Hornbostel, C. K. Larsen, M. R. Geiker. "Relationship between concrete resistivity and corrosion rate. A literature review. Cement and Concrete Composites, 39, (2013), p. 60-72.
- [55] C. Andrade, M. C. Alonso and J.A. Gonzalez. An initial effort to use the corrosion rate measurements for estimating rebar durability, in Corrosion Rates of steel in concrete. Berke, Chaker, Whiting, editors. ASTM STP 1065. (1990).
- [56] C. Andrade, C. Alonso. "On-site measurements of corrosion rate of reinforcements". Construction and Building Materials 15, (2001), p. 141-145.
- [57] G. S. Duffó, S.B. Farina, F.M. Schulz. "Corrosion of steel drums containing cemented ion-exchange resins as intermediate level nuclear waste. Journal of Nuclear Materials, 438, 1-3, (2013), p. 116-125.
- [58] U. Müller, K. Rübner. "The microstructure of concrete made with municipal waste incinerator bottom ash as an aggregate component". Cement and Concrete Research, 36, (2006), p. 1434-1443.
- [59] Institute of Materials, Mineral & Mining. M. Raupach, B. Elsener, R. Polder and J. Mietz. "Corrosion of reinforcement in concrete. Mechanisms, monitoring, inhibitors and rehabilitation techniques". European Federation of Corrosion, Number 38, Woohhead Publishing Limited. Cambridge, England, (2007).
- [60] J. R. Myers and A. Cohen. "Conditions Contributing to underground Copper Corrosion". Research and Technology. American Water Works Association Journal, (1984), p. 68-71.
- [61] B. Rosborg, L. Werme. "The Swedish nuclear waste program and the long-term corrosion behavior of copper". Journal of Nuclear Materials, 379, (2008), p. 142-153.
- [62] K.P Fitz Gerald, J. Nairn, G. Skennerton, A. Atrens. " Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper". Corrosion Science, 48, (2006), p. 2480-2509.
- [63] S. González, R. M. Souto, R. C. Salvarezza and A. J. Arvía. "A mechanistic approach to the electroformation of Anodic Layers on copper and their breakdown in Na_2SO_4 containing aqueous solutions". Progress in the understanding and prevention of corrosion, 2, The Institute of Materials for the Sociedad Española de Química Industrial, (1993), p. 1161-1165.

- [64] K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Miller and T. E. Graedel. "The characterization of patina components by X-ray diffraction and evolved gas analysis". *Corrosion Science*, 27, 7, (1987), p. 680-684.
- [65] H. Ha, C. Taxen, K. Williams, J. Scully. "Effects of selected water chemistry variables on copper pitting propagation in potable water". *Electrochimica Acta* 56, (2011), p. 6165-6183.
- [66] M. Kouřil, P. Novák, M. Bojko. "Limitations of the linear polarization method to determine stainless steel corrosion rate in concrete environment". *Cement & Concrete Composites*, 28, (2006), p. 220-225.
- [67] M. C. García-Alonso, M. L. Escudero, J. M. Miranda, M. I. Vega, F. Capilla, M. J. Correia, M. Salta, A. Bennani, J. A. González. "Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete". *Cement and Concrete Research*, 37, (2007), p. 1463-1471.
- [68] M. C. García-Alonso, J. A. González, J. M. Miranda, M. L. Escudero, M. J. Correia, M. Salta, A. Bennani. "Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar". *Cement and Concrete Research*, 37, (2007), p. 1562-1569.
- [69] P. Gu, S. Elliott, J. J. Beaudoin and B. Arsenault. "Corrosion resistance of stainless steel in chloride contaminated concrete". *Cement and Concrete Research*, 26, 8, (1996), p. 1151-1156.
- [70] D. Addari, B. Elsener, A. Rossi. "Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions". *Electrochimica Acta*, 53, (2008), p. 8078-8086.
- [71] Robert D. Moser, Preet M. Singh, Lawrence F. Kahn, Kimberly E. Kurtis. "Chloride-induced corrosion resistance of high-strength stainless steels in simulated alkaline and carbonated concrete pore solutions". *Corrosion Science* 57, (2012), p. 241-253.
- [72] Carmen Andrade, Victor Castelo, Cruz Alonso, José A. González. "The determination of the Corrosion rate of Steel Embedded in Concrete by the Polarization Resistance and AC Impedance Methods". *American Society for Testing and Materials* 1916 Race Street, Philadelphia, (1986).
- [73] W. López, J. A. González. "Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement". *Cement and concrete research*, 23, (1993), p. 368-376.
- [74] A. Raharinaivo, P. Brevet, G. Grimaldi, G. Pannier. "Relationships between concrete deterioration and reinforced-steel corrosion". *Durability of building materials*, 4, (1986), p. 97-112.

- [75] R. Francois and J. C. Maso. "Effect of damage in reinforced concrete on carbonation or chloride penetration". *Cement and Concrete Research*, 18, (1988), p. 961-970.
- [76] E. Vesikari. "Carbonation and chloride penetration in concrete, with special objective of service life by the factor approach". Research report, VTT-R-04771-09, Finland, (2009).
- [77] Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, E. R. Irassar. "Durabilidad del hormigón estructural". La Plata, Argentina, (2001).
- [78] Y. F. Houst, F.H. Wittmann. "Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation". *Cement and Concrete Research*, 32, (2002), p. 1923-1930.
- [79] I. Monteiro, F. A. Branco, J. de Brito, R. Neves. "Statical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures". *Construction and Building Materials*, 29, (2012), p. 263-269.
- [80] K. Tuutti. "Corrosion of steel in concrete". Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm (1982).
- [81] F. Marotta. "Studio del comportamento a corrosion di fusti acciaio al carbonio contenenti rifiuti radioattivi di basso-medio livello". Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria dei Materiali. Politecnico di Milano, (2011).
- [82] N. M. Ihekweba, B. B. Hope and C. M. Hansson. "Carbonation and electrochemical chloride extraction from concrete". *Cement and Concrete Research*, 26, 7, (1996), p. 1095-1107.
- [83] C. Andrade, R. d'Andrea, N. Rebolledo. "Chloride ion penetration in concrete: The reaction factor in the electrical resistivity model". *Cement & Concrete Composites*, 47, (2014), p 41-46.
- [84] F. M. Schulz Rodríguez. "Evaluación de barreras ingenieriles para la construcción del repositorio de residuos radiactivos de media actividad". Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato, Argentina, (2009), Capítulo 4.

CAPÍTULO 7

7. Conclusiones

- Por medio del empleo de pequeñas probetas de mortero con distintos metales embebidos en ellas, y en ensayos de 40 meses de duración, fue posible evaluar la velocidad de corrosión del aluminio, cinc, acero al carbono SAE 1040, plomo, cobre y acero inoxidable AISI 304 bajo distintas condiciones medioambientales variando el contenido de cloruro, el grado de humedad y la posibilidad de carbonatación.
- La influencia que tienen las variables estudiadas sobre la resistencia a la corrosión de los materiales ensayados depende de cada metal en particular. Por ejemplo, mientras que la presencia de cloruro es considerada como nociva para la mayoría de los metales, para el caso del plomo embebido en mortero se encuentra que su presencia facilita su pasivación.
- El ranking de los materiales en cuanto a su resistencia a la corrosión en mortero depende del ambiente al que fueron expuestos, pero en líneas generales se encuentra que el acero inoxidable AISI 304 es el más resistente de todos los materiales ensayados (con velocidades de corrosión del orden de $1 \times 10^{-4} \text{ mm.año}^{-1}$), mientras que el aluminio es el que en la mayoría de los sistemas presenta el peor comportamiento (con velocidades de corrosión de hasta $0,1 \text{ mm.año}^{-1}$). Estos resultados pueden ser aplicados directamente para predecir la durabilidad de diversos componentes metálicos embebidos en hormigón.
- El trazado de curvas de polarización en soluciones simuladas de poro es una herramienta sencilla, rápida y útil para caracterizar el comportamiento general de los metales en el sistema real (mortero), y determinar la influencia de determinadas variables como el contenido de cloruro y el pH del medio.

- El conocimiento de los parámetros de transporte del mortero tales como la velocidad de carbonatación y el coeficiente de difusión de cloruro permite calcular teóricamente el tiempo de inducción del proceso de corrosión. Sin embargo, ese tiempo no se ve inmediatamente reflejado en las mediciones del potencial de corrosión y la resistencia de polarización de los metales embebidos en mortero.
- La determinación electroquímica de la velocidad de corrosión instantánea a partir de la medición de la resistencia de polarización por la técnica del pulso galvanostático provee resultados consistentes con la técnica gravimétrica en la mayoría de los sistemas. Quedan excluidos de este grupo el aluminio en todas las condiciones estudiadas y el cinc bajo ciertas condiciones experimentales (en mortero contaminado con 1% Cl^- m/m y sumergido en agua de mar). Esta conclusión se deriva del hecho de que la constante "B" de la ecuación de Stern-Geary en dichos sistemas provee valores por fuera del rango previsto.
- A partir de los resultados de la presente tesis se concluye que la medición de la resistencia de polarización, medida por pulso galvanostático, es una herramienta no destructiva válida para conocer la velocidad de corrosión instantánea de la mayoría de los metales que se encuentran embebidos en mortero, técnica que hasta el presente sólo había sido empleada en aceros de diversos tipos.
- Se obtuvieron valores de "B" que pueden resultar útiles para determinar la velocidad de corrosión instantáneas de diversos metales embebidos en mortero y bajo diferentes condiciones.
- En todos los sistemas estudiados, excepto para el acero inoxidable, para concentraciones de cloruro entre 0,3 y 1% m/m (por masa de cemento), se observan cambios apreciables en la velocidad de corrosión; factor que deber ser tenido en cuenta al predecir la durabilidad de estructuras reales. Se debe tener en cuenta que estos resultados fueron obtenidos para probetas fabricadas con mortero y que la extensión a hormigones necesitaría ser corroborada.

Epílogo

Como consecuencia del presente trabajo han quedado cuestiones abiertas desde el punto de vista electroquímico que, eventualmente, pueden servir de punto de partida a futuros trabajos. Algunas de estas cuestiones son las que se plantean a continuación:

1. Para el aluminio en todas las condiciones ensayadas (y para el cinc en probetas contaminadas con 1% Cl^- m/m y sumergidas en agua de mar), la constante "**B**" de la ecuación de Stern-Geary cae fuera del rango previsto para esta constante. La principal consecuencia de este hecho es que para esos sistemas, la medición de la resistencia de polarización no proporciona la velocidad de corrosión real.
2. Se encuentra que el plomo, en presencia de cloruro en medio alcalino, presenta una resistencia a la corrosión mayor que en ausencia de este ion. Es decir, el sistema se comporta como si el cloruro tuviera un efecto pasivante. ¿Cuál es la especie que forma el cloruro en dichas condiciones y que protege al plomo de la corrosión?
3. Luego de transcurrido el tiempo necesario para que las especies agresivas (frente carbonatado o cloruro) lleguen a la superficie del metal, calculado a partir del conocimiento de los parámetros de transporte correspondientes, no se observan cambios apreciables en los parámetros electroquímicos medidos (potencial de corrosión y resistencia de polarización). ¿Será necesario un tiempo de inducción mayor que el previsto por el diagrama de Tuutti?