

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

EFFECTO DE LA RESISTIVIDAD DE LA MATRIZ Y EL
CONTENIDO DE OXÍGENO EN LA CORROSIÓN DE
ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO (*)

por Ing. Enzo D. Gomez

Directores

Dr. Gustavo S. Duffó
Ing. Damián R. Vazquez

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2017

***“La educación es todo lo que queda una vez que olvidamos
todo lo que aprendimos en la escuela.”***

Albert Einstein

Dedicado a mi abuela Clara y mi tía Rosario.

Mi educación será siempre su legado.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos.....	VII
Datos relacionados a la tesis.....	IX
Índice de figuras y tablas.....	XI
Resumen.....	XV
Abstract.....	XVII

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN	1
1.1. Marco Conceptual	5
1.1.1. Hormigón y hormigón armado	5
1.1.2. Estructura del hormigón	6
1.1.3. Corrosión en armaduras de hormigón armado	9
1.2. Breve resumen del estado del conocimiento	20
1.3. Bibliografía	22

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.1. Metodología general.....	26
2.2. Fabricación de probetas.....	29
2.2.1. Materiales utilizados.....	29
2.2.2. Preparación de los materiales	32
2.2.3. Dosificación de los materiales	35
2.2.4. Preparación de moldes	35
2.2.5. Proceso de fabricación.....	37
2.2.6. Fabricación de Ambientes de exposición	40
2.2.7. Detalles de la fabricación	41
2.3. Mediciones	44
2.3.1. Materiales y equipos de medición	44
2.3.2. Técnicas de medición.....	46
2.3.3. Tratamiento de datos medidos	61
2.4. Bibliografía	62

Capítulo 3

RESULTADOS	65
3.1. Monitoreo temporal de parámetros.....	65
3.1.1. Potencial de corrosión (E_{CORR}).....	65
3.1.2. Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}).....	69
3.1.3. Corriente límite de oxígeno (i_{O_2}).....	74
3.1.4. Resistividad (ρ_M).....	78
3.2. Bibliografía.....	82

Capítulo 4

DISCUSIÓN	83
4.1. Relación entre el potencial de corrosión y otros parámetros medidos	83
4.1.1. Potencial de corrosión – Velocidad de corrosión.....	83
4.1.2. Potencial de corrosión – Resistividad.....	88
4.1.3. Potencial de corrosión – Corriente límite de oxígeno.....	90
4.2. Relación entre la velocidad de corrosión y otros parámetros de la matriz	91
4.2.1. Velocidad de corrosión – Resistividad.....	91
4.2.2. Velocidad de corrosión – Corriente límite de oxígeno.....	94
4.3. Relación entre los parámetros de la matriz.....	95
4.4. Discusión final sobre los resultados	98
4.5. Bibliografía.....	99

Capítulo 5

CONCLUSIONES	101
5.1. Relevancia de la información obtenida.....	102
5.2. Líneas de trabajo futuras.....	102

Anexo 1: Dosificación de los materiales	105
--	------------

Anexo 2: Peso de barras de acero al carbono	109
--	------------

Agradecimientos

- A mis directores Gustavo Duffó y Damián Vazquez, por su constante dedicación, apoyo y seguimiento durante la elaboración de esta tesis.
- A mi compañero de grupo de trabajo Jhon Torres, por su colaboración, compañerismo y amistad en las tantas horas de trabajo compartidas.
- A todas las personas y empresas que aportaron en la realización de esta tesis:
 - ❖ Al centro técnico de Loma Negra, puntualmente a Patricio Corallo y Juan Domínguez, por brindarme de manera desinteresada el cemento utilizado.
 - ❖ A la empresa Transporte Checa SRL, por colaborar gratuitamente con el transporte de arena desde Santiago del Estero.
 - ❖ Al personal técnico de la CNEA, en particular del taller del departamento de corrosión y del área de mecanizados, por su ayuda en la preparación de materiales.
 - ❖ A los miembros del departamento de corrosión, por la buena voluntad, compañerismo y ayuda recibida en diferentes ocasiones.
- A Ricardo Schiava, Juan Castellano y Guillermo Sanmarco, por la fe depositada en mí, la motivación y apoyo brindado para realizar esta maestría.
- A mis padres, hermanos, tías, primos y abuela, por el amor y el apoyo que me brindan constantemente de manera incondicional.
- A mis amigos queridos: Gonzalo y Gisela, por su amistad y apoyo incondicional aún en la distancia.
- A mis compañeros de maestría, Belén, Patricio, Magali, Edgar, Guillermo, Daiana, Silvana y Constanza, por ser los pilares emocionales que me mantuvieron fuerte durante estos dos años de desarraigo. ¡Ayer mis compañeros, hoy y siempre mis amigos!
- A mis nuevos amigos de CNEA: los grupos “los Materialistas” y “América Resiste”. Sus recuerdos y amistad los llevare siempre en mi mente y corazón.
- Al instituto Jorge Sábato, y mediante él, a la Universidad Nacional de San Martín y la Comisión Nacional de Energía Atómica, por la calidad de la formación recibida.
- Al Estado Nacional Argentino, por la oportunidad de acceder a mi educación de postgrado de manera gratuita.

Datos relacionados a la tesis

Proyectos en los que se enmarca el trabajo

Proyecto:	Degradación de materiales de las barreras ingenieriles de repositorios de residuos nucleares.	
Código:	Proyecto interno	
Institución:	Gerencia de Materiales - CNEA	
Director/es:	Ricardo M. Carranza y Gustavo S. Duffó	
	Inicio: 2016	Finalización: 2016
Monto asignado:	\$ 20.667	

Proyecto:	Desarrollo de sensores electroquímicos para el seguimiento de la corrosión de estructuras de hormigón pre y postensados.	
Código:	PIP 00010	
Institución:	CONICET	
Director/es:	Gustavo S. Duffó	
	Inicio: 2013	Finalización: 2017
Monto asignado:	\$ 33.000	

Proyecto:	Estudio de la degradación de barreras ingenieriles en repositorios de residuos nucleares.	
Código:	PICT/20120239	
Institución:	CNEA	
Director/es:	Ricardo M. Carranza	
	Inicio: 2014	Finalización: 2017
Monto asignado:	\$ 441.000	

Presentaciones en congresos

- **“Durabilidad de contenedores de residuos de bajo nivel de actividad: estudio de parámetros que regulan la corrosión de armaduras en la estructura de hormigón”** – E. D. Gomez, D. R. Vázquez y G. S. Duffó – XLIII Reunión Anual y III Encuentro Latinoamericano de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear. Buenos Aires, 21 al 25 de Noviembre de 2016.
- **“Electrical resistivity and oxygen flow in the corrosion of steel embedded in mortar”** – G.S. Duffó, D.R. Vázquez and E.D. Gomez – Aceptado en Eurocorr 2017 and 20th International Corrosion Congress. Praga (República Checa) 3 al 7 de Septiembre de 2017.
- **“Efecto de la resistividad de la matriz y el contenido de oxígeno en la corrosión de estructuras de hormigón armado”** – G.S. Duffó, E.D. Gomez y D.R. Vázquez – Enviado para su aceptación a 17° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET-SAM, 18-20 de Octubre de 2017, Copiapó-Chile.

Índice de figuras y tablas

Capítulo 1

Figura 1.1 – Instrumentos de medición externos e internos.....	4
Figura 1.2 – Esquema de la estructura del hormigón.....	7
Figura 1.3 – Modelo del desarrollo de la corrosión en armaduras de hormigón.....	10
Figura 1.4 – Modelo de corrosión de Tuutti modificado.....	11
Figura 1.5 – Factores que influyen en la difusión de CO ₂	12
Figura 1.6 – Flujo de electrones y de iones durante el proceso.....	15
Figura 1.7 – Comportamiento del proceso como un circuito eléctrico cerrado.....	16
Figura 1.8 – Velocidad de corrosión en función de la humedad del hormigón.....	18
Tabla 1.1 – Recomendación basada en el valor del potencial de corrosión.....	3
Tabla 1.2 – Recomendación basada en el valor del potencial de corrosión y las condiciones ambientales.....	3
Tabla 1.3 – Recomendación basada en el valor de la velocidad de corrosión.....	3
Tabla 1.4 – Recomendación basada en el valor de la resistividad.....	3
Tabla 1.5 – Condiciones regulan el proceso de corrosión.....	17
Tabla 1.6 – Clasificación de velocidad de corrosión.....	19

Capítulo 2

Figura 2.1 – Diseño de la probeta utilizada.....	27
Figura 2.2 – Detalles de la barra y sus posiciones dentro de las probetas.....	28
Figura 2.3 – Curvas granulométricas del material disponible.....	31
Figura 2.4 – Métodos de limpieza de agregados. Tamizado y lavado.....	33
Figura 2.5 – Segregado post limpieza y cuarteo para garantizar la representatividad granulométrica.....	34
Figura 2.6 – Preparación de las barras de acero. Corte, limpieza y delimitación de área.....	35
Figura 2.7 – Moldes tipo zigzag.....	36
Figura 2.8 – Base de acrílico para asegurar la posición de las barras.....	36
Figura 2.9 – Molde preparado para el colado.....	37
Figura 2.10 – Elementos utilizados para la fabricación del mortero.....	38
Figura 2.11 – Colocación y compactación por capas del mortero.....	39
Figura 2.12 – Compactación general e impermeabilización del mortero.....	39
Figura 2.13 – Desmolde posterior al fragüe.....	40
Figura 2.14 – Ambientes de 98% HR utilizados para curado y exposición.....	41
Figura 2.15 – Enumeración de probetas.....	42
Figura 2.16 – Potenciostatos utilizados para las mediciones regulares.....	44
Figura 2.17 – Electrodo de referencia de calomel saturado.....	45
Figura 2.18 – Soportes utilizados como contraelectrodos externos.....	45
Figura 2.19 – Medición de E _{CORR} en barras pasivas.....	47
Figura 2.20 – Medición de E _{CORR} en barras activas.....	48
Figura 2.21 – Mediciones de E _{CORR} para evaluar interferencia con ensayo de EIS. La interrupción en las curvas representa la ejecución del ensayo de EIS.....	48
Figura 2.22 – Variables de ingreso para el ensayo de pulso galvanostático.....	50
Figura 2.23 – Configuración de las conexiones en el pulso galvanostático.....	50
Figura 2.24 – Diagrama “E vs t” obtenido del pulso galvanostático.....	50
Figura 2.25 – Circuito Randles que representa el comportamiento eléctrico del armadura.....	51

Figura 2.26 – Polarización en barras de acero al carbono para un pulso de 0,25 μ A.....	52
Figura 2.27 – Variables de ingreso para el ensayo de pulso potencioestático.	54
Figura 2.28 – Configuración de las conexiones en el pulso potencioestático.....	54
Figura 2.29 – Diagrama “I vs t” obtenido del pulso potencioestático	55
Figura 2.30 – Curvas de polarización catódica para todos los ambientes.....	56
Figura 2.31 – Curvas de polarización catódica: determinación de E_P	57
Figura 2.32 – Variables de ingreso para el ensayo de impedancia.	58
Figura 2.33 – Configuración de las conexiones en la impedancia.....	58
Figura 2.34 – Diagramas “R vs f” y “ Φ vs f” obtenidos del ensayo de impedancia.	58
Figura 2.35 – Circuito tipo Randles.....	59
Figura 2.36 – Fabricación de la celda para determinar el coeficiente de forma geométrico (K_F). ..	59
Figura 2.37 – Relación entre resistividad y resistencia para la configuración de medición.....	60
Figura 2.38 – Esquema de cálculo de i_{CORR}	61
Figura 2.39 – Esquema de cálculo de i_{O_2}	61
Figura 2.40 – Esquema de cálculo de ρ_M	61
Tabla 2.1 – Composición química de los aceros utilizados en la fabricación de probetas.	29
Tabla 2.2 – Características del cemento portland normal utilizado.....	30
Tabla 2.3 – Granulometrías de curvas límites y arenas consideradas.....	31
Tabla 2.4 – Dosificaciones para el volumen de mortero de una probeta.	35
Tabla 2.5 – Cantidad de NaCl adicionada en la fabricación del mortero de una probeta.....	35
Tabla 2.6 – Dosificaciones de soluciones preparadas para ambientes de exposición.	41
Tabla 2.7 – Cronograma de fabricación de probetas.....	42
Tabla 2.8 – Distribución de probetas en los ambientes de exposición.....	43
Tabla 2.9 – Código de identificación y seguimiento de barras.....	43
Tabla 2.10 – Pruebas realizadas y parámetros medidos.	46
Tabla 2.11 – Criterio de susceptibilidad a la corrosión en base al valor de E_{CORR}	49
Tabla 2.12 – Criterio de aplicación de corriente para el pulso galvanostático.....	53
Tabla 2.13 – Clasificación de la velocidad de corrosión.	53
Tabla 2.14 – Variación de la resistencia del mortero luego de ser extraído del ambiente de exposición.....	56
Tabla 2.15 – Resistencias medidas para las soluciones de KCl a diferentes concentraciones.....	60

Capítulo 3

Figura 3.1 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad ambiente.	66
Figura 3.2 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad del 98%.....	66
Figura 3.3 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.	67
Figura 3.4 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.	67
Figura 3.5 – Mediciones del E_{CORR} en probetas con cloruros en humedad ambiente.....	68
Figura 3.6 – Mediciones del E_{CORR} en probetas con cloruros en humedad del 98%.....	68
Figura 3.7 – Mediciones del E_{CORR} en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros. ...	69
Figura 3.8 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad ambiente.....	70
Figura 3.9 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad del 98%.	70
Figura 3.10 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.....	71
Figura 3.11 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.....	71
Figura 3.12 – Mediciones de i_{CORR} en probetas con cloruros en humedad ambiente.	72
Figura 3.13 – Mediciones de i_{CORR} en probetas con cloruros en humedad del 98%.	72
Figura 3.14 – Mediciones de i_{CORR} en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros. ..	73
Figura 3.15 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros en humedad ambiente.	74

Figura 3.16 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros en humedad del 98%.....	75
Figura 3.17 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.	75
Figura 3.18 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.	76
Figura 3.19 – Mediciones de i_{O_2} en probetas con cloruros en humedad ambiente.	76
Figura 3.20 – Mediciones de i_{O_2} en probetas con cloruros en humedad del 98%.....	77
Figura 3.21 – Mediciones de i_{O_2} en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros.	77
Figura 3.22 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros en humedad ambiente.	78
Figura 3.23 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros en humedad del 98%.....	79
Figura 3.24 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.	79
Figura 3.25 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.	80
Figura 3.26 – Mediciones de ρ_M en probetas con cloruros en humedad ambiente.	80
Figura 3.27 – Mediciones de ρ_M en probetas con cloruros en humedad del 98%.....	81
Figura 3.28 – Mediciones de ρ_M en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros.	81

Capítulo 4

Figura 4.1 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} que incluye todas las mediciones realizadas sobre las barras de acero al carbono de todas las probetas. Se marcan los criterios de evaluación según norma ASTM, para E_{CORR} , y según diferentes autores para los valores de i_{CORR}	84
Figura 4.2 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} que considera mediciones sobre barras activas.	85
Figura 4.3 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} para barras activas embebidas en probetas sumergidas.	86
Figura 4.4 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} para barras activas embebidas en probetas sometidas a humedad ambiente.	87
Figura 4.5 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} para barras activas embebidas en probetas sometidas a humedad del 98 %. Se incluye un ajuste matemático de los datos medidos.	88
Figura 4.6 – Relación entre el E_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas. Se marcan los criterios de evaluación según norma ASTM C876.	89
Figura 4.7 – Relación entre el E_{CORR} de barras activas y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas. Se incluye la relación propuesta por Morris et al.	89
Figura 4.8 – Relación entre el E_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de i_{O_2} de las probetas donde están embebidas. Se marcan los criterios de evaluación según norma ASTM C876.	90
Figura 4.9 – Relación entre el E_{CORR} de barras activas y el valor de i_{O_2} de las probetas donde están embebidas.	91
Figura 4.10 – Relación entre la i_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas.	92
Figura 4.11 – Relación entre la i_{CORR} de barras activas y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas. Se incluyen las relaciones planteadas por Alonso et al. y por Morris et al.	93
Figura 4.12 – Relación entre la i_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de i_{O_2} de las probetas donde están embebidas.	94
Figura 4.13 – Relación entre ρ_M y i_{O_2} que incluye todas las mediciones realizadas.	95
Figura 4.14 – Relación entre ρ_M y i_{O_2} que considera las mediciones en probetas cuyas barras evidencian estado activo.	97
Tabla 4.1 – Recomendaciones del Manual DURAR basadas en el valor de E_{CORR} y las condiciones ambientales [6].	84

Anexos

Figura A.1 – Secuencia de cálculo de proporción de materiales en el mortero.....106

Tabla A.1 – Denominación y peso de las barras de acero al carbono.....109

Resumen

Los principales parámetros que regulan el proceso de corrosión en estructuras de hormigón armado son la resistividad (ρ_M) y el flujo de oxígeno (i_{O_2}) a través de la matriz cementícea. Por otro lado, la medición del potencial de corrosión (E_{CORR}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}), permiten establecer la susceptibilidad a la corrosión y el avance de la degradación en las armaduras, dados un ambiente de exposición y una formulación de hormigón.

En el presente trabajo se busca establecer correlaciones entre estos parámetros, que permitan estimar el avance de la corrosión en armaduras, a corto y mediano plazo. Para ello, se fabricaron probetas de mortero (con y sin cloruros) con barras de acero, al carbono e inoxidable, embebidas en su interior. Estas probetas se sometieron durante 9 meses a diversas condiciones ambientales: 98% de humedad, humedad ambiente y sumergidas en agua. Durante este periodo, se midieron los parámetros electroquímicos que dan cuenta del estado del sistema (E_{CORR} , i_{CORR} , i_{O_2} y ρ_M) y se compararon en búsqueda de correlaciones útiles. Los resultados mostraron la existencia de relaciones muy complejas entre los parámetros medidos. Se pudo observar que:

- No es posible establecer relaciones que permitan predecir valores de i_{CORR} basándose en la medición de parámetros característicos de la matriz cementícea, como i_{O_2} o ρ_M .
- A pesar de las recomendaciones de la norma ASTM C-876, no es posible establecer el estado de una barra o armadura mediante la simple medición de su E_{CORR} .
- Los parámetros de la matriz (i_{O_2} y ρ_M) resultan inversamente proporcionales al contenido de humedad y de iones cloruros.
- Existe una relación directa entre E_{CORR} y los parámetros de la matriz. En consecuencia, el contenido de humedad y de iones cloruros también afecta a los valores de E_{CORR} .

Palabras claves: Corrosión, Hormigón armado, Flujo de oxígeno, Resistividad eléctrica.

Abstract

The main parameters that control the corrosion process in reinforced concrete structures are the resistivity (ρ_M) and the oxygen flow (i_{O_2}) through the cement matrix. Otherwise, the measurement of the corrosion potential (E_{CORR}) and the corrosion current density (i_{CORR}) allows the characterization of the corrosion susceptibility and the progress of the degradation of the reinforcement embedded in a particular type of concrete in certain environment.

The objective of this work is to establish correlations between the above mentioned parameters, allowing the estimation of the corrosion progress of reinforcements, both at short and medium terms. The parameters were measured in mortar specimens using embedded carbon steel and stainless steel bars. Two different types of specimens were prepared: one with non-chloride addition and the other with additions of sodium chloride in order to promote active corrosion. These specimens were exposed for 9 months to different environmental conditions: 98% relative humidity, laboratory humidity and immersed in water. The electrochemical parameters related to the state of the system (E_{CORR} , i_{CORR} , i_{O_2} and ρ_M) were measured and compared among them, searching for correlations. The results show the existence of very complex relationships between the measured parameters. It can be observed that:

- It is not possible to establish correlations to predict i_{CORR} values based on the cement matrix parameters measurements, such as i_{O_2} or ρ_M .
- In the spite of the standard ASTM C-876 recommendations, the condition of a reinforcing bar could not be established by the measurement of E_{CORR} .
- The cement matrix parameters (i_{O_2} and ρ_M) are inversely proportional to the water content of the pore and the chloride content of the matrix.
- The matrix parameters and the E_{CORR} measurements are directly proportional. As a consequence, the moisture and chloride content also affect the E_{CORR} values.

Keywords: Corrosion, Reinforced concrete, Oxygen flow, Electrical resistivity.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La combinación del hormigón (matriz) con varillas acero (refuerzo), forman el material compuesto que se conoce como hormigón armado. Sus bondades mecánicas, costo y durabilidad, lo convirtieron en el material de uso más extendido en todo el mundo. Históricamente la utilización del hormigón armado, se basó exclusivamente en las nobles características mecánicas que brinda el material. Estaba instalado el concepto de que un elemento de hormigón armado, “cuanto más resistente, más durable” era.

Un elemento de hormigón armado que está bien constituido, colado y curado ofrece una larga vida de servicio ante la mayoría de los ambientes naturales e industriales [1]. Sin embargo, existen ciertas condiciones ambientales que deterioran tanto al hormigón como a las armaduras, limitando la resistencia mecánica del material al punto tal de llegar a la falla. Durante varias décadas se observaron diversos casos de fallas prematuras en estructuras debido a la acción del ambiente en donde se ubicaban.

“Una larga vida de servicio es considerada sinónimo de durabilidad” [1]. Sin embargo, el medio ambiente al cual está sometida una estructura es primordial en términos de durabilidad. Un elemento durable bajo condiciones dadas, no necesariamente lo será bajo condiciones ambientales diferentes. Por lo tanto, ya no es suficiente con diseñar estructuras resistentes, además hay que asegurarse que las mismas mantengan buenas condiciones dentro del ambiente en el que prestan servicio.

La durabilidad puede ser definida como “la capacidad que tiene un elemento de hormigón armado para resistir cualquier proceso de deterioro (mecánico, físico o químico), debido a la exposición al medio ambiente, reteniendo su forma original, calidad y servicio”. Pero no solo las acciones externas debidas al ambiente afectan la durabilidad del hormigón armado; también existen

acciones internas, debidas a la interacción entre los materiales componentes, que provocan la ocurrencia de procesos de deterioro.

El daño que sufre el material es el resultado de acciones, tanto internas como externas, que pueden ser mecánicas, físicas o químicas [2]:

- Las acciones mecánicas en general son externas e incluyen el impacto, la abrasión, la erosión y la cavitación.
- Las acciones químicas incluyen las reacciones internas (álcali – sílice, álcali – carbonato) y las reacciones debidas al ingreso de iones agresivos (cloruros, sulfatos), dióxido de carbono y de líquidos y gases nocivos.
- Las acciones físicas incluyen las temperaturas extremas (altas temperaturas, congelamiento y deshielo) y la diferencia de expansión térmica entre el agregado y la pasta de cemento.

Todas estas acciones conducen, directa o indirectamente, al agrietamiento, descascaramiento y/o deformación del hormigón, pero además, pueden inducir procesos de deterioro en las armaduras que provoquen la pérdida de sección de las mismas. En este aspecto, la corrosión de las armaduras es el proceso de degradación más importante que puede sufrir el acero embebido en el hormigón.

Para conocer el estado de una estructura de hormigón armado, desde el punto de vista de la corrosión de las armaduras, se recurre a la medición de una serie de parámetros asociados al proceso, tanto en el hormigón como en la armadura. Los principales parámetros son:

- Densidad de corriente de corrosión (proporcional a la velocidad de corrosión)
- Potencial de corrosión
- Resistividad
- Flujo de oxígeno

Otros parámetros complementarios que se pueden medir son:

- Temperatura
- Concentración de Cloruros
- Avance de la carbonatación

Conociendo algunos de los parámetros principales los especialistas pueden recurrir a normas o recomendaciones, que les proporcionan información cuali o cuantitativa del estado de las armaduras. Algunos ejemplos de estos son:

- **Norma ASTM C876 [3]** – Relaciona el valor del potencial de corrosión con la probabilidad de ocurrencia del proceso de corrosión.

Probabilidad de corrosión	E_{corr} ($V_{Cu/CuSO_4}$)
> 95 %	< -0,350
aprox. 50%	-0,200 a -0,350
< 5 %	> -0,200

Tabla 1.1 – Recomendación basada en el valor del potencial de corrosión [3].

- **Manual DURAR de la red CYTED [4]** – Relaciona el valor del potencial de corrosión y las condiciones ambientales con la probabilidad de ocurrencia del proceso de corrosión y el tipo de corrosión que se produce.

Condición	E_{corr} ($V_{Cu/CuSO_4}$)	Observaciones	Riesgo de daño
Estado pasivo	+0,200 a -0,200	Sin Cl^- , pH > 12,5, H_2O (HR↑)	Despreciable
Corrosión localizada	-0,200 a -0,600	Cl^- , O_2 , H_2O , HR↑	Alto
Corrosión uniforme	-0,150 a -0,600 +0,200 a -0,150 -0,400 a -0,600	Carb., O_2 , H_2O , HR↑ Carb., O_2 , Seco, HR↓ Carb. o ↑ Cl^- , H_2O , HR↑	Moderado – Alto Bajo Alto
Corrosión uniforme	< -0,600	↑ Cl^- , H_2O , sin O_2	Despreciable

Tabla 1.2 – Recomendación basada en el valor del potencial de corrosión y las condiciones ambientales [4].

- **Recomendaciones de diferentes autores [5][6]** – Relacionan la intensidad con la que actúa el proceso de corrosión con el valor de la densidad de corriente de corrosión y/o la resistividad de la matriz cementícea.

i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Corrosión	V_{corr} ($\mu m/año$)
< 0,1	Despreciable	< 1,2
0,1 a 0,5	Baja	1,2 a 5,8
0,5 a 1	Moderada	5,8 a 11,6
> 1	Alta	> 11,6

Tabla 1.3 – Recomendación basada en el valor de la velocidad de corrosión [5][6].

Resistividad ($k\Omega.cm$)	Fenómeno probable
> 100	Hormigón muy seco. Las velocidades de corrosión serán muy bajas independientemente del contenido de cloruros y del nivel de carbonatación.
50 a 100	Bajas velocidades de corrosión.
10 a 50	Moderada a alta velocidad de corrosión si el acero está activo en hormigones carbonatados y/o contaminados con cloruro.
< 10	La resistividad no es un parámetro que controle la velocidad de corrosión

Tabla 1.4 – Recomendación basada en el valor de la resistividad [5][6].

La reacción catódica del oxígeno es la reacción que controla el proceso de corrosión en armaduras, al ser el oxígeno el agente oxidante, por lo que el valor de su flujo estaría directamente relacionado con la máxima velocidad que puede alcanzar el proceso de corrosión en las armaduras. En particular, la utilización del valor del flujo de oxígeno no ha sido estandarizada por ningún autor, sin embargo se cree que la disminución de su valor ocasionaría el decrecimiento de la velocidad de corrosión.

La obtención de los parámetros de interés se realiza a través de equipamiento de mediciones que puede ser tanto externos (se colocan sobre la superficie del elemento de hormigón), como internos (se colocan en contacto con la armadura previo al hormigonado quedando embebidos). Los equipamientos internos se denominan sensores.

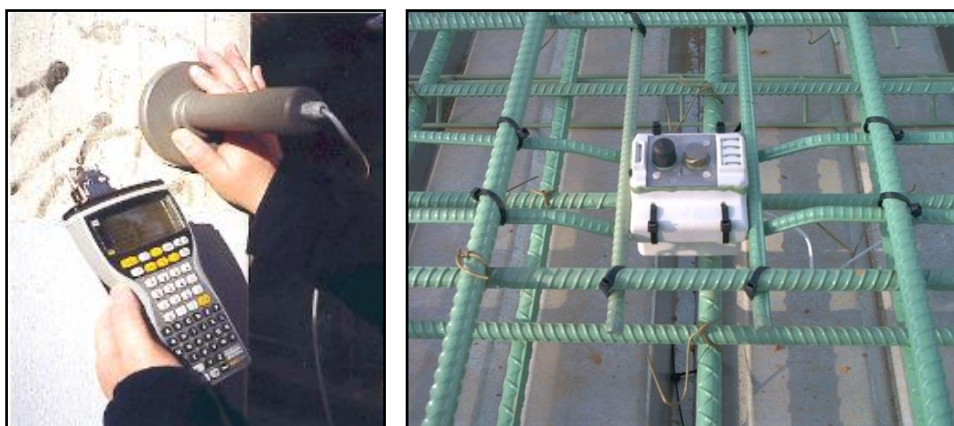


Figura 1.1 – Instrumentos de medición externos e internos.

El grupo de trabajo donde se llevó a cabo el desarrollo de esta tesis, desarrolla sensores para ser colocados en estructuras de hormigón armado de interés nuclear. Cuando se trabajan con este tipo de equipamiento la principal interrogante que surge es:

¿Existe una correlación precisa entre la velocidad de corrosión y el resto de los parámetros principales?

En particular interesa saber si se puede predecir el valor de la velocidad de corrosión en base a las mediciones de potencial de corrosión, el flujo de oxígeno y/o la resistividad que realizan dichos sensores. Por este motivo este trabajo se plantea:

Evaluar a lo largo del tiempo la evolución del potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión, la resistividad de la matriz y el flujo de oxígeno en probetas de mortero (con barras embebidas y sometidas a diferentes condiciones ambientales), con el objetivo de determinar, si es posible, alguna relación entre los parámetros asociados al proceso de corrosión.

1.1. Marco Conceptual

En esta sección se describirán los aspectos elementales relacionados al hormigón armado, su composición y la estructura del hormigón, como característica importante para entender el proceso de degradación de las armaduras. Se plantearán las nociones básicas relacionadas a la degradación de metales debido a la corrosión electroquímica y finalmente se tratarán los conceptos más importantes del proceso de corrosión de armaduras embebidas en hormigón.

1.1.1. Hormigón y hormigón armado

El hormigón es un material compuesto que consiste esencialmente en un medio conglomerante, formado por una mezcla de cemento hidráulico y agua, dentro del cual se encuentran embebidas partículas de agregados finos y gruesos. Los agregados son materiales granulares, en general de origen pétreo, que se combinan con un medio cementante (pasta: cemento hidráulico + agua) para formar hormigón o mortero, y se clasifican según su tamaño en [7][8]:

- Agregados Gruesos: Partículas con tamaño mayor a 4,75mm (Tamiz N°4).
- Agregados Finos: Partículas con tamaño entre 4,75mm (Tamiz N°4) y 75 μ m (Tamiz N°200).

Los agregados más utilizados son la grava, la piedra triturada (agregado grueso) y la arena (agregado fino); aunque también existen otro tipo de agregados de uso menos extendido como la escoria de alto horno y los agregados livianos.

La diferencia entre un hormigón y un mortero es el tipo de agregados con el cual se fabrican: el mortero contiene solo agregado fino, mientras que el hormigón, además contiene, agregados gruesos. Al respecto Mehta & Monteiro [1] mencionan que:

“El mortero es una mezcla de arena cemento y agua. En esencia es un hormigón sin agregado grueso”.

El hormigón, al igual que la mayoría de los materiales pétreos, tiene una alta resistencia a la compresión pero su resistencia a la tracción es 10 veces menor. Esta deficiencia en la resistencia mecánica dio lugar al desarrollo del hormigón armado, en el cual, varillas de acero son embebidas en una matriz de hormigón de manera que los dos materiales actúan de manera conjunta para resistir la aplicación de cargas. Bajo este esquema, las varillas de acero, denominadas armaduras, resisten los esfuerzos de tracción, mientras que la matriz de hormigón soporta los esfuerzos de compresión, complementándose mutuamente. El hormigón armado se convirtió de esta manera en el material estructural más utilizado en el mundo, aún por encima del acero estructural, dando lugar eventualmente a otras variantes modernas, como el hormigón pretensado o los hormigones reforzados con fibras.

La corrosión de las armaduras es uno de los procesos de deterioro de estructuras de hormigón armado que más daños causa en el mundo. Al corroerse las armaduras, los óxidos resultantes ocupan un volumen mucho mayor que el del metal original. Como resultado, se generan grandes presiones hacia el exterior (esfuerzos de tracción) que ocasionan un severo agrietamiento y astillamiento del hormigón. Esto reduce y, eventualmente, elimina la protección del recubrimiento sobre el acero, acelerando la corrosión [9]. Además, un elemento de hormigón armado también puede sufrir daño estructural debido a la pérdida de adherencia entre el acero y el hormigón, y a la pérdida de sección transversal de la armadura; algunas veces al extremo de que la falla estructural se vuelve inevitable [1]. El resultado final de estos factores es la reducción de la vida útil de la estructura.

1.1.2. Estructura del hormigón

Las propiedades más importantes del hormigón, tales como la resistencia, estabilidad dimensional y durabilidad, están estrechamente relacionadas con la estructura de este material. Si bien las relaciones estructura-propiedades no se han desarrollado completamente, es necesario conocer los elementos de la estructura del hormigón para poder analizar los factores que influyen en cada una de las propiedades del material.

El tipo, la cantidad, forma y distribución de las fases presentes en un sólido definen su estructura. En lo que respecta al hormigón, se pueden considerar dos escalas: la macroestructura, que se refiere a la estructura global visible para el ojo humano (elementos de tamaños mayores a 200 μm); y la microestructura, observable mediante la amplificación de la macroestructura a través de la utilización de microscopios.

Desde el punto de vista macroestructural, el hormigón puede ser considerado como un material de dos fases, en donde las partículas de agregado se encuentran dispersas en una matriz de pasta de cemento. A nivel microestructural, comienza a observarse la complejidad estructural del material y se puede notar que las dos fases observadas en principio no están homogéneamente distribuidas entre ellas, ni son homogéneas en sí mismas. En particular, la pasta de cemento presente en la vecindad de las partículas de agregados más grandes presenta diferencias significativas respecto a la pasta de la masa del mortero. Se reconoce entonces una zona de transición, que representa la región límite común entre las partículas de agregado y la masa de pasta de cemento. Cada una de las fases presentes en el hormigón está compuesta por otras multifases (Figura 1.2) [1].

Las partículas de agregados, contienen diferentes tipos de minerales, que a su vez pueden contener huecos y microgrietas propios. Esta fase es la principal responsable del peso unitario del hormigón, aunque también tiene influencia en el módulo de elasticidad y de la estabilidad dimensional del mismo.

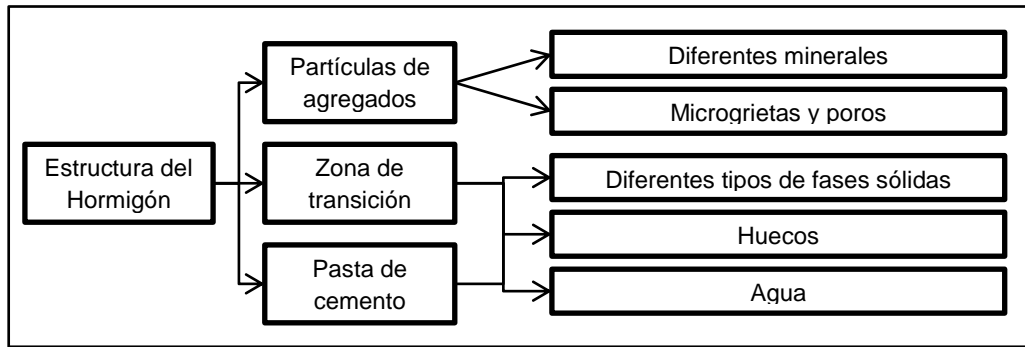


Figura 1.2 – Esquema de la estructura del hormigón [1].

La zona de transición, actúa como un puente entre la matriz del mortero y las partículas de agregado grueso. Se la conoce como el eslabón débil del material, ya que es la región donde se originan las grietas que desencadenan la fractura del material cuando se aumenta el esfuerzo sobre el mismo. Debido al mecanismo con el cual se forma, el volumen y tamaño de microgrietas y huecos es mayor que en la pasta hidratada de la matriz, lo cual implica menor resistencia en esta zona. Esta característica puede variar con el tiempo e influye en la rigidez y el módulo de elasticidad del hormigón. Además de la resistencia mecánica, la zona de transición también tiene influencia en la durabilidad del material debido a su elevada permeabilidad. Esto se analizará más adelante.

La pasta de cemento tiene una distribución heterogénea de diferentes tipos y cantidades de fases sólidas, huecos y agua. La microestructura de esta fase es el resultado de la evolución de la hidratación de los compuestos del cemento, que genera la formación de diferentes fases sólidas, rodeados de huecos y la presencia de agua.

Luego de la hidratación del cemento, se pueden reconocer cuatro productos sólidos principales dentro de la pasta de cemento:

- Los hidratos de silicatos de calcio (H-S-C): principal componente. Representa entre 50 y 60% del volumen de sólido en la pasta. Si bien su estructura no es bien conocida se propusieron modelos que lo describen mediante capas con área superficial alta.
- Los hidróxidos de calcio: que constituyen entre un 20 y 25 % del volumen de sólidos de la pasta. Forma cristales con morfología de prismas hexagonales.
- Los sulfoaluminatos de calcio: que representan entre un 15 y 20 % del volumen de sólidos de la pasta. En edades tempranas forman cristales prismáticos en forma de agujas (Etringita), que se transforman luego a cristales planos-hexagonales (hidrato de monosulfato).
- Los granos de cemento que no llegan a ser hidratados.

Además, la pasta contiene diferentes tipos de huecos:

- Espacio entre capas de H–S–C: según el modelo de estructura en capas planteado, existen huecos entre las capas de entre 2 y 25 Å.
- Huecos capilares: representan el espacio no ocupado por las fases sólidas formadas durante la hidratación del cemento. Su tamaño varía desde 10 a 50 nm. Tienen forma irregular que depende de la distancia entre partículas de cemento, previo a la hidratación, y el grado de hidratación que estas alcancen.
- Huecos de aire (burbujas): que pueden ser agregados intencionalmente (mediante aditivos) o ser el resultado del aire atrapado durante la operación del mezclado. Los huecos de aire atrapado alcanzan los 3 mm mientras que los huecos de aire introducidos varían de 50 a 200 μm .

Por último, la pasta también contiene agua en diferentes tipos (basado en la dificultad para removerla de la pasta):

- Agua capilar: es el agua presente en los huecos mayores a 50 Å. Está libre de influencia de las fuerzas de atracción de las superficies sólidas. El agua en huecos mayores a 50 nm se denomina también agua libre y su remoción no genera ningún cambio de volumen. El agua en pequeños capilares (5 a 50 nm) es retenida por tensión capilar y su remoción puede causar retracción del sistema.
- Agua adsorbida: es el agua cercana a las superficies sólidas bajo la influencia de fuerzas de atracción. La eliminación de esta agua es la responsable de la retracción por secado.
- Agua entre capas de H–S–C: es el agua asociada con la estructura del H–S–C. Se trata de una capa monomolecular de agua retenida fuertemente entre las capas. Sólo puede ser perdida bajo fuertes secados.
- Agua combinada químicamente: es el agua que forma parte integral de los productos de hidratación del cemento. No se pierde por secado.

Desde el punto de vista de la durabilidad, uno de los aspectos más importante de la estructura del hormigón es la porosidad (huecos capilares), la cual está íntimamente relacionada con la permeabilidad y la resistencia del material. La porosidad del hormigón depende de la relación agua/cemento, del grado de hidratación que alcance el cemento y del tamaño máximo del agregado grueso (TMAG). Relaciones agua/cemento bajas, altos grados de hidratación y TMAG más pequeños implican menor porosidad. A mayor porosidad, mayor permeabilidad y menor resistencia.

La permeabilidad del hormigón es una característica fundamental en términos de durabilidad ya que el agua es el principal agente de transporte involucrado en los procesos de deterioro químico. Muchas de las especies agresivas que generan el deterioro, tanto del hormigón como de las armaduras, se incorporan al material gracias al ingreso y permanencia del agua en la estructura de poros.

El agua está presente desde el principio ya que forma parte de la mezcla que da lugar al hormigón. Gradualmente, dependiendo de las condiciones ambientales y del espesor de las piezas, la mayor parte del agua evaporable (agua capilar y agua adsorbida) se perderá dejando los poros vacíos o insaturados a medida que el hormigón se seca. Si luego el hormigón es sometido a condiciones ambientales que conducen a la resaturación de los poros, el ingreso del agua al interior del material dependerá de su permeabilidad.

1.1.3. Corrosión en armaduras de hormigón armado

Cuando el acero se encuentra embebido en hormigón, está inmerso en un ambiente altamente alcalino (pH 13 aproximadamente), producto de la presencia de hidróxidos de sodio, potasio y calcio en la solución de poros. Dentro de este ambiente las armaduras forman, de manera espontánea, una fina capa protectora de óxidos de hierro hidratados, de unos pocos nanómetros de espesor, denominada capa pasiva. Dicha capa tiene la capacidad de volver a formarse ante la destrucción por daños mecánicos sobre la superficie del acero. Sin embargo, puede ser desestabilizada por cambios en el ambiente circundante, llevando a su destrucción definitiva en una zona puntual o a lo largo de toda una región de la superficie de la armadura. Se dice entonces que el acero se ha “depasivado”.

La acción protectora de la capa pasiva es considerada una barrera química contra la corrosión y actúa en simultáneo una barrera física, dada por la densidad e impermeabilidad del recubrimiento de hormigón, la cual limita la ocurrencia del fenómeno al dificultar la difusión de oxígeno desde la superficie del hormigón hasta el acero. Aún producida la depasivación de la armadura, la acción de la barrera física sigue siendo un factor limitante para la reacción de corrosión. Es por esto que se torna importante proveer a una estructura de un recubrimiento de buena calidad, bien colocado y compactado.

El proceso de corrosión del acero en estructuras de hormigón armado está descrito por un modelo que plantea dos etapas [10]:

- La primera etapa se denomina “Etapa de Depasivación” o “Etapa de Iniciación”, y representa el periodo de tiempo que tardan los agentes agresivos en depasivar la armadura. Incluye al tiempo que tardan en atravesar el recubrimiento, alcanzar la armadura y provocar su depasivación.
- La segunda etapa se denomina “Etapa de Corrosión Activa” o “Etapa de Propagación”, la cual comienza una vez depasivada la armadura, y representa el periodo de tiempo en el cual el deterioro se acumula hasta niveles inaceptables en términos de seguridad (Figura 1.3).

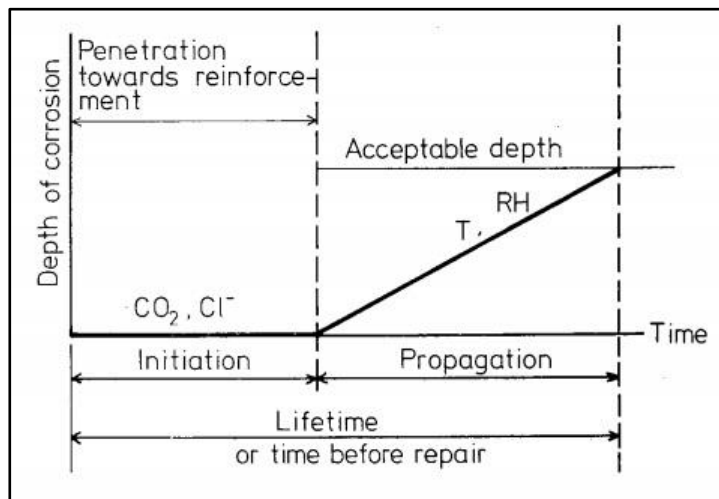


Figura 1.3 – Modelo del desarrollo de la corrosión en armaduras de hormigón [10].

Se analizarán a continuación cada una de estas etapas:

Durante la **etapa de iniciación**, los agentes agresivos ingresan desde el exterior atravesando el recubrimiento hasta alcanzar las armaduras. Una vez allí, atacan la capa pasiva del acero hasta provocar su depasivación. En particular el ingreso de dióxido de carbono (CO_2) e iones cloruros (Cl^-) producen este efecto:

- A medida que el CO_2 ingresa desde la superficie del hormigón, la solución de poros disminuye su pH, hasta valores cercanos a 9, al tomar contacto con este agente agresivo. Este proceso se denomina carbonatación, y a medida que el tiempo pasa la profundidad de la penetración (frente de carbonatación) avanza hasta alcanzar las armaduras. Cuando esto ocurre, el cambio de pH en la solución en contacto con la superficie del acero provoca la desestabilización general de la capa pasiva iniciándose el proceso de corrosión [11] [12].
- La presencia de Cl^- en los materiales con los que se fabricó el hormigón establece una concentración inicial de la especie, sumado a esto, el ingreso de los mismos desde el exterior, pueden conducir al aumento de la concentración de iones en la superficie de la armadura. Al sobrepasar un nivel crítico de concentración de cloruros, denominado umbral, la capa pasiva se desestabiliza en zonas localizadas iniciándose el proceso de corrosión en estas regiones. Este proceso se denomina “ataque por cloruros” y se lleva a cabo aun cuando el nivel de pH de la solución de poros en contacto con el acero está en los valores normales (pH 13 aprox.) [11] [12].

La duración de la etapa de iniciación depende del espesor del recubrimiento y de la velocidad de penetración de los agentes agresivos. Este último aspecto está relacionado con la calidad del recubrimiento del hormigón (porosidad y permeabilidad) y con las condiciones microclimáticas en la superficie del hormigón. Cabe aclarar que en ausencia de iones cloruro y mientras el pH de la solución de poros en contacto con la armadura se mantenga por encima de 11,5, la capa pasiva del acero se mantiene indefinidamente, previniendo la corrosión.

En la **etapa de propagación**, la capa pasiva del acero se encuentra dañada y el proceso de corrosión se lleva a cabo solo si está presente el oxígeno y hay humedad en la región cercana a la superficie del acero. Una vez comenzada la corrosión, la velocidad con la que se lleva a cabo determina el tiempo necesario para alcanzar un estado de degradación inadmisible. La velocidad de corrosión del acero depende principalmente de:

- La disponibilidad de O_2 para dar lugar a la reacción catódica
- La presencia de solución acuosa en los poros en contacto con el acero.
- Tipo y concentración de especies en la solución de poros.

El proceso de corrosión en la etapa de propagación no tiene una velocidad constante. Las condiciones ambientales, específicamente la temperatura y la humedad, tornan variable la velocidad de la degradación. Además, si se produce el agrietamiento del recubrimiento, se dispara la velocidad del proceso (Figura 1.4) [12].

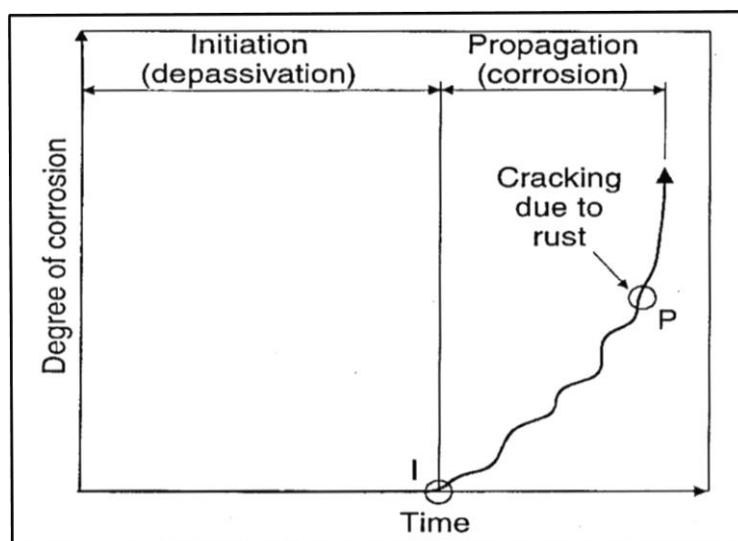


Figura 1.4 – Modelo de corrosión de Tuutti modificado [12]

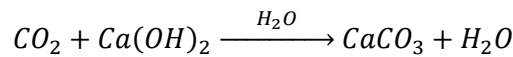
Depasivación por carbonatación y cloruros

En general, la corrosión por carbonatación es generalizada; la disolución de la capa protectora es completa y se induce un estado de corrosión sobre toda la superficie del acero en contacto con el hormigón carbonatado. Por otro lado la corrosión debida al ataque de cloruros es localizada (corrosión por picado); penetra en un sector limitado, y está rodeada por regiones no corroídas. Solo si la concentración de Cl^- es muy alta y el pH disminuye, la corrosión puede tornarse generalizada cuando hay ataque de cloruros [12].

Para entender esto con mayor claridad, se debe analizar qué sucede durante la depasivación en cada uno de estos casos:

- **Depasivación por Carbonatación**

Los constituyentes alcalinos del hormigón están presentes tanto en el líquido de poros, mayormente como hidróxido de sodio, de potasio y de calcio; como en los productos sólidos de hidratación, tales como el hidróxido de calcio o el silicato de calcio. Cuando las moléculas CO₂ ingresan al hormigón, reaccionan con el hidróxido de calcio presente en la pasta de cemento y la solución de poro. Esta reacción, que tiene lugar en la solución acuosa de los poros, puede escribirse esquemáticamente como:



Esta es la principal reacción que se lleva a cabo durante la carbonatación de hormigones de cemento portland. Sin embargo, la carbonatación del silicato de calcio también puede ocurrir cuando el hidróxido de calcio se agota. La consecuencia de esta reacción es un drástico decaimiento en la alcalinidad de la solución de poros, hasta niveles de pH cercanos a 8, que si bien no causa ningún daño al hormigón mismo, tiene dos efectos sobre las armaduras:

- En ausencia de cloruros, la solución de poros donde se lleva a cabo la carbonatación adquiere condiciones de pH cercanas al del agua pura, lo cual implica que el acero en hormigón carbonatado húmedo se corroe de manera similar al contacto con agua [12][13].
- El descenso del pH provoca que los cloruros unidos a fases hidratadas puedan liberarse, haciendo que la solución de poros se vuelva aún más agresiva [12][13].

La reacción de carbonatación empieza en la superficie externa del hormigón y penetra en su interior produciendo un frente de pH bajo. El tiempo que le toma al frente de avance de la carbonatación alcanzar la superficie de la armadura es una función del espesor del recubrimiento, que es una consideración del diseño del elemento estructural, y de la velocidad de difusión del CO₂ dentro de ese hormigón en particular, que depende de varios factores como se muestra en la Figura 1.5.

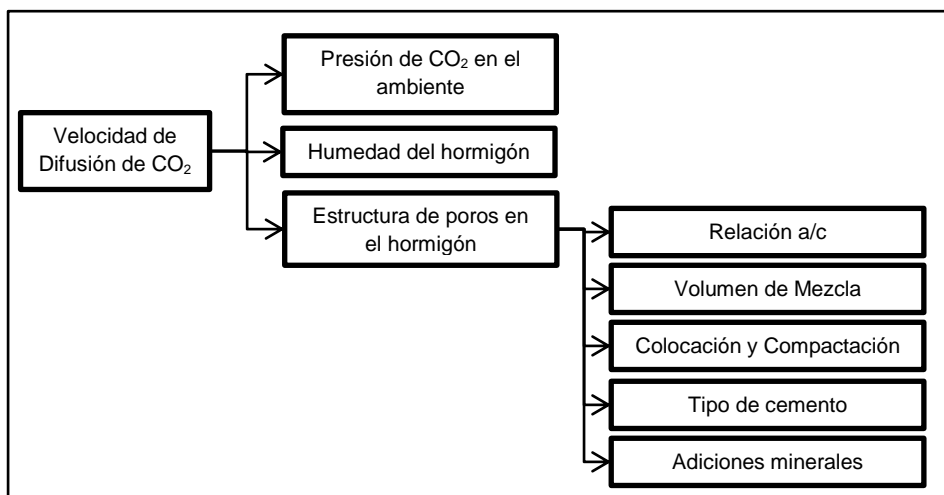


Figura 1.5 – Factores que influyen en la difusión de CO₂.

- **Depasivación por ataque de cloruros**

La acción de los cloruros en la depasivación del acero embebido en hormigón puede ser entendida como un desbalance en la competencia entre dos procesos: la estabilización de la capa pasiva debido a la presencia de iones oxidrilos (OH^-) y la destrucción de esta película debido a los iones cloruros (Cl^-) presentes en la superficie de la armadura. Es decir que, si se alcanza una determinada concentración de cloruros en un sector de la superficie del acero, denominada concentración umbral, el proceso de destrucción de la película prevalece, el acero se depasiva localmente y provoca la corrosión por picado de dicho sector.

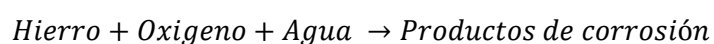
La concentración umbral necesaria para que se depasive la armadura y se inicie la corrosión, depende del potencial electroquímico del acero, el cual está relacionado con la cantidad de oxígeno que puede llegar a la superficie de la armadura. En ambientes donde el oxígeno alcanza fácilmente las armaduras, como ser un hormigón expuesto a la atmosfera, el potencial electroquímico es más alto y se necesita una cantidad menor de cloruros para iniciar la corrosión. En cambio en ambientes donde el suministro de oxígeno esta obstaculizado, como ser en hormigones sumergidos en agua de mar, el potencial electroquímico es más bajo y se necesita mayor cantidad de cloruros para iniciar la corrosión [11][13][6].

Como la concentración umbral de Cl^- es una función de la concentración de iones OH^- , y por lo tanto del pH, una forma de establecer la misma sería mediante la relación (Cl^-/OH^-); sin embargo, con fines prácticos, la cantidad límite de cloruros se define en términos de porcentajes respecto al peso de cemento [11][12].

Los cloruros pueden ser introducidos en el hormigón durante el mezclado, proviniendo de los materiales componentes (cemento, agua, agregados y aditivos), o pueden penetrar desde el ambiente al cual está expuesto el elemento estructural de hormigón armado. Para este último caso, el tiempo de iniciación de la corrosión dependerá de la velocidad de penetración de los iones de cloruros a través del recubrimiento de hormigón.

Mecanismo electroquímico de corrosión en armaduras

La corrosión de aceros embebidos en hormigón es un proceso electroquímico, es decir, involucra tanto reacciones químicas como un flujo de corrientes acoplados entre sí. En términos generales este proceso puede ser descripto mediante la siguiente reacción [11]:



En sí, esta es una reacción electroquímica que está compuesta por cuatro procesos parciales:

- I. La oxidación del hierro (reacción anódica), que libera electrones en la fase metálica y produce la formación de iones de hierro (II) ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 e^{-}$) cuya hidrólisis produce acidificación: ($Fe^{2+} + 2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2 H^{+}$).
- II. La reducción del oxígeno (reacción catódica) que consume estos electrones y produce la formación de iones hidroxilos: ($O_2 + 2 H_2O + 4 e^{-} \rightarrow 4 OH^{-}$).
- III. El transporte de electrones, dentro del metal, desde la región anódica donde estos se liberan, hacia la región catódica donde los mismos son consumidos.
- IV. Finalmente el flujo de iones contenidos en la solución de poros del hormigón, entre las regiones anódica y catódica.

Las reacciones anódicas y catódicas son complementarias, se producen de manera simultánea en diferentes sitios de la superficie del acero a fin de mantener la electroneutralidad. Se puede explicar con mayor detalle lo que sucede en las regiones (anódica y catódica) cuando comienzan a desarrollarse las reacciones en ellas [12]:

- En la región donde se produce la reacción anódica (ánodo) se genera una corriente anódica (I_A); el proceso de corrosión induce la “pérdida” del metal, el cual es ionizado a Fe^{2+} liberando electrones. Estos iones metálicos, cargados positivamente, pasan a la solución acuosa de los poros del hormigón circundante a la armadura, mientras que los electrones se mantienen en la superficie del acero aumentando el potencial eléctrico de esa región.
- En la región donde se lleva a cabo la reacción catódica (cátodo) se genera una corriente catódica (I_C); los electrones que llegan desde la región anódica se combinan con las moléculas de oxígeno disueltas y el agua de la solución de poros del hormigón, formando iones hidroxilos (OH^{-}). Los iones formados, cargados negativamente, se mantienen en la solución de poros del hormigón circundante.

Al mismo tiempo, se desarrolla un flujo de electrones (en el metal) y de iones (en la solución de poros) entre las regiones anódicas y catódicas complementando el proceso:

- La acumulación de electrones (e^{-}) en la superficie de la zona anódica, genera una diferencia de potencial con las regiones catódicas, provocando el flujo de electrones, a través del metal, desde la región anódica hacia la región catódica.
- La acumulación de iones en la solución de poros circundante a las zonas anódicas (Fe^{2+}) y catódicas (OH^{-}), conduce a que dichas región se carguen eléctricamente. Esto genera un flujo de iones entre dichas zonas, a través de la solución de poros, de manera que los iones metálicos fluyen desde la zona anódica hacia la catódica, mientras que los iones hidroxilos lo hacen desde la zona catódica a la zona anódica.

El hecho de que el proceso sea complementario implica que, durante el desarrollo del mismo, el número de electrones consumidos en la región catódica debe ser igual al número de electrones generados en la región anódica. El desarrollo del proceso se esquematiza en la Figuras 1.6 y 1.7.

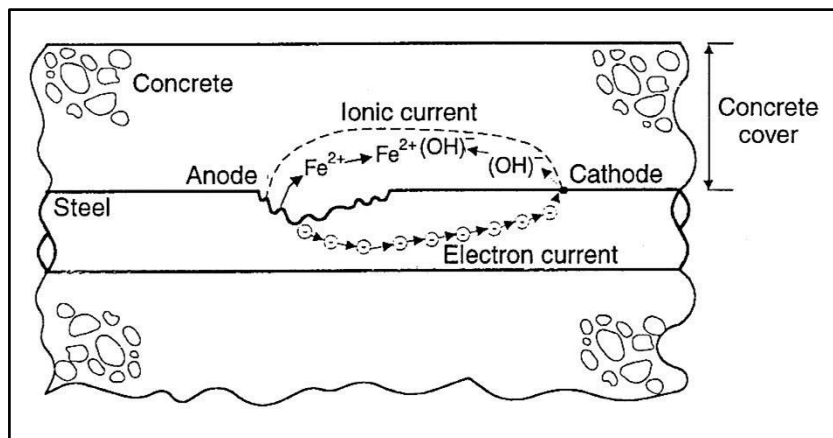


Figura 1.6 – Flujo de electrones y de iones durante el proceso [12].

El flujo de electrones desde la región anódica, donde se liberan, hacia la región catódica, donde se consumen, en conjunto con el flujo iónico (en contra corriente) en la solución de poros del hormigón circundante, constituyen la corriente de corrosión.

Desde un punto de vista eléctrico, cuatro tipos de corrientes eléctricas generan durante el proceso:

- Una corriente eléctrica anódica (I_A), debida a los electrones liberados por la reacción anódica.
- Una corriente eléctrica catódica (I_C), debida a los electrones consumidos por la reacción catódica
- Una corriente eléctrica debida al flujo de electrones (I_E) en el metal.
- Una corriente eléctrica debida al flujo de iones (I_H) en la solución de poros del hormigón circundante.

Considerando que la dirección del flujo de cargas positivas (convención general de signos) indica la dirección de flujo de las corrientes eléctricas que se generan; la corriente I_E circula desde el cátodo al ánodo, mientras que la corriente I_H lo hace en dirección opuesta, desde el ánodo al cátodo. Esto implica que el proceso se comporta como un circuito cerrado, donde una corriente eléctrica de corrosión (I_{CORR}), resultado de la ocurrencia simultánea de los cuatro procesos descritos, fluye entre la región anódica y la catódica. En estas condiciones, la corriente anódica (I_A), la corriente catódica (I_C), la corriente debida al flujo de electrones (I_E) y la corriente debida al flujo iónico (I_H), deben ser iguales:

$$I_A = I_C = I_E = I_H = I_{CORR}$$

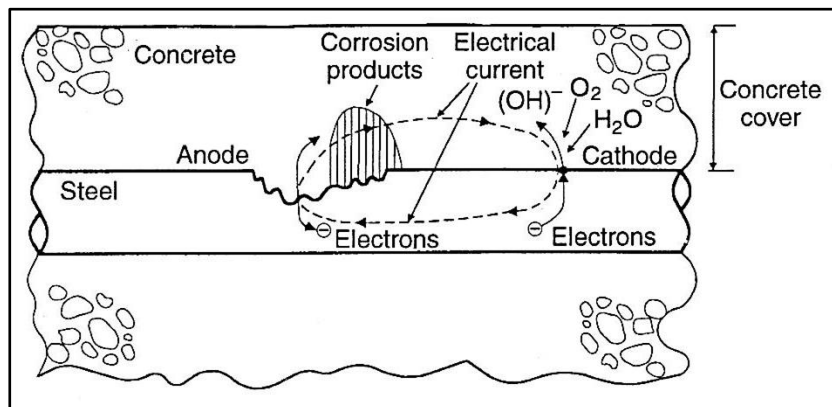


Figura 1.7 – Comportamiento del proceso como un circuito eléctrico cerrado [12].

El valor común de todas estas corrientes (I_{CORR}), es proporcional a la velocidad del proceso general de corrosión.

- **Consideraciones relacionadas al mecanismo de corrosión en armaduras**

Hasta aquí se describieron las generalidades del proceso de corrosión en armaduras. Es importante ahora remarcar algunas características que surgen del mecanismo explicado:

- Se mencionó que el número de electrones consumidos en la región catódica debe ser igual al número de electrones generados en la región anódica. Esto implica que, por cada molécula de oxígeno reducida en la región catódica, dos átomos de metálicos deben ser ionizados en la región anódica. Se puede decir por lo tanto que:

El proceso de corrosión, que provoca la remoción metálica, será continuo sólo si se produce la reacción catódica del oxígeno que consume electrones. Si el oxígeno no está disponible en la región catódica para la reacción, el proceso se verá interrumpido.

- La solución acuosa de poros sirve como vehículo para el movimiento de los iones. Si los poros están secos, o si no tienen una buena interconexión entre ellos, cuando el hormigón tiene alta densidad (buena compactación), el flujo de iones se dificulta y por lo tanto el proceso de corrosión debería ser más lento o eventualmente detenerse. La capacidad de que se lleve a cabo el flujo iónico a través del hormigón podría expresarse en términos de resistencia eléctrica.

Si la resistencia eléctrica del hormigón es alta, el flujo de la corriente eléctrica generada por el movimiento de iones, será más lento. Esto implica una baja disponibilidad de iones en ánodo y el cátodo, lo cual hará más lento el proceso de corrosión.

- o La velocidad de corrosión (i_{CORR}) estará controlada por el más lento de los cuatro procesos parciales mencionados. El flujo de electrones dentro de la armadura nunca es un proceso lento (resistencia eléctrica despreciable respecto a la del hormigón) y por ende no contribuye a la reducción de velocidad de corrosión. Cualquiera de los otros tres procesos puede adquirir una velocidad lo suficientemente lenta como para controlar la cinética del proceso de corrosión. Este concepto se resume en la Tabla 1.5.

Proceso Parcial	Condición	Tipo de control
Reacción Anódica	Armadura pasivada: No hay carbonatación ni ataque de cloruros.	Por pasividad
Reacción Catódica	Poca disponibilidad de O_2	Por transporte de oxígeno
Flujo iónico en Hormigón	Resistencia eléctrica del hormigón alta.	Óhmico

Tabla 1.5 – Condiciones regulan el proceso de corrosión.

En contrapartida a lo expresado en la Tabla 1.5, se puede decir que la velocidad de corrosión será alta si:

- o La armadura no se encuentra pasiva.
- o El oxígeno puede llegar a la superficie del acero con facilidad.
- o La resistencia eléctrica del hormigón es baja.

Velocidad de Corrosión

Como se indicó previamente, el proceso de corrosión puede ser esquematizado como un circuito cerrado en donde fluye una corriente de corrosión I_{CORR} , generada por cuatro procesos parciales simultáneos, entre una región anódica y una catódica de la armadura. Sin embargo el hecho de que la corrosión haya comenzado, y que se hayan formado dichas regiones, no implica que la ocurrencia del fenómeno tenga importancia práctica: en sí, la velocidad del proceso puede ser tan lenta que no tenga efectos significativos.

La velocidad de corrosión es sensible a muchos factores, sin embargo, una vez que la armadura se depasiva, los más importantes son [12]:

- La disponibilidad de O_2 en el área catódica:** el recubrimiento de hormigón actúa de barrera física para la llegada de oxígeno a la zona catódica. Si la difusión a través del recubrimiento es lo suficientemente lenta, la disponibilidad de oxígeno disuelto en la solución de poros circundante a la zona catódica podría ser el factor limitante de la velocidad de corrosión.

b. La presencia de solución acuosa en los poros del hormigón: el transporte de iones entre las regiones anódicas y catódicas se lleva a cabo a través de la solución acuosa de los poros del hormigón que rodea al acero. Si la velocidad de flujo iónico es lenta, lo que equivale a decir que la resistividad del hormigón es alta, la velocidad del proceso de corrosión podría estar limitado por este factor. La alta resistividad puede ser resultado de varios aspectos (la estructura de poros, tipo de cemento, dosificación de mezcla, etc.). Sin embargo, la humedad en el hormigón es el aspecto más determinante: si los poros no tienen la cantidad suficiente de humedad, entendiéndose solución acuosa en su interior, el flujo de iones se dificulta y la velocidad del proceso se hace lenta.

La humedad del hormigón tiene incidencia sobre ambos factores. El contenido de humedad en los poros del hormigón puede ser correlacionado con la humedad relativa de la atmosfera. En relación con esto, para hormigones más densos (baja porosidad) el valor máximo de velocidad de corrosión puede encontrarse para humedad relativa atmosférica del 95%; mientras que en hormigones menos densos (mayor porosidad) esta condición se da para humedades relativas atmosféricas ligeramente superiores (entre 96% - 98%). Cualquier movimiento de la humedad a partir de estos valores implica una caída de la velocidad de corrosión (Figura 1.8) [11].

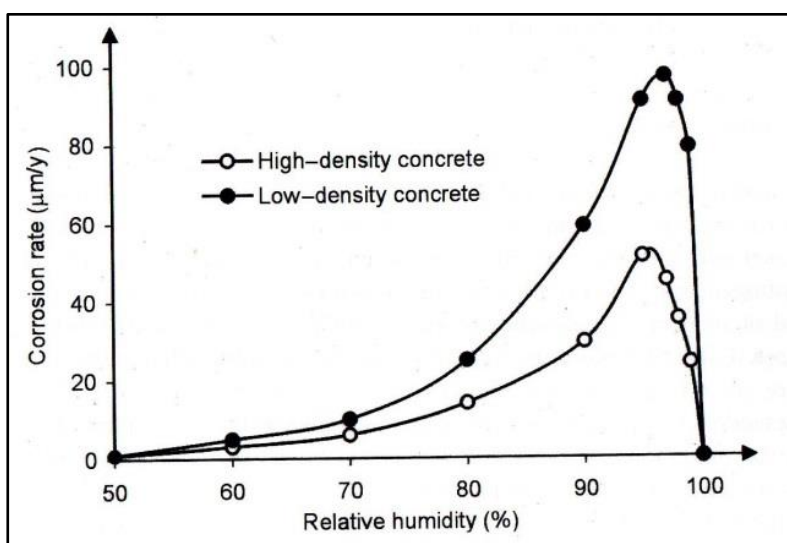


Figura 1.8 – Velocidad de corrosión en función de la humedad del hormigón [11].

Este hecho empírico se explica de la siguiente manera [11]:

- o Cuando la humedad en el hormigón aumenta a valores cercanos a la saturación, la resistividad es baja y por lo tanto hay un buen flujo iónico. Sin embargo, la difusión del oxígeno, a través de un medio líquido (poros saturados), es más lenta que si lo hiciera en un medio gaseoso (poros parcialmente saturados). El proceso catódico es el que controla entonces al proceso general y la velocidad de corrosión debería decrecer cuando el hormigón se encuentra totalmente saturado.

- o Cuando la humedad en el hormigón disminuye, la difusión del oxígeno es rápida a través del aire de los poros, pero la resistividad del hormigón aumenta. El proceso de flujo iónico controla entonces al proceso general y la velocidad de corrosión disminuye a medida que la humedad lo hace, es decir, a medida que la resistividad aumenta.

Conocer la velocidad de corrosión es importante a la hora de evaluar la vida útil de una estructura; en efecto, la medición de la misma se convierte en el objetivo primario, en términos prácticos, a la hora de evaluar la degradación de las armaduras.

La velocidad de corrosión es usualmente expresada en términos de velocidad de penetración [$\mu\text{m/año}$]. Sin embargo, como se expresó anteriormente en términos electroquímicos, la medición de la corriente de corrosión (I_{CORR}) expresada en términos de densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) [A/cm^2], también es una medida de la velocidad de corrosión. Una clasificación de las velocidades de corrosión se detalla en la Tabla 1.6 [11].

Clasificación	Rango de Valores [$\mu\text{m/año}$]	Rango de Valores [$\mu\text{A/cm}^2$]
Despreciable	< 2	< 0,2
Baja	2 – 5	0,2 – 0,5
Moderada	5 – 10	0,5 – 1
Intermedia	10 – 50	1 – 5
Alta	50 – 100	5 – 10
Muy Alta	> 100	> 10

Tabla 1.6 – Clasificación de velocidad de corrosión [11].

Dependiendo de cuál haya sido la causa de la depasivación de la armadura, ingreso de CO_2 o de iones Cl^- , la presencia de estos agentes influye en la velocidad de corrosión una vez que se inicia el proceso. En ambos casos la dependencia de la velocidad de corrosión con respecto a la humedad del hormigón antes mencionada se mantiene; sin embargo, los valores de velocidad de degradación alcanzados pueden variar. El efecto es más marcado cuando el hormigón contiene una alta cantidad de cloruros en su interior.

Cuando el hormigón está carbonatado, el pico de velocidad máxima de corrosión se da para humedades cercanas a la saturación ($\text{HR} = 98\%$) con valores del orden de 10 a 20 $\mu\text{m/año}$ (1 a 2 $\mu\text{A/cm}^2$) [11]. Para humedades similares a las de exposición atmosférica ($\text{HR} = 70\% - 80\%$), la velocidad de corrosión puede alcanzar valores máximos entre 5 y 50 $\mu\text{m/año}$ (0,5 y 5 $\mu\text{A/cm}^2$). Para hormigones carbonatados, sometidos a humedades relativas menores a 60%, la velocidad de corrosión puede ser considerada despreciable.

En hormigones con contenidos de cloruros mayores a 1% del peso de cemento, sometidos a condiciones atmosféricas de humedad relativa entre 70% y 95%, la velocidad de corrosión puede

estar comprendida en un rango de valores muy amplio; desde decenas de $\mu\text{m/año}$ hasta valores de $100 \mu\text{m/año}$ ($10 \mu\text{A/cm}^2$) localizados en las picaduras [11]. Los límites mínimos de humedad a partir del cual la velocidad de corrosión puede ser considerada despreciable, en hormigones con alto contenido de cloruros, dependen de la calidad del hormigón y del contenido de cloruros. Dichos límites de humedad son más bajos que en el caso del hormigón carbonatado, de 40% y 50%, y alcanzado velocidades por encima de $2 \mu\text{m/año}$ ($0,2 \mu\text{A/cm}^2$).

1.2. Breve resumen del estado del conocimiento

El problema de correlacionar los parámetros que caracterizan el sistema se centra en la variabilidad de sus valores con las condiciones del sistema. Aspectos como el tipo de cemento, relación agua/cemento, calidad de fabricación del hormigón, humedad del ambiente exterior, presencia de iones cloruros, entre otros, afectan las características de la matriz cementícea, las condiciones en las que se encuentran las armaduras, y por lo tanto, su estado y el avance de la degradación de las mismas [11][14][15].

Diferentes autores establecieron aspectos importantes que aportaron las bases metodológicas para el desarrollo de este trabajo. Estos aspectos son:

- Es factible la utilización de técnicas electroquímicas no destructivas para la evaluación del potencial de corrosión [16] y la velocidad de corrosión en armaduras. El cálculo de la velocidad de corrosión se puede realizar mediante la determinación de la resistencia a la polarización [17][18][19][20]. Los valores de velocidad de corrosión obtenidos, tanto en hormigón como en mortero, fueron confirmados con ensayos de pérdida de peso y ensayos realizados en soluciones alcalinas.
- Basados en la medición del potencial de corrosión, la norma ASTM C876 recomienda una metodología para identificar armaduras con posibles ataques de corrosión [3][6].
- Teniendo en cuenta el daño progresivo que el proceso de corrosión genera en las armaduras, durante periodos de tiempo del orden de la vida útil de las estructuras civiles convencionales (entre 40 y 60 años), Andrade et al. [20][21] plantearon la clasificación del valor de la velocidad de corrosión, en base al riesgo que representa. Esta clasificación permite establecer en términos prácticos cuándo una barra puede ser considerada activa o pasiva.
- El uso de la impedancia como técnica para la medición de la resistividad fue perfeccionada por diferentes autores [22][23]. Se estableció que basándose en un modelo eléctrico tipo Randles y mediante polarización a través de corrientes alternas, es posible obtener valores fidedignos de la resistividad del hormigón (o mortero).

- Diferentes autores perfeccionaron la utilización de la técnica de pulso galvanostático para la determinación de la resistencia a la polarización, que permite calcular la velocidad de corrosión [24][25][26]. La ventaja de esta metodología es su rapidez y aplicabilidad en el campo.

Mediante el uso de las diversas técnicas electroquímicas (no destructivas), diferentes autores estudiaron la influencia de factores como la humedad relativa y el contenido iones (principalmente cloruros) sobre la resistividad del hormigón (o mortero) y la velocidad de corrosión en armaduras. Los principales resultados obtenidos fueron:

- Se estableció que las variaciones de humedad y el contenido de iones afecta a la resistividad del hormigón (o mortero), y mediante la misma, a la velocidad de corrosión [27][28][29][30]. Se plantearon relaciones entre la velocidad de corrosión, el potencial de corrosión y la resistividad del hormigón (o mortero) [27][29][31].
- Se planteó la existencia de umbrales límite de humedad relativa (o de resistividad), los cuales varían con las características del hormigón y las condiciones ambientales [28][32]. Estos umbrales definen los rangos de humedad entre los cuales la resistividad controla el proceso de corrosión: por debajo del umbral mínimo la resistencia es tan baja que la corrosión es despreciable; por encima del umbral máximo un proceso de difusión controla el avance del proceso; entre dichos umbrales, la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la resistividad [32].

La disponibilidad de oxígeno puede controlar el proceso de corrosión bajo determinadas condiciones ambientales [11][14][15]. La mayoría de los antecedentes bibliográficos encontrados al respecto se refieren al estudio de la difusión de oxígeno en hormigones sumergidos:

- Gjorv et al. [33] estudiaron el efecto de la relación agua/cemento y del espesor del recubrimiento sobre el flujo de oxígeno. También plantearon diferentes metodologías para evaluar la difusión del oxígeno disuelto en hormigones, morteros y pastas sumergidas en agua con cloruros. Entre las técnicas propuestas utiliza una metodología en la cual una barra embebida en hormigón es polarizada catódicamente a un potencial donde sólo la reacción catódica de oxígeno se lleva a cabo, registrando el valor de corriente alcanzado en el estado estacionario. Llama a esta metodología “método de estado estacionario potencioestático”.
- Andrade et al. [34] confirman la validez del uso de la técnica de estado estacionario potencioestático y plantean un modelo que explica los valores de flujo de oxígeno medidos en base al contenido de humedad presente en los poros del hormigón en contacto con la armadura.

- Hansson [35] estudió la influencia de los cloruros en el flujo de oxígeno utilizando la técnica del estado estacionario potencioestático. Asoció la caída en el flujo de oxígeno a la baja solubilidad del oxígeno en la solución de poros con cloruros, y a la posible formación de compuestos que dificulten el flujo del gas a través de los poros capilares.
- Finalmente, Raupach [36][37] demostró que el flujo de oxígeno controla el proceso de corrosión sólo cuando el hormigón, en contacto con la armadura, está saturado en agua. En particular, observó que cuando el oxígeno disuelto en la solución de poros es consumido por la reacción catódica, el proceso de difusión de oxígeno es quien controla la velocidad de corrosión. En esta misma publicación el autor utiliza, entre otras, la metodología de estado estacionario potencioestático para evaluar el flujo del oxígeno.

Si bien estos avances permiten tener un panorama más claro sobre el proceso de corrosión de armaduras, aún existen ciertas cuestiones que no se definen completamente. Un aspecto importante es que no hay un consenso general respecto a la relación entre la disponibilidad del oxígeno y la susceptibilidad a la corrosión. Tampoco respecto a las relaciones entre los parámetros de la matriz (disponibilidad de oxígeno y resistividad) y la susceptibilidad a la corrosión. Incluso, son escasos los trabajos publicados en donde se hayan medido los tres parámetros en simultáneo [34][38] y se haya buscado establecer una correlación entre ellos, aunque sea cualitativa.

1.3. Bibliografía

- [1] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, Concrete: microstructure, properties, and materials, McGraw-Hill, New York, 2006.
- [2] A.M. Neville, J.J. Brooks, Concrete technology, Pearson, Harlow, 2010.
- [3] ASTM, C876: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete., West Conshohocken, 2009.
- [4] O. Trocónis de Rincon, A. Romero de Carruyo, C. Andrade, P. Helene, I. Diaz, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado., CYTED - Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Rio de Janeiro, 2006.
- [5] C. Andrade, C. Alonso, On-site measurements of corrosion rate of reinforcements, Constr. Build. Mater. 15 (2001) 141–145.
- [6] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo, B. Elsener, RILEM TC 154-EMC: Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Mater. Struct. / Matériaux Constr. 37 (2005) 623–643.
- [7] INTI, CIRSOC 201: Reglamento Argentino de estructuras de hormigón, Buenos Aires, 2005.
- [8] ASTM, C33: Standard Specification for Concrete Aggregates, West Conshohocken, 2016.

- [9] J.C. McCormac, R.H. Brown, *Design of Reinforced Concrete*, Wiley & Sons, New Jersey, 2013.
- [10] K. Tuutti, *Corrosion of steel in concrete*, The Swedish Cement and Concrete Institute., Stockholm, 1982.
- [11] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedersen, E. Redaelli, R. Polder, *Corrosion of Steel in Concrete - Prevention, Diagnosis, Repair*, Wiley - VCH, Weinheim, 2013.
- [12] A. Bentur, S. Diamond, N.S. Berke, *Steel corrosion in concrete: fundamentals and civil engineering practice*, E&FN Spon, London, 1997.
- [13] J.A. González, C. Andrade, Effect of Carbonation, Chlorides and Relative Ambient Humidity on the Corrosion of Galvanized Rebars Embedded in Concrete, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 21–28.
- [14] J.P. Broomfield, *Corrosion of steel in concrete - Understanding, investigation and repair.*, Taylor & F, Taylor & Francis, London, Great Britain, 2007.
- [15] J. Mietz, R. Polder, B. Elsener, *Corrosion of reinforcement in concrete - Corrosion mechanisms and corrosion protection*, European federation of corrosion publications - IOM communications Ltd., London, 2000.
- [16] J. Mietz, B. Isecke, Monitoring of concrete structures with respect to rebar corrosion, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 367–373.
- [17] C. Andrade, J.A. Gonzalez, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Mater. Corros.* 29 (1978) 515–519.
- [18] J.A. González, A. Molina, M.L. Escudero, C. Andrade, Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates-II. Other electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete, *Corros. Sci.* 25 (1985) 519–530.
- [19] B.B. Hope, J.A. Page, A.K.C. Ip, Corrosion rates of steel in concrete, *Cem. Concr. Res.* 16 (1986) 771–781.
- [20] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328.
- [21] C. Andrade, C. Alonso, J.A. Gonzalez, J. Rodriguez, Remaining service life of corroding structures, *Proc. IABSE Symp. Durab. Struct. Lisbon.* (1989) 359–363.
- [22] O.E. GjØrv, Ø. Vennesland, El-Busaidy, Electrical resistivity of concrete in the oceans, *Offshore Technol. Conf.* (1977) 581–589.
- [23] B.B. Hope, A.K. Ip, D.G. Manning, Corrosion and electrical impedance in concrete, *Cem. Concr. Res.* 15 (1985) 525–534.
- [24] C.J. Newton, J.M. Sykes, A galvanostatic pulse technique, *Corros. Sci.* 28 (1988) 1051–1074.
- [25] G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, S.W. Yu, An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1585–1592.
- [26] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete - Measurements beyond the Tafel law,

Corros. Sci. 47 (2005) 3019–3033.

- [27] G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars, *Corros. Sci.* 32 (1991) 1283–1294.
- [28] J.N. Enevoldsen, C.M. Hansson, The influence of internal relative humidity on the rate of corrosion of steel embedded in concrete and mortar, *Cem. Concr. Res.* 24 (1994) 1373–1382.
- [29] C. Alonso, C. Andrade, J.A. González, Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 687–698.
- [30] M. Saleem, M. Shameem, S.E. Hussain, M. Maslehuddin, Effect of moisture, chloride and sulphate contamination on the electrical resistivity of portland cement concrete, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 209–214.
- [31] W. Morris, A. Vico, M. Vázquez, Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4447–4453.
- [32] W. López, J.A. González, Influence of the degree of pore saturation on the resistivity of concrete and the corrosion rate of steel reinforcement, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 368–376.
- [33] O. Gjørsv, O. Vennesland, A.H.S. El-Busaidy, Diffusion of dissolved oxygen through concrete, *Mater. Perform.* 25 (1986) 39–44.
- [34] C. Andrade, C. Alonso, A.M. García, Oxygen availability in the corrosion of reinforcements, *Adv. Cem. Res.* 3 (1990) 127–132.
- [35] C.M. Hansson, Oxygen diffusion through portland cement mortars, *Corrosion Sci.* 35 (1993) 1551–1556.
- [36] M. Raupach, Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete - Part I, *Mater. Struct.* 29 (1996) 174–184.
- [37] M. Raupach, Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete - Part II, *Mater. Struct.* 29 (1996) 226–232.
- [38] G.S. Duffó, S.B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2746–2751.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El hormigón convencional puede describirse de manera simplificada como una mezcla de: cemento + agua + agregados pétreos. El mortero también puede ser descrito de esta manera, con la diferencia de que solo contiene agregados finos, mientras que el hormigón contiene además agregados gruesos. En términos de la composición, podría describirse al hormigón como una matriz de mortero que recubre y envuelve un volumen de agregados pétreos gruesos trabados entre sí. Puede decirse entonces que no existen grandes diferencias entre las características fisicoquímicas, relacionadas con el proceso de corrosión, soportadas por una barra de acero embebida en cualquiera de estos dos materiales. En ambos casos el acero está en contacto con un ambiente alcalino ($\text{pH} \approx 13$) generado por la hidratación del cemento y con la solución de los poros presentes en estos materiales. La simplicidad de trabajar solo con agregado fino, cuando se utiliza mortero, brinda la posibilidad de fabricar probetas de menor tamaño que pueden ser moldeadas, controladas y medidas fácilmente en el laboratorio. Esto justifica el uso de mortero en este trabajo.

En la actualidad, existen diversas técnicas electroquímicas de medición de la densidad de corriente de corrosión, que es una medida de la velocidad de corrosión en armaduras. Este valor solo indica la velocidad instantánea con la que se degrada la armadura y no permite estimar su vida útil remanente de manera exacta, ya que no brinda información sobre el avance previo del proceso de corrosión, el tipo de degradación que se está llevando a cabo (corrosión generalizada o por picado) y mucho menos del estado de la matriz de hormigón en donde las armaduras están deteriorándose.

Para poder establecer de manera exacta la vida remanente de una armadura, es necesario monitorear tanto los parámetros que indican el estado de la armadura (potencial de corrosión y densidad de corriente de corrosión), como los que caracterizan el estado de la matriz cementícea (resistividad de la matriz y disponibilidad de oxígeno) desde el inicio. Conocer estos parámetros desde el momento en el que el proceso se inicia permite establecer el avance del deterioro y estimar de acuerdo a las condiciones de la matriz cual será el avance futuro. De otra manera solo se pueden hacer estimaciones cualitativas poco exactas sobre el estado de la armadura y su vida útil remanente.

En este capítulo se tratarán todos los aspectos relacionados con el desarrollo experimental realizado. Se planteará la metodología general de trabajo para luego tratar la fabricación de las probetas y la realización de las mediciones sobre las mismas, teniendo en cuenta todos los detalles que estas tareas implican.

2.1. Metodología general

Se fabricaron probetas de mortero, con barras de acero en su interior, y se sometieron a diferentes ambientes de exposición durante 270 días (9 meses), periodo abarcado por esta tesis. En este tiempo, los parámetros de interés fueron medidos regularmente sobre las barras y el mortero, utilizando diferentes técnicas electroquímicas. Se registraron las evoluciones temporales de cada parámetro y luego se compararon los valores obtenidos buscando relaciones entre ellos. En general se puede separar el desarrollo de este trabajo en tres grandes etapas:

- **Fabricación de probetas y ambientes de exposición**

Se fabricaron probetas cúbicas (7cm x 7cm x 6 cm) de mortero (cemento + agua + arena) utilizando relaciones agua–cemento (a/c) y arena–cemento (s/c) de 0,6 y 3 respectivamente. En el interior de estas probetas se embebieron 2 barras de acero al carbono (SAE 1040) y 2 barras de acero inoxidable (AISI 316L), protegidas del exterior por un recubrimiento de 1 cm de espesor (Figura 2.1). En total se elaboraron 14 probetas, de las cuales 6 se prepararon agregando un contenido definido de cloruros (5% del peso de cemento) en la mezcla (CC), mientras que las 8 restantes se prepararon sin el agregado de cloruros (SC).

Estas probetas se sometieron a 4 tipos de ambientes diferentes:

- Humedad ambiente (HR)
- Inmersión en agua sin cloruros (AD)
- Humedad del 98% (H98)
- Inmersión en agua con cloruros (AM)

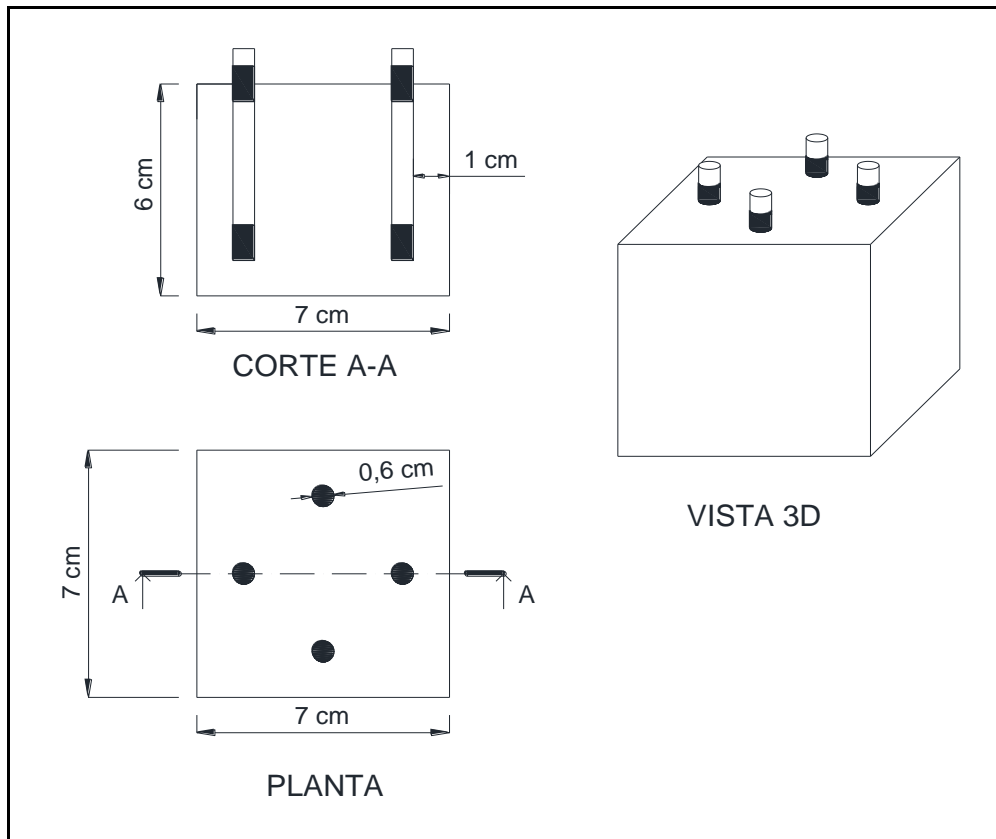


Figura 2.1 – Diseño de la probeta utilizada

Para crear estos ambientes de exposición, se utilizaron una serie de cajones plásticos con tapas herméticas. Algunos de los ambientes requirieron la preparación de soluciones que permitieron lograr las condiciones de humedad deseadas: una solución de cloruro de sodio (NaCl) que contenga 3,3% (m/m) de iones cloruros para lograr el ambiente de inmersión en agua con cloruros (AM); y una solución saturada de sulfato de potasio (K_2SO_4) para lograr un ambiente de 98% de humedad (H98). Esta última condición también se utilizó como ambiente de curado durante la fabricación de las probetas y posteriormente como ambiente de exposición. Para el ambiente de inmersión en agua sin cloruro (AD) se utilizó agua destilada calidad miliQ, mientras que para la exposición a humedad ambiente (HR) las probetas simplemente quedaron expuestas a la humedad ambiente del laboratorio. Combinando los cuatro ambientes de exposición con la incorporación, o no, de cloruros al mortero, se lograron 7 condiciones ambientales diferentes:

- Probetas sin cloruros expuestas a humedad ambiente entre 55 % y 85 % (SC – HR)
- Probetas sin cloruros expuestas a humedad del 98 % (SC – H98)
- Probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros (SC – AD)
- Probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros (SC – AM)
- Probetas con cloruros expuestas a humedad ambiente entre 55 % y 85 % (CC – HR)
- Probetas con cloruros expuestas a humedad del 98 % (SC – H98)
- Probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros (SC – AM)

- **Exposición en ambientes y medición de parámetros**

Las barras de acero que se utilizaron fueron de 0,6 cm de diámetro y en todos los casos el área de contacto con el mortero ($S = 6,6 \text{ cm}^2$) fue definida previamente a la fabricación de la probeta mediante el uso de cinta aislante (Figura 2.2). La definición de la superficie de contacto fue útil para el posterior tratamiento de datos obtenidos durante las mediciones.

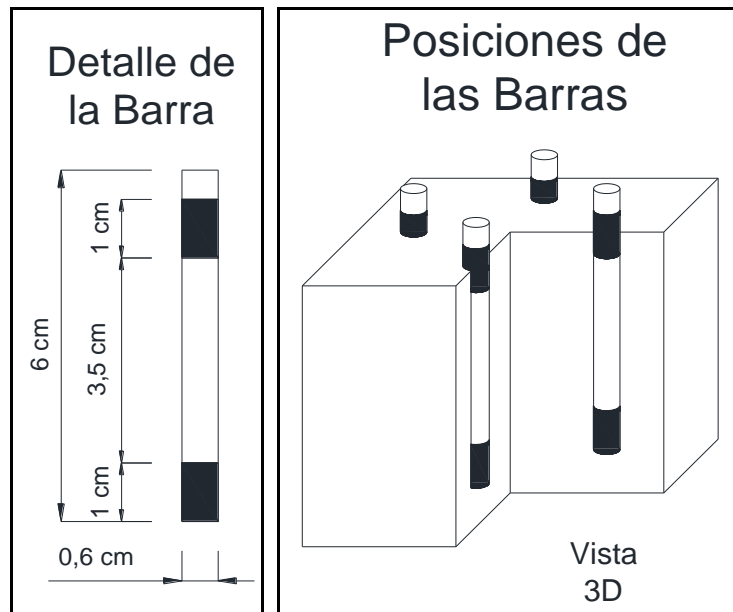


Figura 2.2 – Detalles de la barra y sus posiciones dentro de las probetas

Sobre las barras de acero al carbono se midieron los parámetros que denotan el estado de las barras: densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}) y potencial de corrosión (E_{CORR}); mientras que las barras de acero inoxidable se utilizaron para medir los parámetros que caracterizan el estado de la matriz cementícea: resistividad de la matriz (ρ_M) y corriente límite de oxígeno (i_{O_2}). Estas mediciones se llevaron a cabo de manera regular durante el periodo de exposición, monitoreando la evolución de los parámetros de interés y registrando cualquier cambio que se puedan generar sobre las barras debido a la acción de los ambientes de exposición.

- **Tratamiento de datos y análisis de resultados**

Los valores medidos experimentalmente durante el periodo de exposición fueron tratados utilizando planillas de cálculo. Posteriormente se expresaron en graficas en donde se visualizó la evolución de los parámetros medidos durante los 9 meses y la relación entre ellos para los diferentes ambientes de exposición.

En este capítulo se describirán las metodologías de cálculo con las cuales se trataron los valores medidos a través de las planillas de cálculo, mientras que los resultados y el análisis de los mismos se presentan en los capítulos 3 y 4 respectivamente. Finalmente, las conclusiones del análisis de los resultados se presentaran en el capítulo 5, donde además se plantearan las propuestas referidas a lo observado.

2.2. Fabricación de probetas

En esta sección se tratan todos los detalles relacionados a la fabricación de las probetas: las características de los materiales utilizados, los procedimientos seguidos durante la fabricación y la dosificación de la mezcla y las soluciones utilizadas.

2.2.1. Materiales utilizados

En este ítem se presentan las características de los materiales utilizados en la fabricación de las probetas. En el caso de los aceros utilizados, se detallan las composiciones químicas de los mismos y se justifica el uso de los mismos. Para los materiales con los cuales se fabrica el mortero, se detallarán las características químicas del cemento, las características granulométricas del agregado fino y la incorporación de cloruros en el agua.

Acero al carbono

El acero al carbono que se utilizó es del tipo SAE 1040, Tabla 2.1 [1][2], de composición química similar a la que presentan las barras conformadas utilizadas en la industria de la construcción [3]. Las barras son lisas, de 0,6 cm de diámetro y 6 cm de longitud.

Acero inoxidable

El acero inoxidable utilizado es del tipo AISI 316L. Su composición química se detalla en la Tabla 2.1. Al igual que las barras de acero al carbono, se trata de barras lisas de 0,6 cm de diámetro y 6 cm de longitud. El uso de barras de acero inoxidable está relacionado con la medición de flujo de oxígeno, ya que la curva catódica de este material embebido en hormigón presenta un rango de potenciales en donde se pueden medir corrientes debidas exclusivamente a la reacción catódica del oxígeno [4].

Tipo de Acero	Composición química							
	% C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo
SAE 1040	0,39	0,66	0,30	0,007	0,005	0,04	0,02	< 0,003
AISI 316L	0,023	1,7	0,4	0,029	0,008	17,4	12,1	2,44

Tabla 2.1 – Composición química de los aceros utilizados en la fabricación de probetas [1] [2].

Cemento

Históricamente, en estructuras de hormigón de uso general; es decir, estructuras que no requieren propiedades del cemento especiales relacionadas con la durabilidad, resistencias a edades tempranas o estética; se utilizaba cemento portland normal (CPN) debido a su composición y comportamiento estándar [5] ante las exigencias básicas. En los últimos años, la utilización del CPN ha disminuido notablemente por cuestiones ambientales, predominando el uso de cementos con adiciones minerales. Sin embargo, el cemento portland normal sigue siendo considerado “de

uso general” dentro del ámbito científico y tecnológico, y se utiliza como parámetro de comparación a la hora de estudiar las propiedades del hormigón y sus variaciones ante el uso de otros tipos de cementos.

La mayor parte de los trabajos dedicados al estudio del proceso de corrosión utilizan CPN como cemento base. Trabajos realizados con varios tipos de cemento, comparan sus resultados con los obtenidos utilizando CPN. En este trabajo se busca encontrar una relación entre los parámetros que controlan el proceso de corrosión, sin tener en cuenta el tipo de cemento. Por este motivo, se adopta el uso de CPN como cemento base, para el que se encuentran mayor cantidad de datos publicados, de manera de poder comparar resultados obtenidos con los de la bibliografía existente. Las características del CPN utilizado en este trabajo se detallan en la Tabla 2.2.

Características del CPN 40 Loma Negra	
Superficie específica Blaine (m ² /Kg)	288
Densidad (gr/cm ³)	3,03
Resistencia a compresión 28 días (Mpa)	44,1
Composición química	
Perdida por calcinación (%)	0,87
Residuo insoluble (%)	2,65
Trióxido de Azufre (SO ₃) (%)	1,73
Óxido de Magnesio (MgO) (%)	1,60
Dióxido de silicio (SiO ₂) (%)	19,86
Óxido Férrico (Fe ₂ O ₃) (%)	4,19
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃) (%)	4,11
Óxido de Calcio (CaO) (%)	63,82
Óxido de Sodio (Na ₂ O) (%)	0,01
Óxido de Potasio (K ₂ O) (%)	0,93
Cloruro (Cl ⁻) (%)	0,03

Tabla 2.2 – Características del cemento portland normal utilizado.

Agregado pétreo

La reglamentación sobre construcciones de hormigón armado vigente en Argentina [6] establece que el agregado fino a utilizar en las mezclas debe tener una granulometría continua, comprendida dentro los valores definidos de 3 curvas límites (Tabla 2.3). Teniendo en cuenta esto, se optó para la fabricación de las probetas, por el uso de agregados finos de origen fluvial, extraídos de canteras del Rio Dulce en la provincia de Santiago del Estero. A diferencia del agregado disponible en el mercado local de Buenos Aires (arenas extraídas del Rio Paraná), la arena utilizada cumple con la condición de granulometría antes mencionada. (Figura 2.3).

Curvas Límites (CIRSOC 201)					
Tamaño de partículas [mm]	Granulometría límite A	Granulometría límite B	Granulometría límite C	Granulometría Arena Rio Dulce	Granulometría arena Rio Paraná
[% que pasa en peso]					
9,50	100	100	100	100	100
4,75	95	100	100	97.9	100
2,36	80	100	100	92.3	99.8
1,18	50	85	100	84.4	99.6
0,60	25	60	95	---	---
0,30	10	30	50	36.3	93.9
0,15	2	10	10	6.8	9.1

Tabla 2.3 – Granulometrías de curvas límites y arenas consideradas [6].

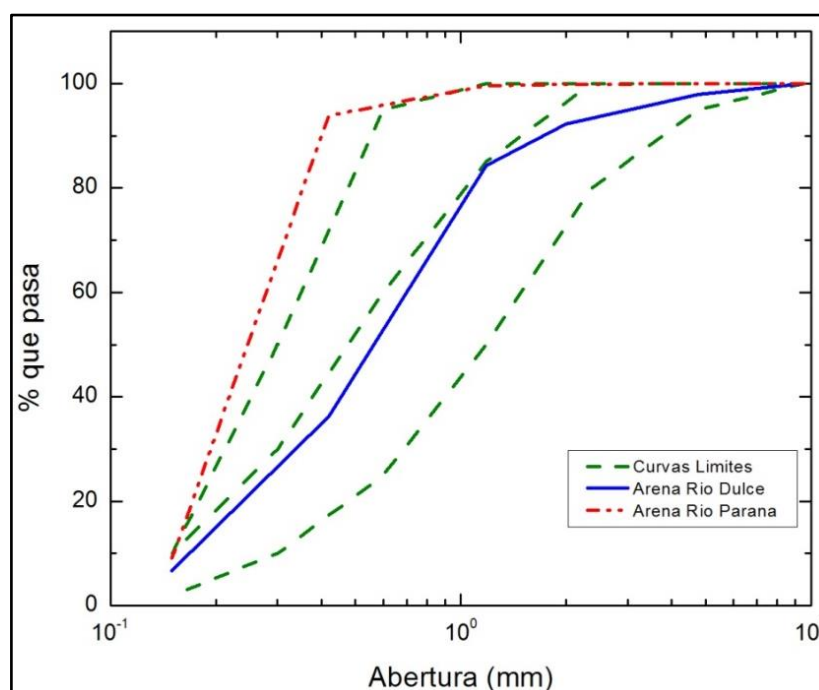


Figura 2.3 – Curvas granulométricas del material disponible.

Agua

Como se mencionó previamente, la fabricación de probetas se realizó tanto con la incorporación de cloruros en la mezcla, como sin la incorporación de los mismos. Para la fabricación de probetas sin cloruros se utilizó agua destilada obtenida a partir de un equipo miliQ Plus (resistividad de 18 mΩ.cm a 25°C). En el caso de probetas con cloruros en su interior, el agua fue el medio elegido para la incorporación de una cantidad controlada de los mismos a la mezcla. Para esto se preparó una solución de cloruro de sodio de concentración preestablecida, que garantice 5% (respecto al peso del cemento) de cloruros en la mezcla. Este valor sobrepasa el umbral necesario para depasivar las barras de acero al carbono embebidas en el mortero, iniciando el proceso de corrosión [7].

2.2.2. Preparación de los materiales

El primer paso para la fabricación de las probetas, es la preparación de los materiales que se utilizarán. Las tareas de preparación que se detallan en este ítem, se realizan con el objetivo de garantizar las condiciones deseadas para el seguimiento y medición de los parámetros del proceso de corrosión.

Para el caso del **mortero**, se pretende que el mismo tenga características físico-químicas similares a las de una matriz de hormigón. Para lograr esto, además de controlar las proporciones de los materiales, es necesario garantizar ciertas características que se detallan a continuación.

El **cemento** es el material que menos preparación requiere. Las condiciones de control de calidad de su fabricación hacen que solo sea necesario tener la precaución de un buen manipuleo y almacenamiento. Previo a su utilización el cemento debe ser pesado sin necesidad de preparación previa alguna.

En el caso de la **arena**, se buscó que la misma cumpla con los requisitos de estar limpia, en estado saturado a superficie seca y tener granulometría representativa.

- La limpieza implica eliminar la materia orgánica de gran tamaño, el material más fino y las partículas de tamaño mayor a 5 mm presente en la arena. Las partículas gruesas se eliminan debido a que si se posicionan en el recubrimiento, que en el presente trabajo es de 1 cm, podrían generar una mala protección de la barra de acero dando lugar a condiciones de medición no representativas. En contrapartida, las partículas muy finas demandan un volumen de agua durante el mezclado, lo cual puede implicar que la relación agua/cemento que se pretende no sea obtenida. La limpieza de material grueso y parte del material fino se realizó por tamizado en seco de la arena utilizando los tamices N° 30, N° 50 y N° 150. Desde el material retenido en el tamiz N° 30 se extrajo manualmente las partículas cuyo tamaño excedían los 5 mm, mientras que el material que pasó el tamiz N° 150 se descartó directamente por considerarse material fino pulverulento. Por otro lado, la materia orgánica y parte del material fino adherido a las partículas de mayor tamaño, se eliminó por flotación durante el lavado, ya que el material fino queda en suspensión y la materia orgánica flota debido a su bajo peso específico. En la Figura 2.4 se visualiza los métodos de limpieza del agregado.



Figura 2.4 – Métodos de limpieza de agregados. Tamizado y lavado.

- El estado Saturado a Superficie Seca (SSS), implica que las partículas de arena no contienen agua en su superficie, pero sus poros están saturados internamente. En este estado el material pétreo ya no absorbe más humedad, garantizando que el agua utilizada durante el mezclado sirva exclusivamente para la hidratación del cemento. Para ello, la arena una vez limpia fue secada totalmente en una estufa a 110°C durante 48 hs. En estado seco, se le agregó agua (alrededor del 3% del peso seco) con el fin de llevarla a un contenido de humedad por encima del estado SSS. Para encontrar el estado SSS se utilizó un tronco cono hueco para formar un cono de arena y se evaluó el desmoronamiento del mismo.
 - Cuando el cono formado no se desmorona, la arena aún está sobresaturada, y debe ser calentada de manera controlada para eliminar humedad.
 - Luego de eliminar humedad, se repite el ensayo. Cuando el cono comienza a desmoronarse, se considera que la arena tiene el estado SSS.

La eliminación de la humedad, entre ensayos de cono, se realizó mediante ciclos de secados cortos. Una vez obtenido el estado SSS, la arena se pesa para su inmediata utilización.

- Durante el proceso de limpieza y secado, las partículas que forman la arena tienden a segregarse según su tamaño (sobre todo en el proceso de lavado), de manera que si el material no es correctamente mezclado previo a su utilización, el volumen extraído para la fabricación podría no ser representativo de la granulometría real de la arena. Para evitar esto, se mezcló la arena de manera mecánica una vez seca. Luego, una vez obtenido el estado SSS, se realizó un cuarteo (división en 4 volúmenes) del material y se extrajo, a partir de uno de esos cuartos, el volumen de arena que se utilizó para la fabricación de las probetas. Esta práctica, Figura 2.5, garantiza la representatividad granulométrica.



Figura 2.5 – Segregado post limpieza y cuarteo para garantizar la representatividad granulométrica.

Para la elaboración de las probetas, sin incorporación de cloruros, se utilizó **agua** destilada obtenida desde un purificador. No fue necesaria una preparación previa para su utilización. Para fabricar probetas con cloruros en el interior se utilizó una **solución de cloruro de sodio**, dosificada de manera tal que el contenido de iones cloruros sea del 5% respecto al peso del cemento que se utilizó para la mezcla. La dosificación de la solución se detalla más adelante.

Respecto a las **barras de acero**, su preparación previa, Figura 2.6, consistió en el corte, limpieza, pesaje, clasificación y delimitación de área de contacto.

- El **corte** de las barras se realizó utilizando una sierra manual, logrando un corte preciso sin pérdida excesiva de material. Luego del corte se trabajaron los extremos de las barras con una lima manual para eliminar las rebabas y los bordes con filo.
- La **limpieza** de las barras se realizó en dos etapas: en la primera etapa, las barras fueron frotadas con papel impregnado en acetato de etilo hasta eliminar el exceso de aceites y grasas; en la segunda etapa, las barras fueron sumergidas en acetato de etilo y se colocaron durante 1 hora en un baño ultrasónico a temperatura ambiente.
- Una vez limpias, las barras fueron **pesadas e identificadas**, para futuros ensayos de pérdida de peso.
- La **delimitación del área de contacto** entre el metal y el mortero es el último paso de la preparación. Para definir la superficie deseada previamente descrita, se utilizaron cintas aisladoras de diferentes colores: amarilla y verde en barras de acero al carbono; y blanca en barras de acero inoxidable. El uso de las cintas aisladoras, además de definir el área de contacto Metal – Mortero, permitió aislar la zona de la barra localizada en la región donde coexisten las interfaces Mortero – Aire – Metal.



Figura 2.6 – Preparación de las barras de acero. Corte, limpieza y delimitación de área.

Preparadas, pesadas y clasificadas las barras, están en condiciones de ser utilizadas para la fabricación de las probetas.

2.2.3. Dosificación de los materiales

Las proporciones de los materiales a utilizar en la fabricación del mortero, que garantizan las características físico-químicas de la matriz cementícea, se presentan en la Tabla 2.4. Las relaciones agua-cemento y arena-cemento, en peso, utilizadas fueron $a/c = 0,6$ y $s/c = 3$. La dosificación de la solución utilizada para la fabricación de probetas con cloruros se presenta en la Tabla 2.5. Los cálculos asociados a la dosificación de los materiales se detallan en el anexo 1.

Cantidad de probetas	Volumen de mortero (cm ³)	Peso de cemento (gr)	Peso de Arena (gr)	Peso de agua (gr)
1	300	146,0	438,0	87,6

Tabla 2.4 – Dosificaciones para el volumen de mortero de una probeta.

Cantidad de probetas	Volumen de mortero (cm ³)	Peso de Agua (gr)	Peso de NaCl (gr)
1	300	87,6	12,04

Tabla 2.5 – Cantidad de NaCl adicionada en la fabricación del mortero de una probeta.

2.2.4. Preparación de moldes

Para la fabricación de las probetas se utilizaron moldes metálicos compuestos por dos piezas alargadas tipo zigzag, las cuales se encastran y se ajustan mediante el uso de tornillos y tuercas, para formar tres volúmenes cúbicos entre ellas (Figura 2.7). La preparación de los moldes para el colado del mortero implicó el encastre y ajuste, la colocación de las bases acrílicas, el sellado de las uniones, la lubricación de las paredes del volumen cubico y finalmente la ubicación de las barras de acero.

El **encastre** del molde se hizo en conjunto con la **colocación de las bases de acrílico**, de manera que las mismas queden fijas dentro del molde. El **ajuste** de las tuercas se realizó de manera manual utilizando una llave. La utilización de las bases de acrílico (Figura 2.8) tiene como objetivo asegurar la posición de las barras dentro de la probeta y evitar que las barras pierdan su posición al colocar y compactar el mortero en la etapa de colado. Una vez endurecido el mortero, el acrílico se extrae y se logra mantener el recubrimiento de 1 cm respecto a las paredes laterales e inferior de la probeta.

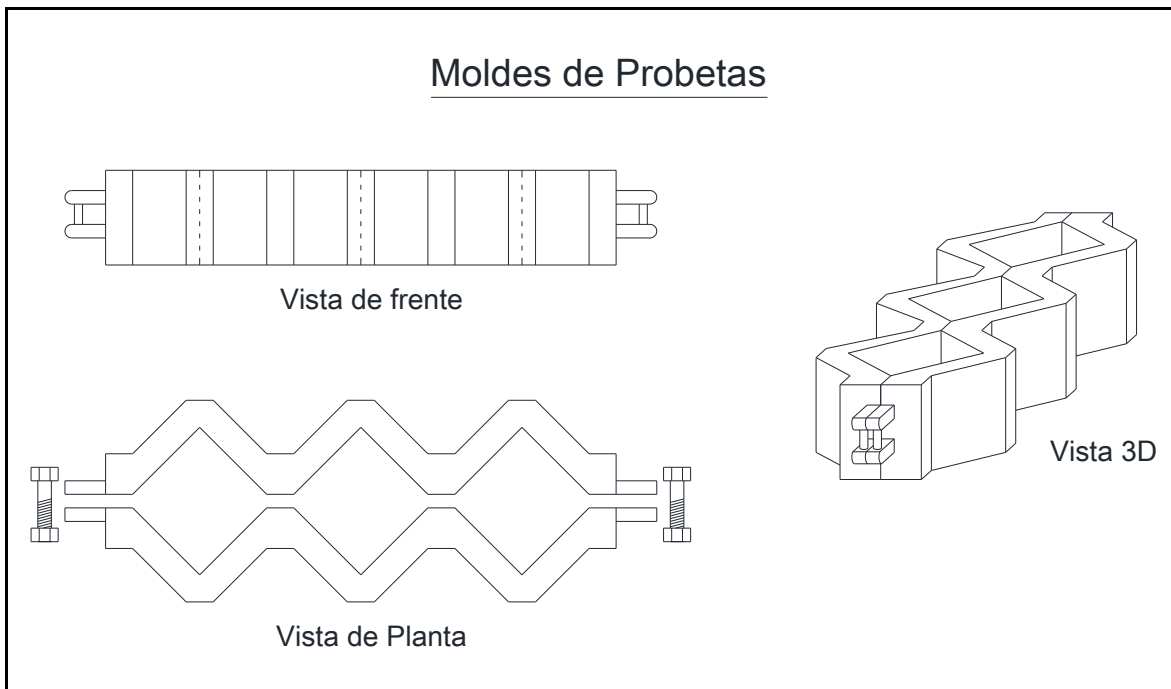


Figura 2.7 – Moldes tipo zigzag

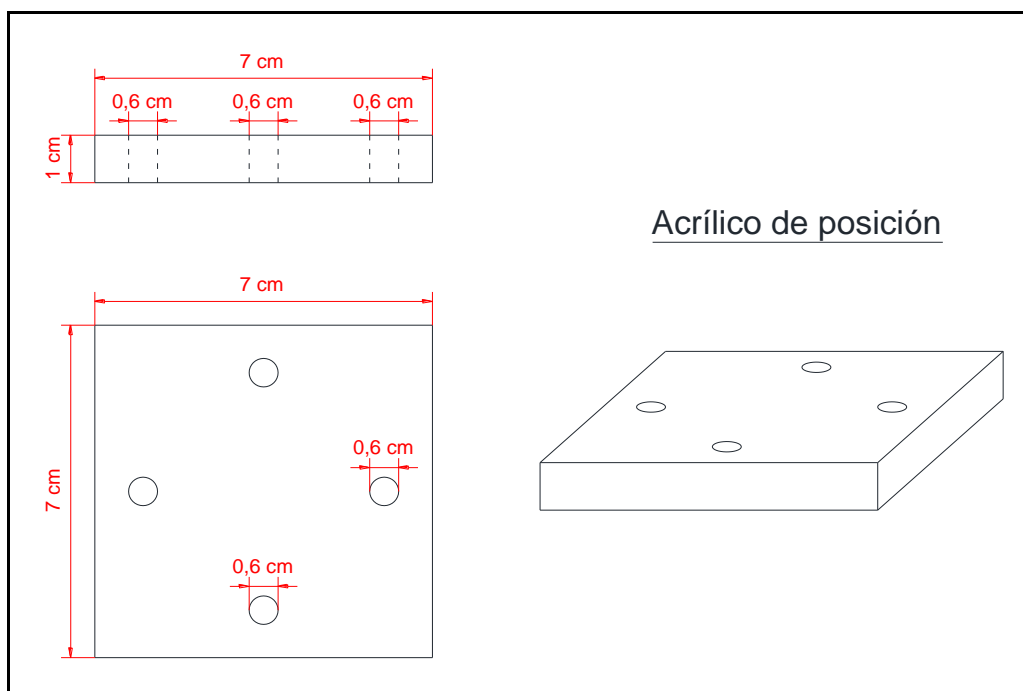


Figura 2.8 – Base de acrílico para asegurar la posición de las barras

El **sellado** de las ranuras se realiza para evitar las pérdidas de agua. Para esto se utilizó un sellador polimérico en las uniones del molde y cinta aislante en las uniones entre molde y acrílico. Por último, y previo al colado del mortero, se realizó la **lubricación de las paredes** del molde con aceite y la posterior **ubicación de las barras** de acero en los orificios de las bases acrílicas (Figura 2.9).



Figura 2.9 – Molde preparado para el colado.

2.2.5. Proceso de fabricación

En este ítem se tratarán las etapas involucradas en el proceso de fabricación de probetas. Estas etapas son: mezclado, colocación, compactación, fraguado del mortero, y curado de las probetas.

Mezclado, colado y compactación del mortero

Los elementos que se utilizaron para esta etapa fueron (Figura 2.10):

- Una maquina mezcladora de mortero “COSACOV”, según norma ASTM C305 [8] para elaborar morteros de características plásticas, la cual fue probada (realización de mortero de prueba) y limpiada previamente.
- Un raspador plástico, para la limpieza de las paredes del recipiente durante el mezclado.
- Una cuchara de acero inoxidable para la colocación y enrasado del mortero en los moldes.
- Una varilla de acero inoxidable con puntas esféricas (6 mm de diámetro, 20 cm de longitud), para realizar la compactación del mortero al final de cada capa.
- Un martillo de plástico, para realizar la compactación final.



Figura 2.10 – Elementos utilizados para la fabricación del mortero

Una vez pesadas las proporciones de los materiales (cemento, arena y agua) el **mezclado** del mortero se realizó según el procedimiento de norma ASTM C305 [8], la cual establece los siguientes pasos:

- 1) Introducir todo el contenido de agua en el recipiente de mezclado.
- 2) Añadir el contenido del cemento al agua y comenzar el mezclado a velocidad baja (62 rpm) durante 30 segundos.
- 3) Añadir todo el contenido de arena lentamente en un periodo de 30 segundos, mientras se mantiene el mezclado a baja velocidad.
- 4) Detener la mezcladora, cambiar a velocidad media (125 rpm), y mezclar durante 30 segundos.
- 5) Detener la mezcladora y dejar al mortero reposar durante 90 segundos. Durante los primeros 15 segundos de este intervalo, raspar las paredes del recipiente para que caiga cualquier resto de mortero que pueda haber quedado. Durante el resto del intervalo, cerrar el recinto donde se encuentra la mezcladora o tapar el recipiente.
- 6) Finalizar con un mezclado de 60 segundos a velocidad media.

Este procedimiento, si se respetan los pasos y la maquina utilizada tiene las características establecidas por la norma, garantiza la fabricación de morteros de características plásticas.

La **colocación** o colado del mortero en los moldes se realizó en dos capas. El colado de cada capa, Figura 2.11, implicó verter la mitad del volumen del cubo, utilizando una cuchara, para luego compactar con una varilla, aplicando entre 30 y 35 varillados distribuidos en todo el volumen. La compactación de cada capa tiene el objetivo de que el material se acomode bien en el molde y reduzca su porosidad.



Figura 2.11 – Colocación y compactación por capas del mortero.

Luego de la colocación y **compactación** de ambas capas, se realizó una compactación general golpeando las paredes de los moldes metálicos con un martillo de plástico (2 o 3 golpes por pared) con el objetivo de eliminar la mayor cantidad del aire contenido en la mezcla. Se debe tener en cuenta no golpear con demasiada fuerza y frecuencia para no generar segregación en el mortero. Finalmente el mortero es enrasado y se cubre con papel film para minimizar la pérdida de humedad. La Figura 2.12 muestra estas tareas.



Figura 2.12 – Compactación general e impermeabilización del mortero

Fraguado y curado

Como una medida estándar se dejó al mortero en el molde durante 24 hs, periodo suficiente para que se produzca el fraguado y el endurecimiento mínimo necesario para llevar a cabo el desmolde. Para desmoldar se abrieron los moldes y las probetas se liberaron fácilmente debido a la lubricación previa (Figura 2.13). Liberadas las probetas, se extrajeron los acrílicos con cuidado de no romper o golpearlas las probetas.



Figura 2.13 – Desmolde posterior al fragüe.

El **curado** de las probetas es un procedimiento que busca promover la hidratación del cemento (proceso que puede llevar años) manteniendo al mortero en estado cercano a la saturación. El mismo se realiza durante un lapso de 28 días, periodo tradicionalmente adoptado para hormigones basándose en valores de resistencia mecánica a la compresión [9].

El curado se llevó a cabo en cámaras de curado con humedad controlada del 98%. Previo al ingreso en las mismas, los segmentos de las barras de acero que sobresalen de las probetas fueron impermeabilizados, utilizando un esmalte sintético, para evitar su oxidación durante el periodo de curado. Las cámaras de curado, donde se colocaron las probetas luego de ser desmoldadas, son cajones plásticos con tapas herméticas que contienen recipientes con solución salina de sulfato de potasio, la cual mantiene una humedad del 98% en el interior de los cajones. Terminado el curado las probetas ingresaron a los distintos ambientes de exposición, en donde se mantuvieron entre 1 y 7 días antes de comenzar las mediciones electroquímicas regulares.

2.2.6. Fabricación de ambientes de exposición

Una vez fabricadas, las probetas fueron expuestas a cuatro tipos de condiciones ambientales: humedad ambiente (HR), humedad relativa de 98% (H98), sumergidas en agua sin cloruros (AD) y sumergidas en agua con cloruros (AM). Los ambientes de exposición se fabricaron utilizando cajones plásticos, Figura 2.14, del mismo tipo que los que se utilizaron como cámara de curado. Se organizaron de la siguiente manera:

- **Humedad ambiente (HR):** Se colocaron probetas en un cajón que permaneció abierto, expuesto al ambiente del laboratorio.
- **Humedad relativa de 98% (H98):** Se colocaron las probetas en un cajón junto con recipientes que contenían solución saturada de sulfato de potasio. El cajón se mantuvo cerrado.

- Agua sin cloruros (AD): Se colocaron probetas en un cajón y se agregó agua destilada hasta alcanzar 5 cm de nivel, es decir, 1 cm menos que la altura de la probeta. El cajón se mantuvo cerrado.
- Agua con cloruros (AM): Se colocaron probetas y se agregó una solución de cloruro de sodio hasta alcanzar 5 cm de nivel. El cajón se mantuvo cerrado.



Figura 2.14 – Ambientes de 98% HR utilizados para curado y exposición

Se prepararon dos soluciones para ser utilizadas en los ambientes de exposición: una solución de cloruro de sodio con 3,3% (m/m) de iones cloruros, para el ambiente de inmersión en agua con cloruros (AM); y una solución saturada de sulfato de potación para el ambiente de 98% de humedad (H98). En ambos casos se emplearon reactivos de pureza analítica y agua destilada calidad MiliQ. La Tabla 2.6, detalla las cantidades de sal que se utilizaron para preparar las diferentes soluciones.

Dosificación de soluciones				
Solución de K_2SO_4		Solución de NaCl		
Peso de Agua (gr)	Peso de K_2SO_4 (gr)	Peso de solución (gr)	Peso de NaCl (gr)	Peso de agua (gr)
100,0	12	100	5,4	94,6

Tabla 2.6 – Dosificaciones de soluciones preparadas para ambientes de exposición.

2.2.7. Detalles de la fabricación

Las probetas de mortero se fabricaron en un lapso de 37 días, Tabla 2.7, distribuidas en tres coladas; la primera de probetas con cloruros y las dos restantes de probetas sin cloruros. Una vez fabricadas las probetas ingresaron a los ambientes de exposición en donde se mantuvieron entre 1 y 7 días, hasta la primera medición. Si bien las probetas tienen diferencia de edad de hasta 6 días, para el registro de las mediciones se tomó como inicio el día en que se comenzó con la fabricación de las probetas, siendo la primera medición en el día 38.

Cronograma de fabricación de probetas																			
Días	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 - 30	31	32	33	34	35	36	37	38	
Grupo N° 1	△	○	X	X	X	X	X	X	X	X	X							M	
Grupo N° 2			△	○	X	X	X	X	X	X	X	X	#					M	
Grupo N° 3							△	○	X	X	X	X	X	X	X	X	X	#	M

Referencias		
Colada N°	Probetas	
1	9 - 10 - 11 - 12 - 13 - 14	
2	4 - 5 - 6 - 7 - 8	
3	1 - 2 - 3	

Tabla 2.7 – Cronograma de fabricación de probetas

Las probetas fueron enumeradas y asociadas a un ambiente de exposición (Figura 2.15): las probetas sin cloruros tienen asignados los números de 1 a 8, mientras que las probetas con cloruros tienen los números desde 9 a 14.



Figura 2.15 – Enumeración de probetas.

La distribución de las probetas en los ambientes, Tabla 2.8, se realizó de la siguiente forma:

- En los ambientes humedad ambiente (HR), humedad relativa de 98% (H98) y agua con cloruros (AM), se colocaron 4 probetas: dos de mortero fabricado con cloruros en su interior y dos de mortero fabricado sin cloruros.
- En el ambiente agua sin cloruros (AD) se colocaron dos probetas de mortero fabricado sin cloruros.

	Fabricadas Sin Cloruros (SC)	Fabricadas Con Cloruros (CC)
Agua sin cloruros (AD)	① ②	
Agua con cloruros (AM)	③ ④	⑨ ⑩
Humedad relativa de 98% (H98)	⑤ ⑥	⑪ ⑫
Humedad ambiente (HR)	⑦ ⑧	⑬ ⑭

Tabla 2.8 – Distribución de probetas en los ambientes de exposición.

A su vez cada barra de acero al carbono fue individualizada con el color (verde o amarillo) de su aislación, de manera que se utilizó un código de identificación, Tabla 2.9, para el seguimiento durante las mediciones.

Formato del código de identificación de barras		
XN° – Y – Z		
X: Color de identificación		
N°: Numero de la probeta		
Y: Cloruros incorporados		
Z: Ambiente de exposición		
Referencias:		
Color	Cloruros incorporados	Ambientes de exposición
A: Amarillo V: Verde	SC: Sin cloruros CC: Con cloruros	AD: Agua sin cloruros AM: Agua con cloruros H98: Humedad relativa 98 % HR: Humedad Ambiente
N° de Probetas		
1 a 14		
Ejemplos:		
A10 – CC – AM: Barra amarilla de la probeta N°10 fabricada con cloruros y expuesta a agua con cloruros.		
V7 – SC – HR: Barra verde de la probeta N° 7 fabricada sin cloruros expuesta a humedad ambiente.		

Tabla 2.9 – Código de identificación y seguimiento de barras

En el anexo 2 se consignan el peso de las barras de acero al carbono, previo a su utilización. Estos datos servirán para futuros ensayos de pérdida de peso no previstos para este trabajo.

2.3. Mediciones

En esta sección se describen los detalles relacionados a las mediciones electroquímicas realizadas en este trabajo; se detallarán los materiales y equipos utilizados, se tratarán las técnicas de medición y las calibraciones que involucraron y se describirá brevemente el tratamiento que se realiza sobre los valores medidos para obtener los parámetros deseados.

2.3.1. Materiales y equipos de medición

Para las mediciones electroquímicas se utilizaron los **potenciostatos** “GAMRY PCI4 - 750” y “GAMRY Reference 600” (Figura 2.16). Ambos equipos calibrados y probados previamente por el grupo de trabajo dentro del cual se desarrolló estas tesis, se utilizaron simultáneamente para la medición de los parámetros de interés.

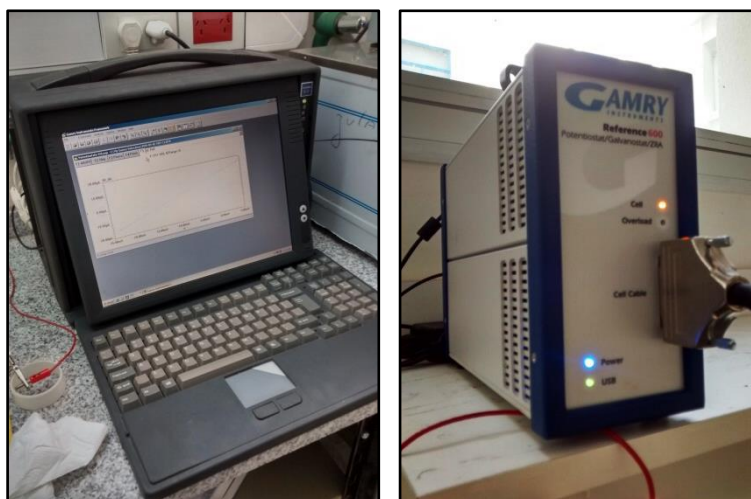


Figura 2.16 – Potenciostatos utilizados para las mediciones regulares.

Ambos equipos disponen de un **cable de conexión** que cuenta con una serie de conectores (tipo cocodrilo) que permiten configurar las conexiones de acuerdo al tipo de medición que se desea realizar. Para realizar las mediciones que involucraron este trabajo se utilizaron dos tipos de configuraciones de conexión:

- Una configuración de 3 electrodos: electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo conectados de manera separada. Esta configuración se utiliza para la medición de potenciales, corriente límite de oxígeno y densidad de corriente de corrosión.
- Una configuración de 2 electrodos: contraelectrodo y electrodo de referencia conectados entre sí y electrodo de trabajo conectado de manera separada. Esta configuración se utiliza para hacer circular una corriente alterna entre dos barras y medir entre ellos la resistencia eléctrica del mortero entre ellas.

Además de los equipos utilizados, las mediciones también implicaron el uso de **un electrodo de referencia**, Figura 2.17 ,el cual permitió medir los potenciales de los electrodos de trabajo, y el de un **contraelectrodo externo** a la probeta (cilindro macizo de acero inoxidable), Figura 2.18, que cumplió también la función de soporte del electrodo de referencia.



Figura 2.17 – Electrodo de referencia de calomel saturado.



Figura 2.18 – Soportes utilizados como contraelectrodos externos.

El **electrodo de referencia** utilizado fue del tipo Calomel Saturado (ECS), el cual tiene un potencial de +244 mV respecto al Electrodo Normal de Hidrogeno (ENH). Cabe la aclaración de que las normas en general hacen referencia al uso de electrodos de cobre – sulfato de cobre (CSC) para las mediciones en armaduras. Esto se debe a que su uso fue extendido debido a que es más barato y resistente al trabajo de campo. El electrodo tipo CSC tiene un potencial de +318 respecto al ENH, por lo que si se quisiera convertir los valores medidos en este trabajo al electrodo de CSC, se debería restar 74 mV a los valores medidos con el ECS.

Por último, también se utilizó un **pañó húmedo conductor** como interface entre el electrodo de referencia y la superficie de la probeta, en todas aquellas mediciones en donde se empleó la configuración de 3 electrodos. La utilización de este elemento auxiliar es típica en todos los casos en donde el electrodo de referencia se ubica en la superficie del hormigón/mortero, y tiene como objetivo mejorar la conductividad en esta interface.

2.3.2. Técnicas de medición

Se realizaron diferentes tipos de ensayos electroquímicos, Tabla 2.10, para medir los diferentes valores que permitieron calcular los parámetros de interés. Estas mediciones se llevaron a cabo de manera regular durante un periodo de 9 meses en intervalos que van desde 7 días, en los primeros 6 meses de medición, hasta 15 días para los últimos 3 meses.

Parámetros Buscado	Técnica utilizada	Valor medido
Potencial de corrosión (E_{CORR})	Circuito abierto	E_{CORR}
Velocidad de corrosión (i_{CORR})	Pulso Galvanostático	ΔE
Resistividad de la matriz (ρ_M)	Espectroscopia de impedancia electroquímica	R_M
Flujo de oxígeno (i_{O_2})	Pulso Potenciostático	I_{O_2}

Tabla 2.10 – Pruebas realizadas y parámetros medidos.

Previo a la realización de las mediciones regulares, debieron llevarse a cabo una serie de pruebas con el objetivo de lograr una eficiente y correcta secuencia de mediciones. Entre estas pruebas, además de la familiarización con los aparatos utilizados, se probaron las configuraciones de las conexiones, se definieron los valores de corriente y potencial para las mediciones de las corrientes i_{CORR} e i_{O_2} , se analizó la interferencia entre los ensayos y se establecieron finalmente las secuencias de mediciones más adecuadas.

A continuación, se detallan para cada uno de los ensayos realizados, todos los aspectos relacionados con la puesta a punto de las mediciones.

Circuito Abierto – Potencial de corrosión (E_{CORR})

El ensayo de circuito abierto mide el potencial del electrodo de trabajo, cuantificándolo en base al electrodo de referencia. No modifica las condiciones electroquímicas del sistema, es decir que no impone ninguna corriente o cambio del potencial; solo mide la evolución en el tiempo del potencial de corrosión de una barra respecto al electrodo de referencia. En cuanto a la configuración de las conexiones, el ensayo de circuito abierto necesita de la conexión de un electrodo de trabajo (la barra) y de un electrodo de referencia.

El monitoreo de la evolución temporal del potencial de corrosión de las barras de acero al carbono permite establecer el momento en el cual realizar el ensayo del pulso galvanostático. Además, la medición del potencial de corrosión previa y posterior a la realización del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica, permite establecer si las barras sufren alteraciones debido a la realización de este ensayo, y de ser así, cuánto tiempo tarda en volver a estabilizarse el potencial de corrosión.

Teniendo en cuenta la utilidad de esta información, se realizó la calibración de los tiempos de ensayo para la prueba de circuito abierto buscando:

- Establecer el tiempo necesario para alcanzar un potencial de corrosión estable (o con tasas de variaciones aceptables) para realizar el ensayo del pulso galvanostático.
- Establecer el tiempo necesario para que el sistema vuelva a su estado de equilibrio posterior a una prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica.

La información obtenida de la calibración resultó útil para establecer secuencias de medición en tiempos aceptables. Se realizaron una serie de pruebas sobre barras en estado activo y pasivo (según el criterio del potencial de corrosión), y se pudo observar que:

- En barras pasivas, el potencial de corrosión varía significativamente durante un largo tiempo. Alcanzar un potencial de corrosión estable en el tiempo puede llevar tiempos mayores a 40 minutos. Sin embargo, se observó que luego de 15 minutos, las variaciones del potencial son lo suficientemente pequeñas como para realizar el ensayo de pulso galvanostático sin inducir errores significativos (Figura 2.19).

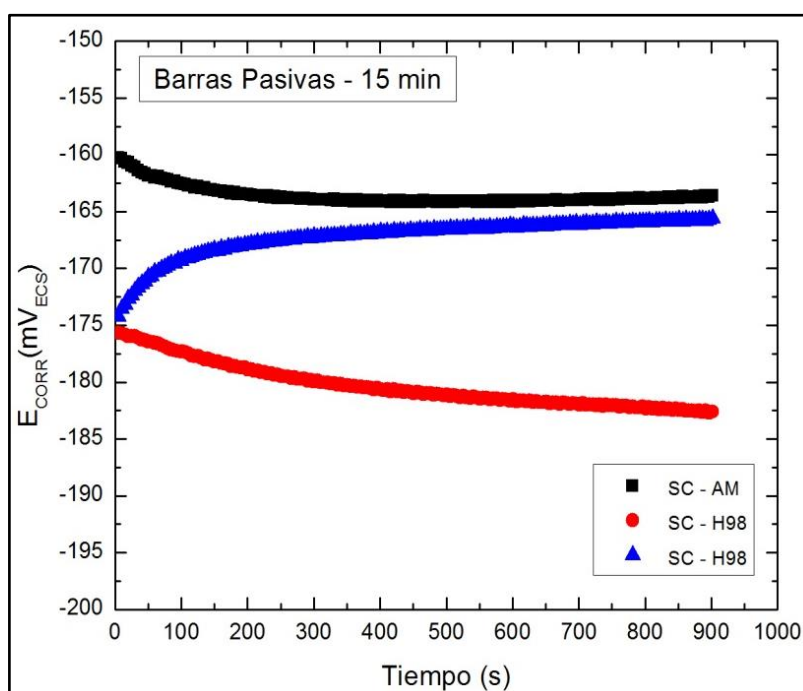


Figura 2.19 – Medición de E_{CORR} en barras pasivas.

- En barras activas, el potencial de corrosión se estabiliza rápidamente, lo cual permite llegar al potencial de corrosión estable en tiempos del orden de 10 min (Figura 2.20).

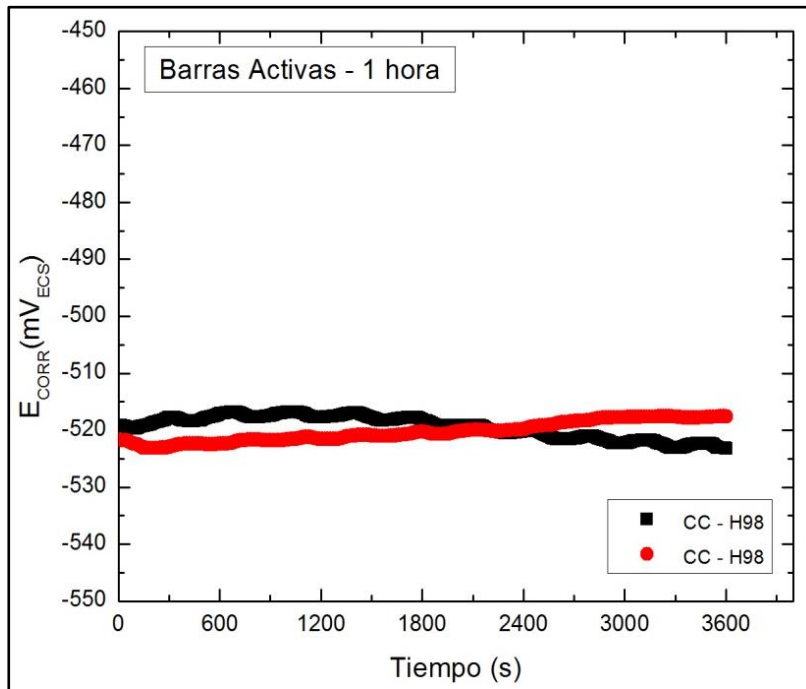


Figura 2.20 – Medición de E_{CORR} en barras activas.

Otro dato de interés que se buscó, fue establecer la variación de potencial que generan los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica y el tiempo necesario para que el sistema vuelva a su estado previo. Para esto, las barras tanto activas como pasivas, fueron ensayadas a potencial abierto durante 15 minutos, luego se corrieron pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) (el ensayo se explicará más adelante) sobre ellas y por último se monitoreó el potencial de corrosión de las barras para establecer el tiempo necesario de retorno a su condición previa. Se observó que:

- Tanto en barras activas como pasivas, el ensayo de EIS provocaba cambios menores a 2 mV sobre el potencial de corrosión alcanzado previamente, el cual volvía a un estado estable luego de 5 minutos (Figura 2.21).

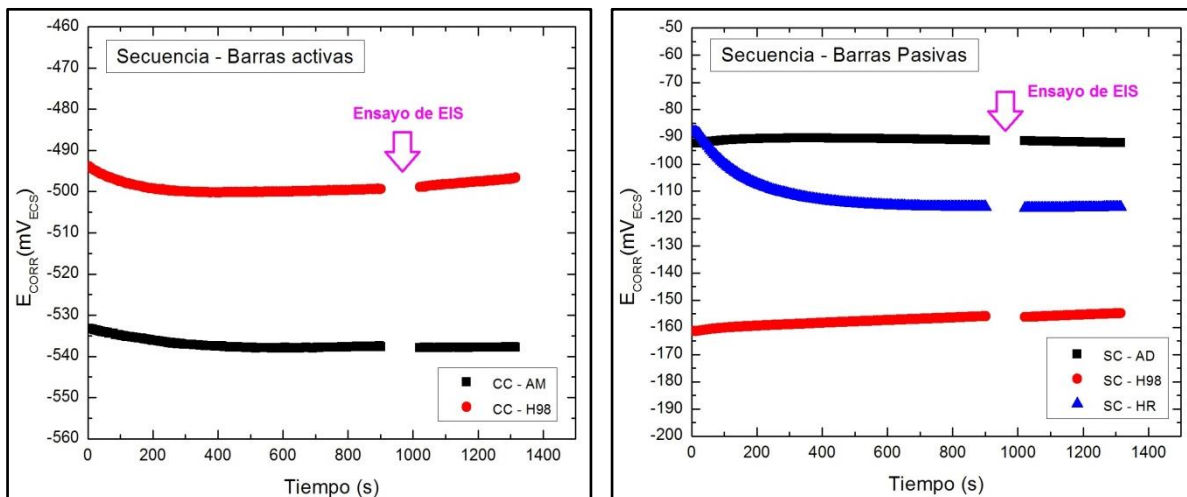


Figura 2.21 – Mediciones de E_{CORR} para evaluar interferencia con ensayo de EIS. La interrupción en las curvas representa la ejecución del ensayo de EIS.

De acuerdo con estos resultados se estableció una secuencia de medición en la que se propone:

1. Medición del potencial de circuito abierto (15 min)
2. Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica
3. Medición del potencial de circuito abierto (5 min)
4. Pulso galvanostático.

Las mediciones de E_{CORR} fueron analizadas según la norma ASTM C-876 [10], la cual establece un criterio para determinar la susceptibilidad a la corrosión de aceros embebido en hormigón (o morteros) (Tabla 2.11):

Susceptibilidad a la corrosión	Potencial [mV_{ECS}]
Probabilidad Baja	$> - 126$
Probabilidad Incierta	$- 126$ a $- 276$
Probabilidad Alta	$< - 276$

Tabla 2.11 – Criterio de susceptibilidad a la corrosión en base al valor de E_{CORR} [10].

Pulso Galvanostático – Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR})

El ensayo de pulso galvanostático permite obtener valores de la densidad de corriente de corrosión, indicador de la velocidad con la que se está degradando el acero en el interior de los morteros sometidos a diferentes condiciones.

Durante este ensayo, se aplica un pulso de corriente continua a la barra conectada como electrodo de trabajo durante 120 segundos (Figura 2.22). En simultáneo, el electrodo de referencia registra el cambio de potencial que la barra sufre debido a la corriente aplicada. La configuración de las conexiones utilizada fue la típica de tres electrodos, la cual involucró al electrodo de trabajo conectado a la barra que se deseaba medir, al electrodo de referencia ubicado en la superficie lateral de la probeta haciendo contacto a través de un paño conductor, y el contraelectrodo conectado a una masa de acero inoxidable la cual a su vez sirve de soporte para el electrodo de referencia (Figura 2.23).

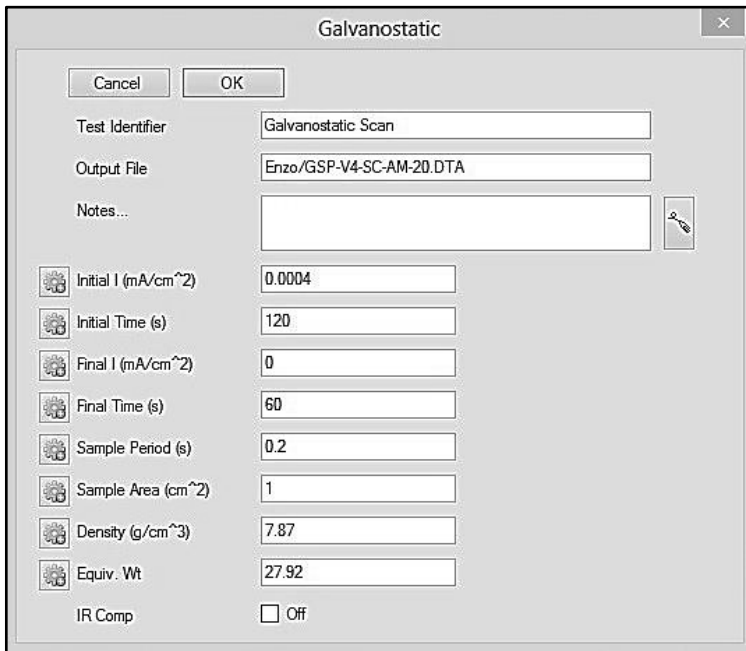


Figura 2.22 – Variables de ingreso para el ensayo de pulso galvanostático.

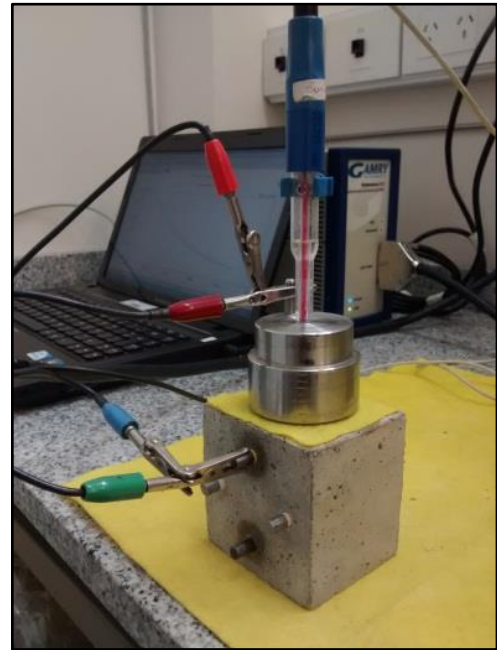


Figura 2.23 – Configuración de las conexiones en el pulso galvanostático.

El resultado final de este ensayo es un gráfico "E vs t", Figura 2.24, donde se observa la variación del potencial durante el tiempo de ensayo. En este grafico se pueden reconocer dos tipos de variaciones de potencial generadas por la aplicación del pulso de corriente:

- El primer cambio es instantáneo, provocando un salto del potencial en el $t = 0$. Este cambio es debido a la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Esta caída está relacionada con la resistividad del recubrimiento de mortero.
- El segundo cambio es el que se observa de manera gradual durante los 120 segundos de duración del ensayo. El cambio de potencial total (ΔE) medido durante este tiempo está relacionado con la resistencia a la polarización de la barra y es el que permite calcular posteriormente el valor de la densidad de corriente de corrosión.

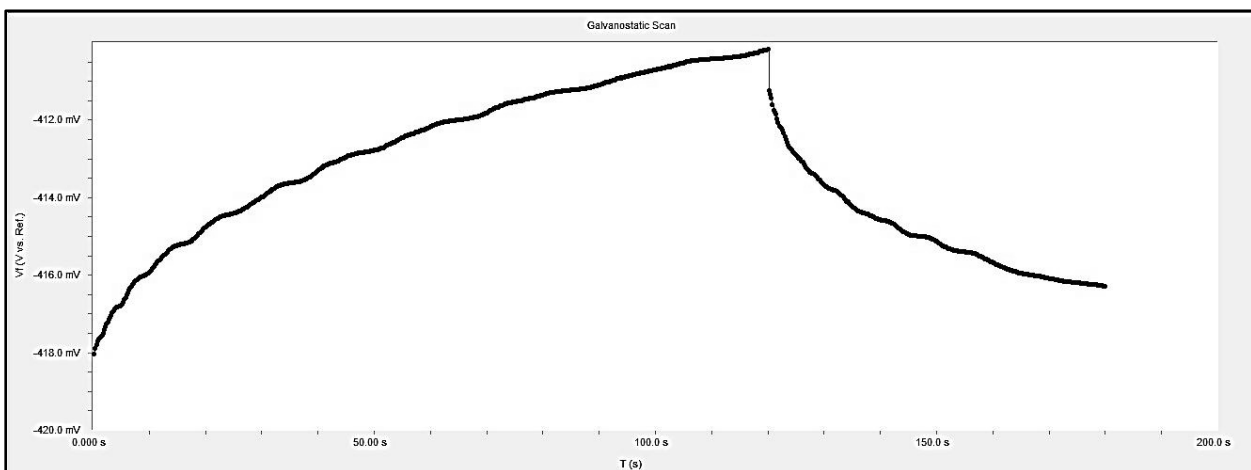


Figura 2.24 – Diagrama "E vs t" obtenido del pulso galvanostático

Bajo la hipótesis de que el sistema se comporta como un circuito tipo Randles [11][12], Figura 2.25, el valor del potencial de la barra ($V_t(t)$) para un determinado tiempo de aplicación del pulso puede ser establecido según la expresión:

$$V_t(t) = i_{AP} \left[R_P \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{R_P * C_d} \right)} \right) + R_\Omega \right]$$

Donde i_{AP} es la densidad de corriente aplicada, R_P es la resistencia a la polarización, C_d es la capacitancia de la doble capa y R_Ω es la resistencia óhmica.

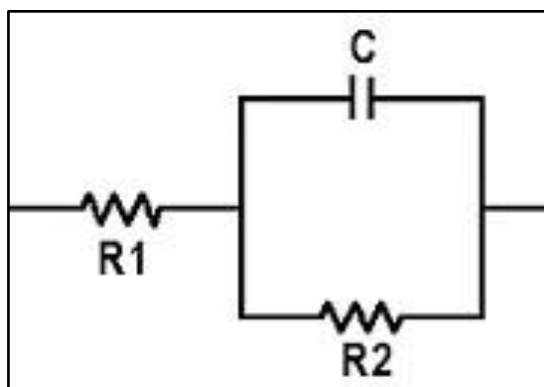


Figura 2.25 – Circuito Randles que representa el comportamiento eléctrico del armadura.

Si se analiza la ecuación planteada se ve que cuando el tiempo tiende a cero, la ecuación provee el valor de la resistencia óhmica, mientras que cuando el tiempo tiende a infinito (hipótesis del estado estacionario), la expresión permite establecer el valor de la resistencia de polarización [13].

$$t \rightarrow 0 \quad V_t(t) = i_{AP} * R_\Omega$$

$$t \rightarrow \infty \quad V_t(t) = i_{AP} * (R_\Omega + R_P)$$

Bajo la hipótesis de que el estado estacionario se alcanza en tiempos relativamente cortos (menores a 60 segundos) en barras activas [14], se aplicaron pulsos de 120 segundos controlando que no se generen polarizaciones, posteriores al salto óhmico, mayores a 30 mV, para evitar que se produzcan cambios en el metal debido a la aplicación de la corriente continua. Teniendo en cuenta lo planteado, con la medición del cambio en el potencial (ΔE_P) posterior al salto óhmico, el valor de R_P se puede establecer como:

$$R_P = \frac{\Delta E_P}{i_{AP}} = \frac{\Delta E_P}{I_{AP}} * S$$

Donde I_{AP} , expresada en A, es el valor de la corriente continua aplicada y S, en cm^2 , es la superficie expuesta del acero.

Finalmente, la velocidad de corrosión, en términos de densidad de corriente de corrosión (i_{CORR}), se determinó según la expresión de Stern-Geary [15]:

$$i_{CORR} = \frac{R_P}{B}$$

Donde R_P , expresada en $\Omega \cdot \text{cm}^2$, es la resistencia a la polarización y B , expresada en V , es una constante que resulta de la combinación de las pendientes de Tafel de las reacciones anódicas y catódicas, pero que también puede ser obtenida experimentalmente [15]. Para armaduras embebidas en hormigón el valor de B se establece en $0,026 V$ para barras en condiciones activas y $0,052 V$ para barras en condiciones pasivas [15].

La polarización que la barra sufre durante 120 segundos no debe ser mayor a $25 - 30 mV$, ya que podrían generarse cambios significativos en las condiciones del metal debido a la polarización. Por otro lado, tampoco es conveniente trabajar con polarizaciones menores a $4 - 5 mV$ ya que los errores que puedan ser inducidos durante el ensayo resultan muy significativos. La polarización que el metal sufre está relacionada con el valor de la corriente que se aplica y el estado de degradación de la barra. La calibración de este ensayo busca establecer el valor de corriente continua que se debe aplicar a las barra para no sobrepasar los límites mencionados.

Basado en experiencias previas del grupo de trabajo, en la medición mediante pulso galvanostático en probetas de tamaños similares, se decidió ensayar a todas las barras con una corriente de $0,25 \mu A$ (correspondiente a una densidad de corriente de $0,037 \mu A/\text{cm}^2$) para observar los valores de polarización que se obtienen (Figura 2.26). En base a los resultados obtenidos se pudo establecer que:

- Las barras pasivas polarizan en valores cercanos a los límites que no deben sobrepasarse ($25 - 30 mV$), mientras que las barras activas polarizan por debajo de los $10 mV$. Esto da un parámetro de inicio para establecer las corrientes a aplicar.

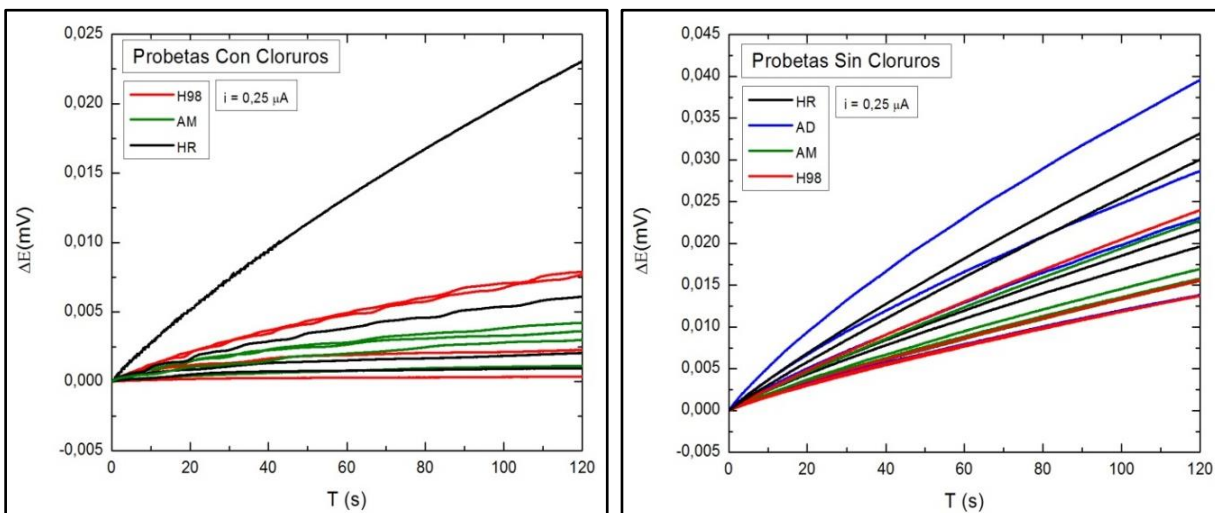


Figura 2.26 – Polarización en barras de acero al carbono para un pulso de $0,25 \mu A$.

En base a los observado al polarizar todas las barras con 0,25 μA y basados en el criterio de que los valores del potencial de corrosión son indicativos de la probabilidad de que se esté llevando a cabo el proceso de corrosión, se estableció un criterio en donde de acuerdo con el valor del potencial de corrosión medido, previo a la aplicación del pulso, se aplica una corriente continua preestablecida (Tabla 2.12).

Potencial de Corrosión [mV _(ECS)]	Corriente aplicada [μA]
>-250	0,2
-250>E>-500	0,4
<-500	0,6

Tabla 2.12 – Criterio de aplicación de corriente para el pulso galvanostático.

Siguiendo este criterio se observó que:

- Las polarizaciones obtenidas en todas las barras cumplían con las condiciones deseadas ($5 \text{ mV} < \Delta E < 25 \text{ mV}$) al inicio de las mediciones regulares. Sin embargo a medida que se fueron observando cambios en las barras al transcurrir el tiempo de exposición en los ambientes, los valores de las corrientes aplicadas fueron adaptándose, en cada barra, para mantenerse dentro de los rangos de polarización deseados.

Los valores medidos de i_{CORR} se analizaron según el criterio planteado por Andrade et al. [16] [17], Tabla 2.13, el cual califica la velocidad de corrosión de acuerdo al riesgo que ella genera si actúa de manera constante durante periodos de tiempos de entre 40 y 60 años, asociados a la vida útil de las estructuras civiles [14][18].

Clasificación	i_{CORR} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Despreciable	< 0,1
Baja	0,1 – 0,5
Moderada	0,5 – 1
Alta	> 1

Tabla 2.13 – Clasificación de la velocidad de corrosión [16] [17].

Pulso Potenciostático – Corriente límite de oxígeno (i_{O_2})

La técnica de pulso potenciostático permitió calcular valores de corriente límite de oxígeno en todas las condiciones de trabajo. En el caso de que el proceso de corrosión sea controlado por la reacción catódica con el oxígeno, en cualquiera de las condiciones, la densidad de corriente de corrosión alcanzara únicamente el valor impuesto por la corriente límite de oxígeno.

Durante este ensayo, la barra conectada al electrodo de trabajo es llevada y mantenida a un potencial preestablecido, respecto al electrodo de referencia, a través de la aplicación de un pulso de potencial que dura 120 segundos (Figura 2.27). Durante este tiempo se registra la corriente que este cambio de potencial genera entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. La configuración de las conexiones es similar a la del pulso galvanostático: el electrodo de trabajo se conecta a una de las barras de acero inoxidable, el electrodo de referencia se ubica en la superficie lateral de la probeta haciendo contacto a través de un paño conductor, y el contraelectrodo se conecta a una masa de acero inoxidable la cual a su vez sirve de soporte para el electrodo de referencia (Figura 2.28).

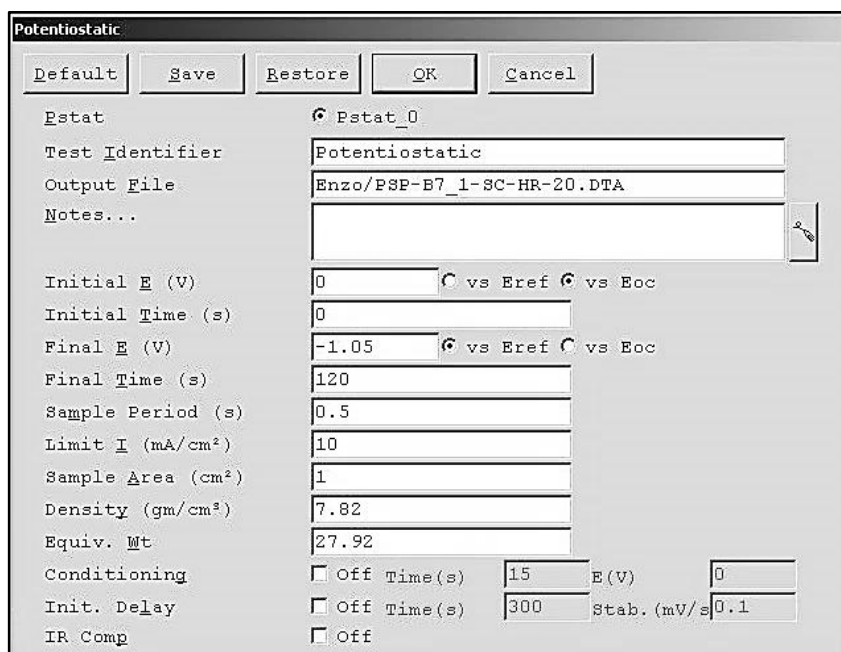


Figura 2.27 – Variables de ingreso para el ensayo de pulso potencioestático.

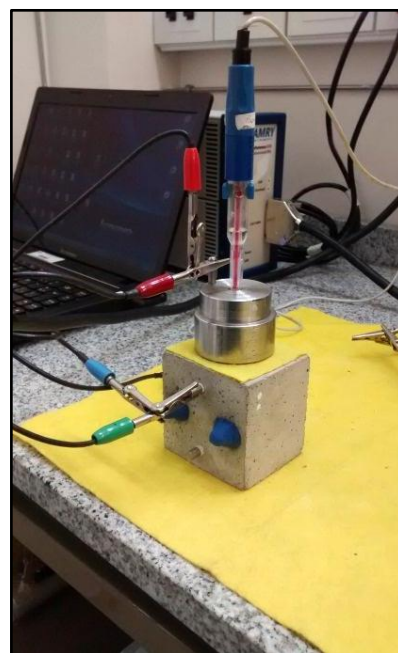


Figura 2.28 – Configuración de las conexiones en el pulso potencioestático.

El resultado es un diagrama “ i vs t ”, Figura 2.29, en donde se observa la evolución de la corriente generada por la reacción catódica, que corresponde al valor de la corriente límite de oxígeno. El valor de corriente obtenido a los 120 segundos se toma como la corriente límite de la reacción de reducción de oxígeno (I_{O_2}) [4]. La densidad de corriente debida al flujo de oxígeno (i_{O_2}) se obtiene como:

$$i_{O_2} = \frac{I_{O_2}}{S}$$

Donde S ($6,6 \text{ cm}^2$) es la superficie de las barras en contacto con el mortero. Este valor de i_{O_2} corresponde al flujo de oxígeno que alcanza el electrodo y que puede ser obtenidos a partir de la ley de Fick:

$$i_{O_2} = -n.F.D_{O_2} \cdot \frac{C_0}{L}$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción catódica del oxígeno ($O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$), F es la constante de Faraday, D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno en la fase líquida, C_0 es la concentración de oxígeno en el seno de la solución y L es el camino de difusión del oxígeno.

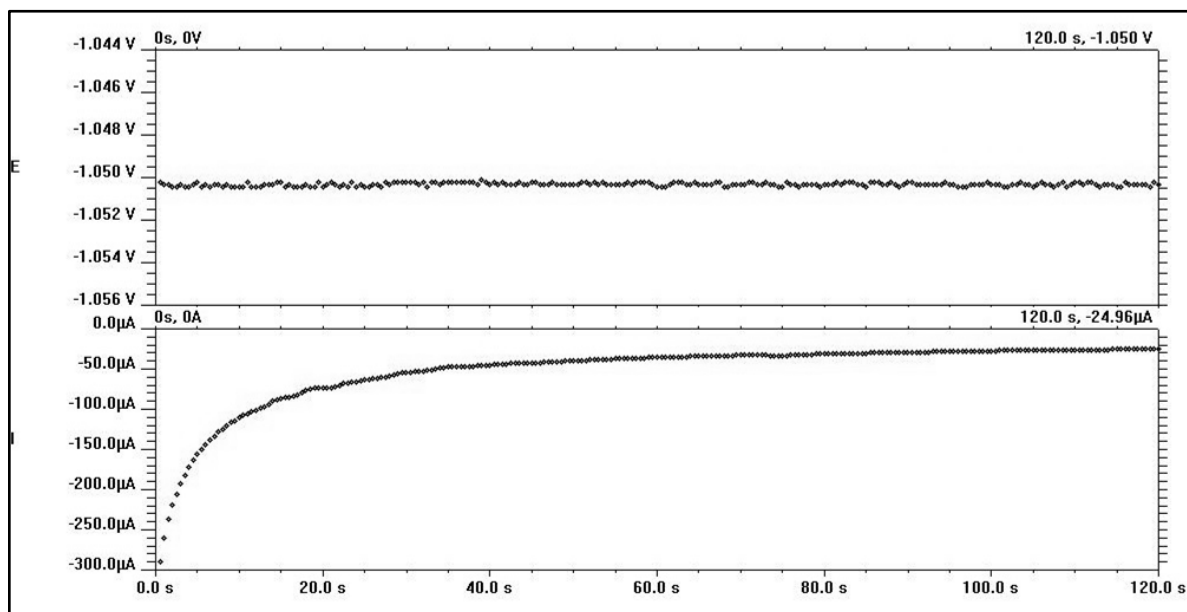


Figura 2.29 – Diagrama “I vs t” obtenido del pulso potencioestático

El valor del potencial (E_P), al que se sometieron las barras de acero inoxidable durante los ensayos, genera exclusivamente la reacción catódica con el oxígeno. El mismo depende del tipo de metal y de las condiciones ambientales en la que se encuentran las barras. En este trabajo las mediciones se realizaron sobre barras de acero inoxidable AISI 316L.

Para encontrar el valor del potencial de ensayo, se trazaron curvas de polarización catódica sobre el acero inoxidable expuesto a los diferentes ambientes de exposición, utilizando el mismo electrodo de referencia que se utilizará durante las mediciones de los pulsos, y se observó los rangos de potencial en donde se observa la obtención de una corriente límite debido a la reacción catódica del oxígeno. Complementariamente, se monitorearon los cambios en la resistencia del mortero, debido a la extracción del ambiente de exposición, durante el tiempo que implica el ensayo de polarización (≈ 2 hs). Esto último está relacionado con la corrección por caída óhmica que debe hacerse a la curva de polarización catódica. Realizadas las pruebas de polarización catódica y el monitoreo de la resistencia del mortero mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, se observó que:

- La resistencia eléctrica del material no sufre cambios significativos fuera de su ambiente de exposición, Tabla 2.14, en los tiempos que implica la realización de la polarización catódica. Esto implica que se puede tomar un valor promedio de resistencia medida durante este periodo y realizar la corrección por caída óhmica en base al mismo.

T (min)	Humedad 98%		Sumergido AD		Sumergido AM	
	R (Ω)	Dif (%)	R (Ω)	Dif (%)	R (Ω)	Dif (%)
0	162,3	0,0	135,5	0,0	168,1	0,0
60	161,4	0,5	133,4	1,5	161,3	4,1
210	155,1	4,4	127,8	5,7	158,9	5,5
260	151,8	6,4	128,6	5,1	154,4	8,1
300	154,1	5,0	125,0	7,8	153,9	8,5

Tabla 2.14 – Variación de la resistencia del mortero luego de ser extraído del ambiente de exposición.

- Contrastando las curvas obtenidas para las diferentes condiciones ambientales, Figura 2.30, se puede observar que en todos los casos la reacción de catódica del oxígeno se lleva a cabo en el rango de $-0,95 V_{ECS}$ a $-1,10 V_{ECS}$ (Figura 2.31). Se adopta entonces como valor de potencial de ensayo:

$$E_P = -1,05 V_{(ECS)}$$

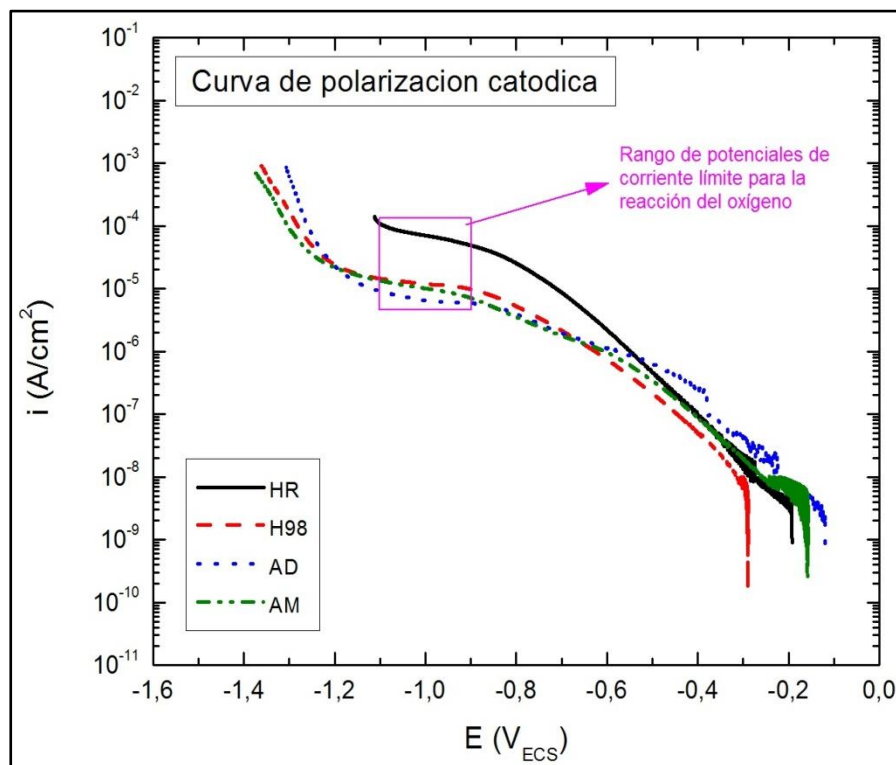


Figura 2.30 – Curvas de polarización catódica para todos los ambientes.

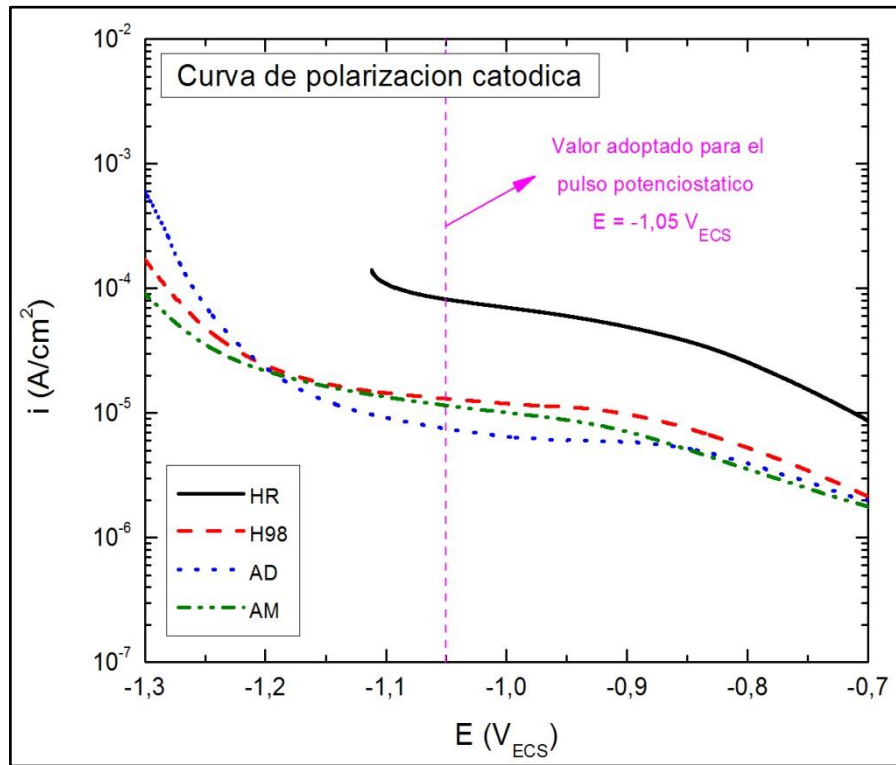


Figura 2.31 – Curvas de polarización catódica: determinación de E_p .

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica - Resistividad (ρ_M)

El ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica permite calcular los valores de la resistividad del mortero en el cual están embebidas las barras de acero, parámetro que frecuentemente controla el proceso de corrosión, y que es fuertemente dependiente de las condiciones de humedad del mortero.

En este ensayo, se aplica sobre una de las barras de acero inoxidable una perturbación sinusoidal del potencial, con una amplitud de 10 mV. El rango de frecuencias entre los que se realiza el ensayo va desde 10000 Hz hasta 100 Hz (Figura 2.32). La configuración de conexión es tal que una de las barras de acero inoxidable actúa como electrodo de trabajo, mientras que la otra se conecta como electrodo y electrodo de referencia al mismo tiempo (Figura 2.33).

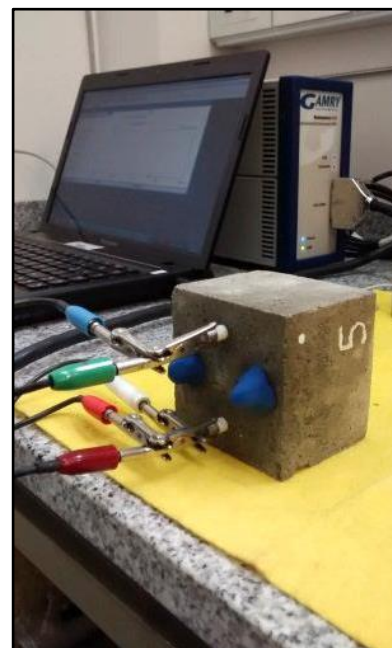
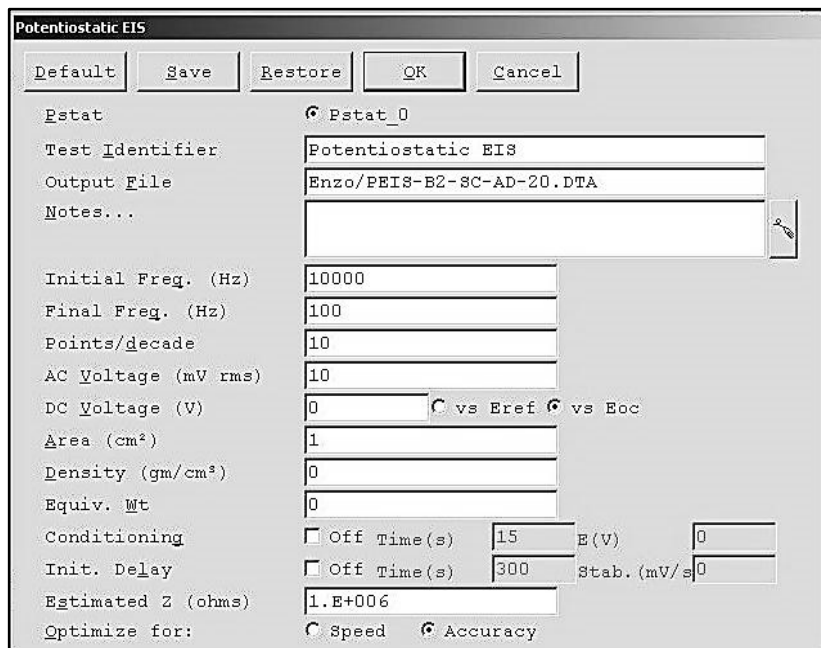


Figura 2.32 – Variables de ingreso para el ensayo de impedancia.

Figura 2.33 – Configuración de las conexiones en la impedancia.

A medida que la frecuencia varía, se van registrando los valores de impedancia en términos de su módulo y ángulo de desfase, obteniéndose dos gráficas simultáneas, Figura 2.34, en función de las frecuencias aplicadas: "R vs f" y " Φ vs f".

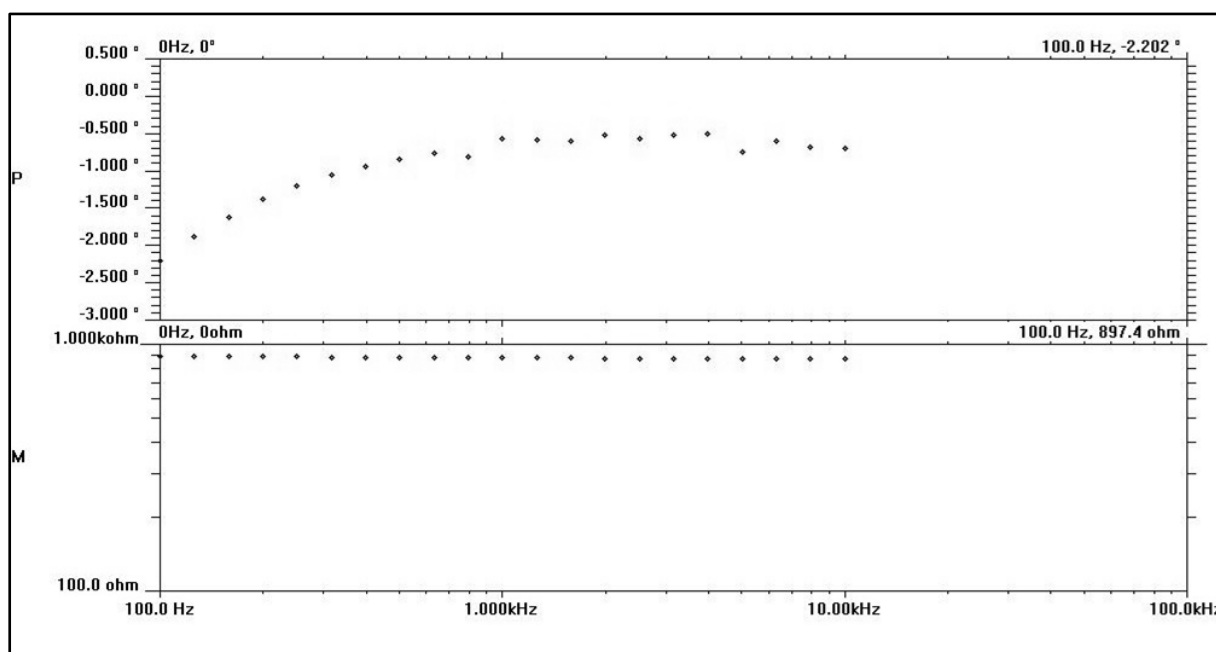


Figura 2.34 – Diagramas "R vs f" y " Φ vs f" obtenidos del ensayo de impedancia.

El sistema acero-mortero se comporta eléctricamente como un circuito tipo Randles, Figura 2.35, en donde la resistencia R_1 representa la resistencia del mortero. En el rango de frecuencias altas en el que se realiza la prueba de impedancia, el capacitor esta cortocircuitado y toda la corriente circula por esa rama del circuito, comportándose como un circuito eléctrico lineal simple [19] [20]. En estas condiciones, las componentes imaginarias de las impedancias medidas son

despreciables, lo que permite asumir que los valores medidos de impedancia se deben puramente a la resistencia eléctrica que el mortero opone al pasaje de la corriente alterna.

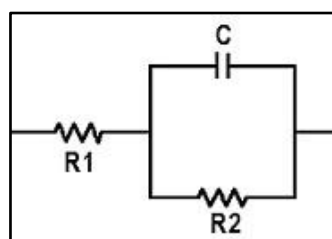


Figura 2.35 – Circuito tipo Randles.

El valor de resistencia medido para la frecuencia de 1000 Hz es el que se toma para el cálculo de la resistividad del mortero (ρ_M) [4].

$$\rho_M = R_{1\text{ KHz}} * K_F$$

Donde $R_{1\text{ KHz}}$ es la resistencia medida a 1 KHz y K_F es un coeficiente de forma geométrico que indica la relación entre resistividad y resistencia eléctrica, para la configuración de medición utilizada.

Para determinar K_F fue necesario establecer la relación existente entre la resistividad (ρ) y la resistencia (R) para la configuración geométrica utilizada durante las mediciones. Es decir es necesario obtener una curva “R vs ρ ” para el esquema de medición utilizado. Para lograr esto, se fabricó una celda de vidrio, de dimensiones similares a la de las probetas, en la cual se colocaron las barras de acero en las misma posición que en las probetas reales y se reemplazó el mortero por una serie soluciones de resistividad conocida, Figura 2.36.



Figura 2.36 – Fabricación de la celda para determinar el coeficiente de forma geométrico (K_F).

Se utilizaron soluciones de cloruro de potasio, de resistividad conocida [21], y se midieron las resistencias, Tabla 2.15, utilizando cada una de ellas con la misma configuración de mediciones de las probetas reales.

Concentración de KCl (% m/m)	Resistencia (Ω)	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	2.89	8.98
1	2.90	8.98
0.1	19.96	77.78
0.1	19.99	77.78
0.1	20.12	77.78
0.1	20.22	77.78
0.01	181.47	709.82
0.01	182.05	709.82
0.01	182.28	709.82
0.01	182.37	709.82
0.001	1702.49	6805.96
0.001	1697.42	6805.96
0.001	1718.15	6805.96
0.001	1720.39	6805.96

Tabla 2.15 – Resistencias medidas para las soluciones de KCl a diferentes concentraciones.

Los valores de resistencia obtenidos se grafican en función de la resistividad de cada solución utilizada para las mediciones (Figura 2.37). La expresión obtenida a partir del ajuste permite transformar los valores de resistencia (R), en [Ω], en valores de resistividad, en [$\Omega \cdot \text{cm}$]. La expresión obtenida es: $\rho (\Omega \cdot \text{cm}) = 7,20 \Omega \cdot \text{cm} + 3,98 \text{ cm} * R$

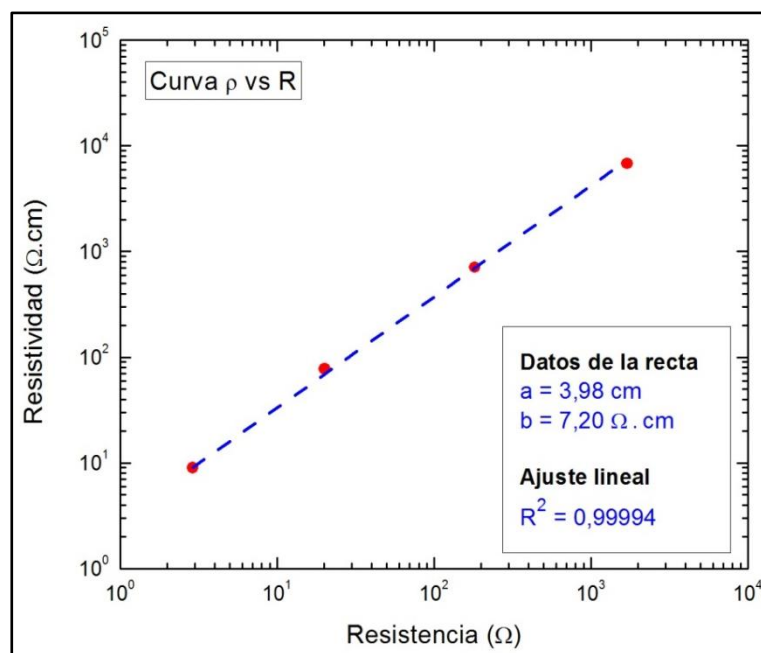


Figura 2.37 – Relación entre resistividad y resistencia para la configuración de medición.

El valor de la ordenada al origen de esta expresión es despreciable con respecto a los valores de resistividad que se obtienen a partir de los valores de resistencia eléctrica medidos en morteros (dos órdenes de magnitud mayores). Es por esto que solo se utilizó, como coeficiente de forma geométrica (K_F), el valor de la expresión que representa la pendiente de la recta:

$$K_F = 3,98 \text{ cm}$$

2.3.3. Tratamiento de datos medidos

Los valores obtenidos a partir de las mediciones son tratados para obtener los parámetros deseados tal como se muestran en las Figuras 2.38, 2.39 y 2.40.

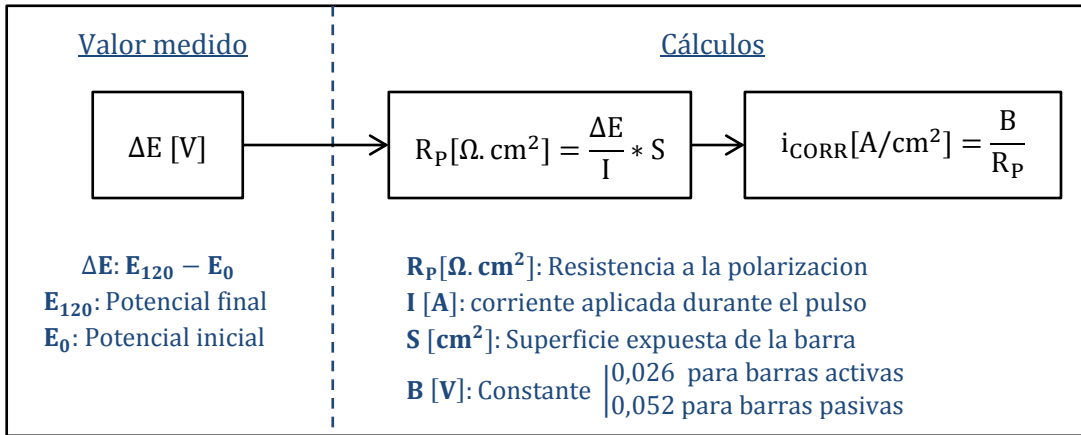


Figura 2.38 – Esquema de cálculo de i_{CORR} .

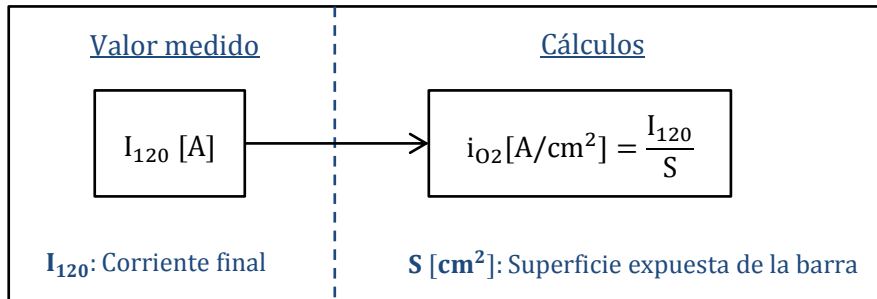


Figura 2.39 – Esquema de cálculo de i_{O_2} .

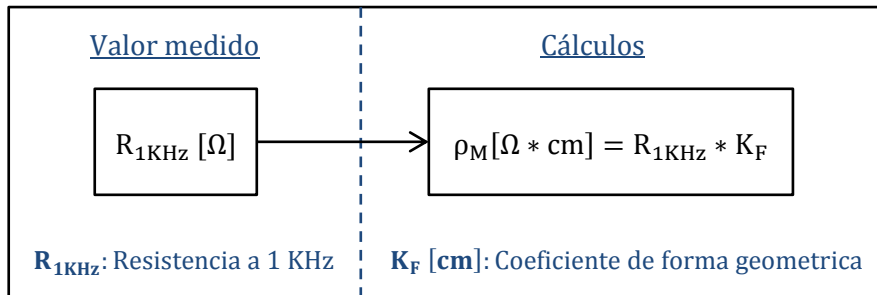


Figura 2.40 – Esquema de cálculo de ρ_M .

En el caso del potencial de corrosión, se tiene en cuenta el valor medido previo a la ejecución del pulso galvanostático, en [V], y no requiere tratamiento posterior. Utilizando las formulas planteadas, i_{CORR} está expresada en unidades de [A/cm^2], i_{O_2} en [A/cm^2] y ρ_M en [$\Omega \cdot \text{cm}$]. Eventualmente las corrientes calculadas (i_{CORR} e i_{O_2}) y el potencial de corrosión medido (E_{CORR}) se expresan en términos de [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] y [mV] respectivamente.

2.4. Bibliografía

- [1] Acindar Aceros, Productos para la industria, Cat. Prod. (2015). <http://www.acindar.com.ar/es/que-hacemos/catalogos-de-productos>.
- [2] Famiq Aceros, Lineas materias primas en acero inoxidable, Cat. Prod. (2016). <http://www.famiq.com.ar/catalogo/materias-primas-y-soldadura>.
- [3] Gerdau Aceros, Preguntas Frecuentes, (2015). <http://www.gerdau.com.ar/preguntas.htm>.
- [4] G.S. Duffó, S.B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2746–2751.
- [5] IRAM, 50000: Cemento para uso general. Composicion,caracteristicas, evaluacion de la conformidad y condiciones de recepción, Buenos Aires, 2014.
- [6] INTI, CIRSOC 201: Reglamento Argentino de estructuras de hormigón, Buenos Aires, 2005.
- [7] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro, Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1047–1055.
- [8] ASTM, C305: Standard practice for mechanical mixing of hidraulic cement pastes and mortars of plastic consistency, West Conshohocken, 2014.
- [9] A.M. Neville, J.J. Brooks, Concrete technology, Pearson, Harlow, 2010.
- [10] ASTM, C876: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete., West Conshohocken, 2009.
- [11] C.J. Newton, J.M. Sykes, A galvanostatic pulse technique, *Corros. Sci.* 28 (1988) 1051–1074.
- [12] G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, S.W. Yu, An investigation of galvanostatic transient methods used to monitor the corrosion rate of steel in concrete, *Corros. Sci.* 35 (1993) 1585–1592.
- [13] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete - Measurements beyond the Tafel law, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3019–3033.
- [14] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328.
- [15] C. Andrade, J.A. Gonzalez, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements, *Mater. Corros.* 29 (1978) 515–519.
- [16] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo, B. Elsener, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct. / Matériaux Constr.* 37 (2004) 623–643.
- [17] C. Andrade, C. Alonso, On-site measuremnts of corrosion rate of reinforcements, *Constr. Build. Mater.* 15 (2001) 141–145.
- [18] C. Andrade, C. Alonso, J.A. Gonzalez, J. Rodriguez, Remaining service life of corroding

- structures, Proc. IABSE Symp. Durab. Struct. Lisbon. (1989) 359–363.
- [19] R. Carranza, Técnicas electroquímicas para la determinación de la velocidad de corrosión., IT Sabato, Gral. San Martín - Prov. Buenos Aires, 1994.
- [20] B.B. Hope, J.A. Page, A.K.C. Ip, Corrosion rates of steel in concrete, Cem. Concr. Res. 16 (1986) 771–781.
- [21] ASTM, D1125: Standard test methods for electrical conductivity and Resistivity of Water., West Conshohocken, 2005.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental. Se presentan las evoluciones temporales de los parámetros medidos (i_{CORR} , E_{CORR} , i_{O_2} y ρ_M), se describen sus comportamientos en términos generales y cualquier particularidad observada.

3.1. Monitoreo temporal de parámetros

Luego de las mediciones llevadas a cabo a intervalos regulares, realizadas durante el desarrollo experimental de este trabajo, se trataron los datos para obtener los parámetros y su evolución durante los 9 meses de relevamiento. Los resultados se representan gráficamente en función del tiempo para cada condición estudiada, discriminando cada una de las barras ensayadas para poder determinar la reproducibilidad de las mediciones. El tiempo representado indica la vida de la probeta e inicia con la fabricación de las mismas. Las primeras mediciones se realizaron a los 38 días de vida, posterior al curado y al ingreso a los ambientes de exposición.

3.1.1. Potencial de corrosión (E_{CORR})

Las Figuras 3.1 a 3.7 muestran las evoluciones temporales del potencial de corrosión de todas las barras de acero al carbono, en mV respecto al ECS, discriminadas por condición de exposición. También se visualizan los límites de valores que indican la probabilidad de ocurrencia del proceso de corrosión de acuerdo con la norma ASTM C-876 [1].

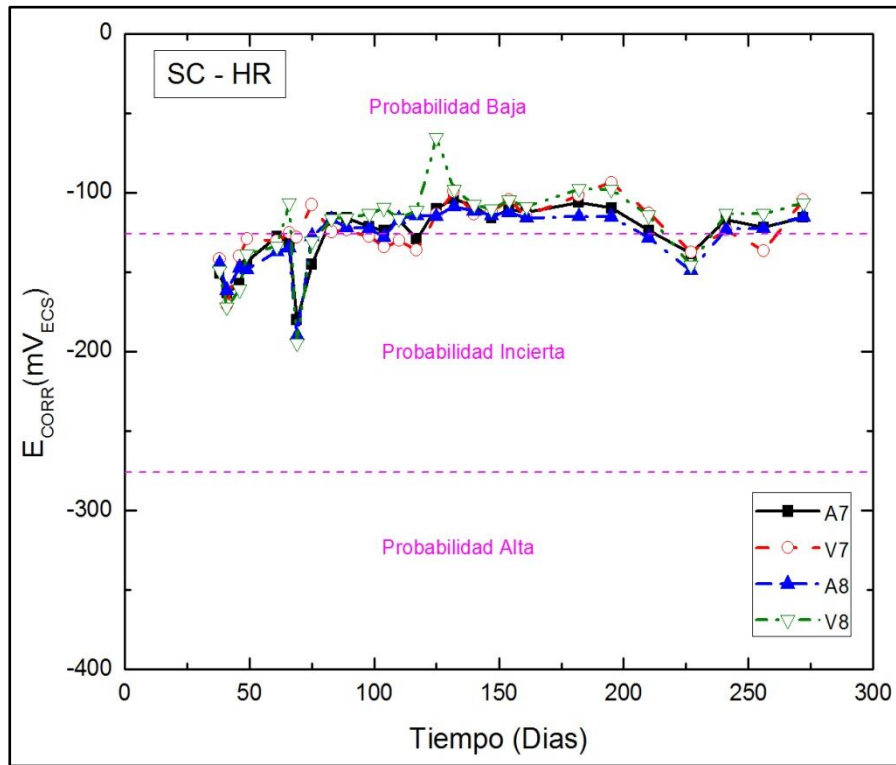


Figura 3.1 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad ambiente.

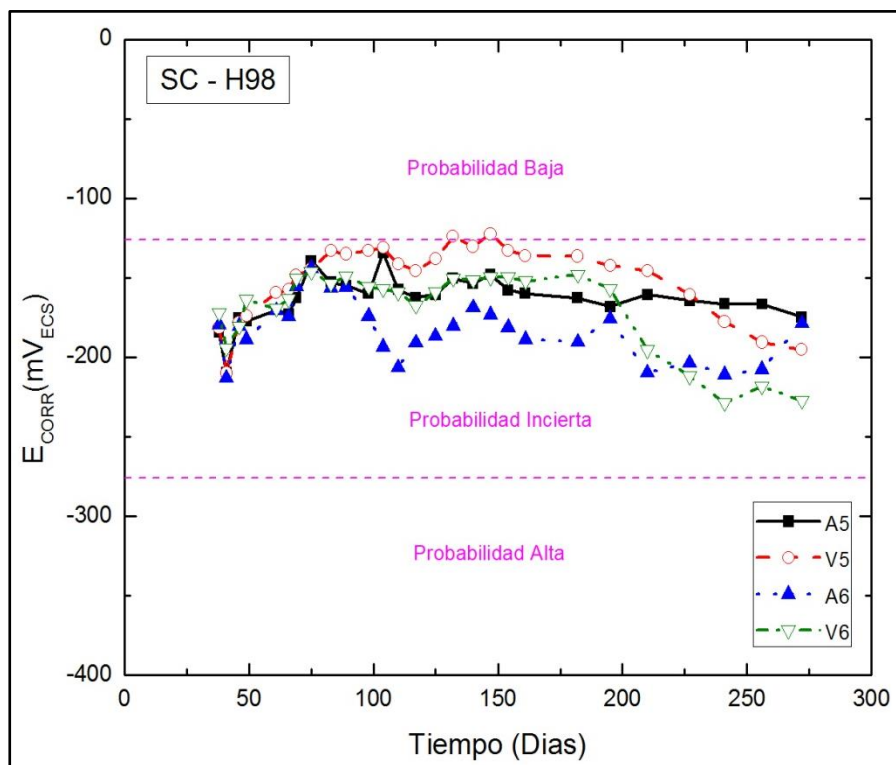


Figura 3.2 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad del 98%.

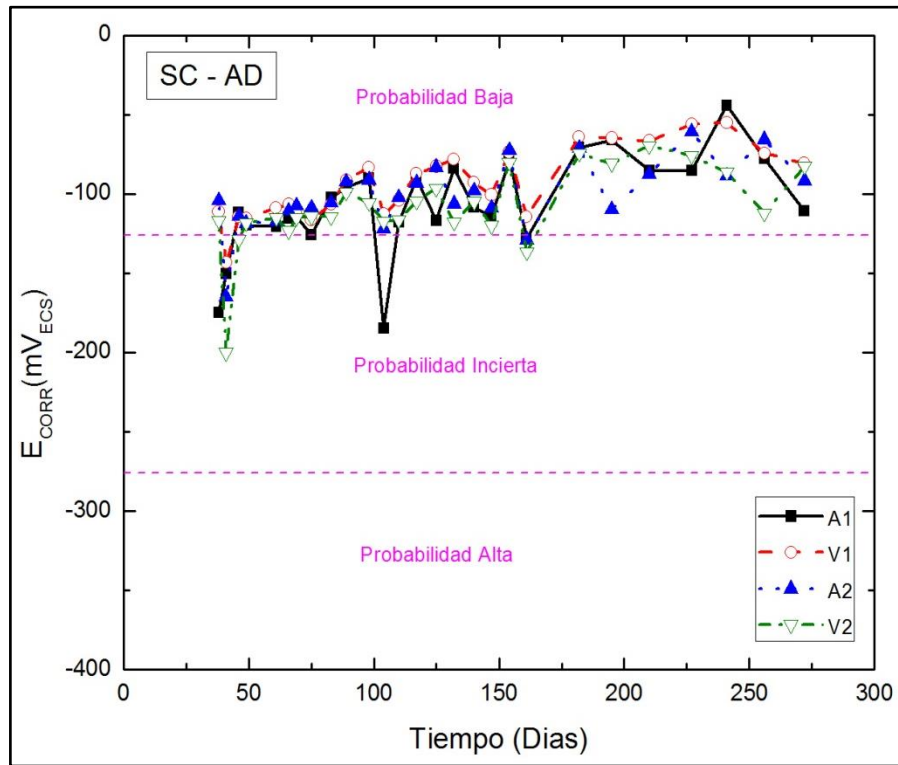


Figura 3.3 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.

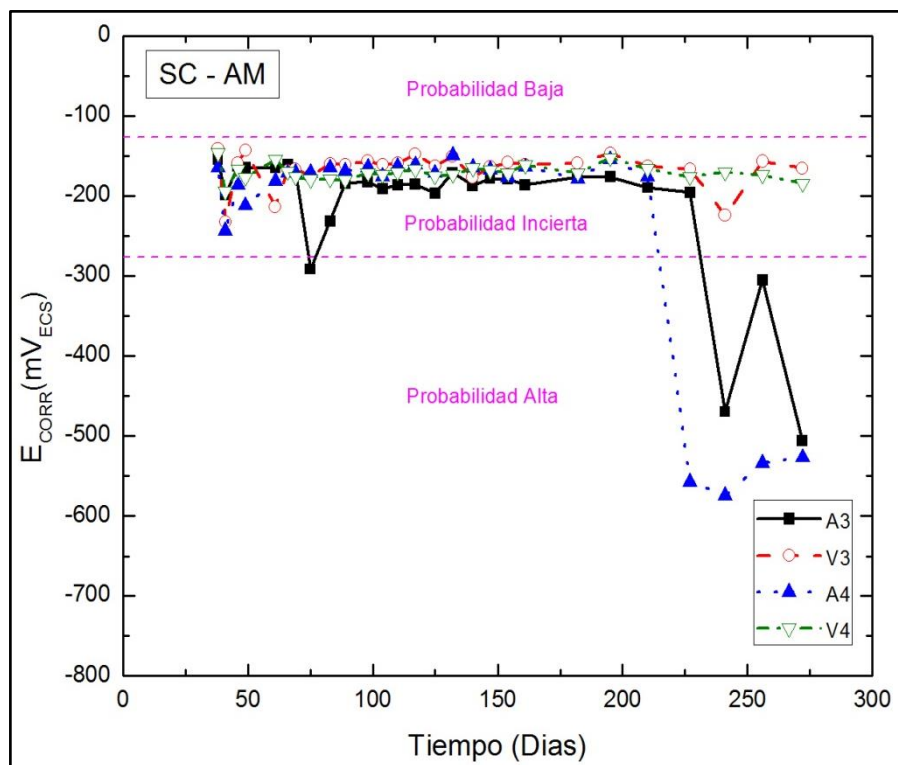


Figura 3.4 – Mediciones del E_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.

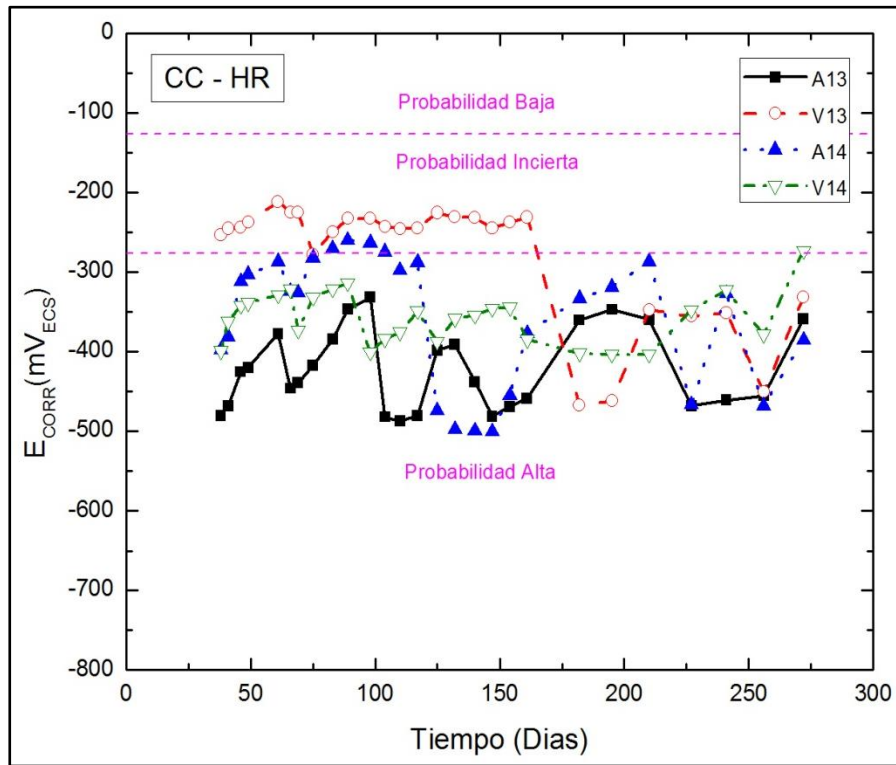


Figura 3.5 – Mediciones del E_{CORR} en probetas con cloruros en humedad ambiente.

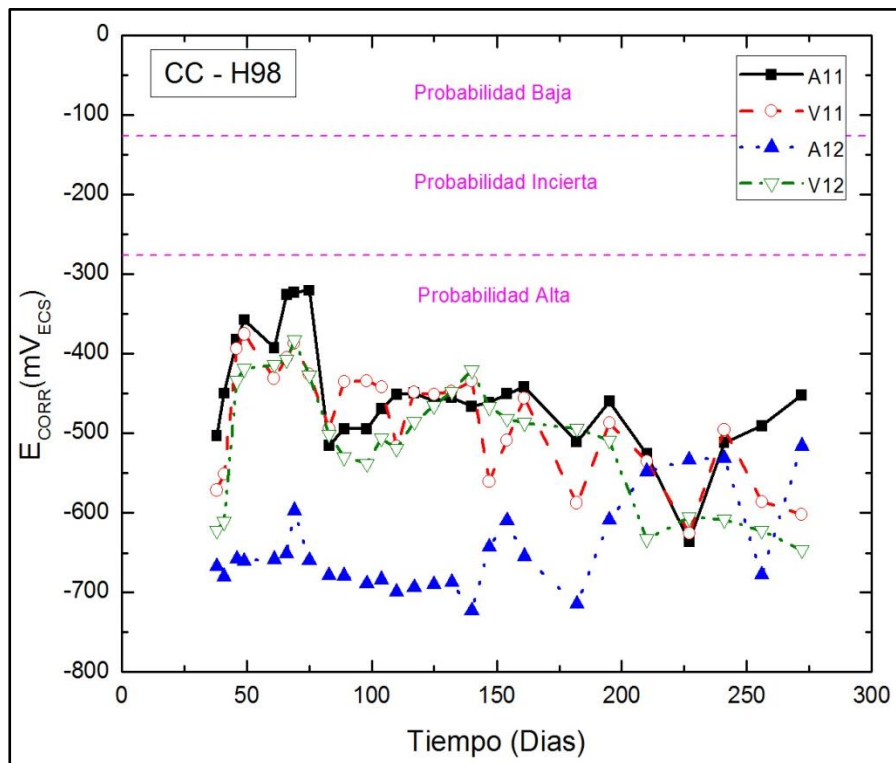


Figura 3.6 – Mediciones del E_{CORR} en probetas con cloruros en humedad del 98%.

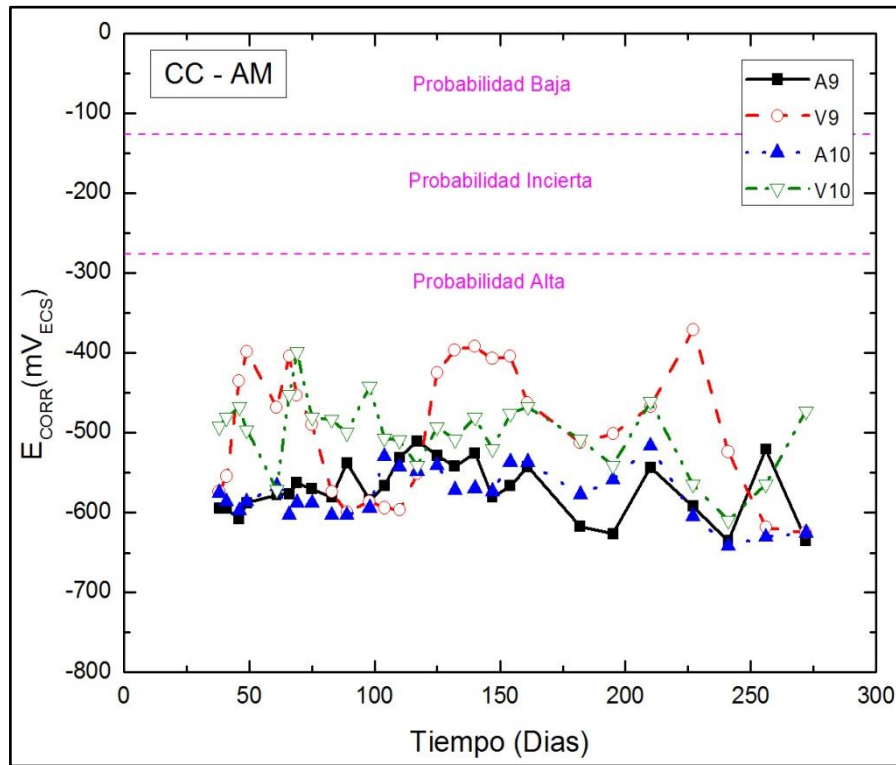


Figura 3.7 – Mediciones del E_{CORR} en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros.

En la mayoría de los casos se puede ver que las barras embebidas en probetas fabricadas sin cloruros mantienen valores de E_{CORR} que indican probabilidad baja o incierta de corrosión, lo cual podría ser señal de que las barras se encuentran pasivas en esas condiciones. Por otro lado las barras embebidas en probetas fabricadas con cloruro, salvo algunas excepciones, rápidamente adquieren y mantienen valores de E_{CORR} que indican probabilidad alta de corrosión, lo cual podría indicar que las barras están activas.

Particularmente se observan algunos casos, barras A3, A4, V13 y A14 (Figuras 3.4 y 3.5), en donde en un primer periodo los valores de E_{CORR} indicarían probabilidades inciertas y luego se produce un cambio brusco hacia valores de probabilidades altas. Esto podría ser indicativo de que las barras que evidencian este comportamiento hayan estado pasivas en un principio y luego se hayan activado. Cabe aclarar que las barras A3 y A4 están embebidas en probetas que fueron fabricadas sin la incorporación de cloruros, pero que fueron sumergidas en agua con cloruros. En este caso la depasivación estaría asociada al hecho de que los cloruros ingresaron desde el ambiente exterior y alcanzaron las barras. La confirmación de estas hipótesis se deberá hacer mediante el análisis de los valores de i_{CORR} .

3.1.2. Densidad de corriente de corrosión (i_{CORR})

Las Figuras 3.8 a 3.14, muestran las evoluciones temporales de la densidad de corriente de corrosión de todas las barras de acero al carbono, en $\mu A/cm^2$, discriminadas por condición de exposición. También se visualizan los límites de valores que indican la intensidad con la que actúa el proceso de corrosión, propuesta por Andrade et al. [2] [3].

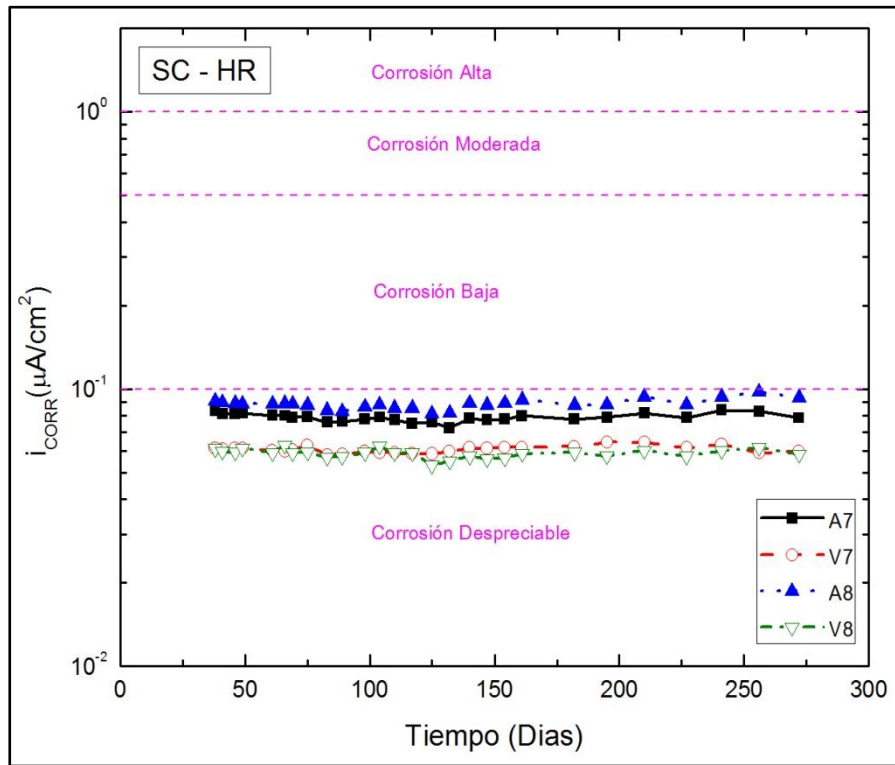


Figura 3.8 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad ambiente.

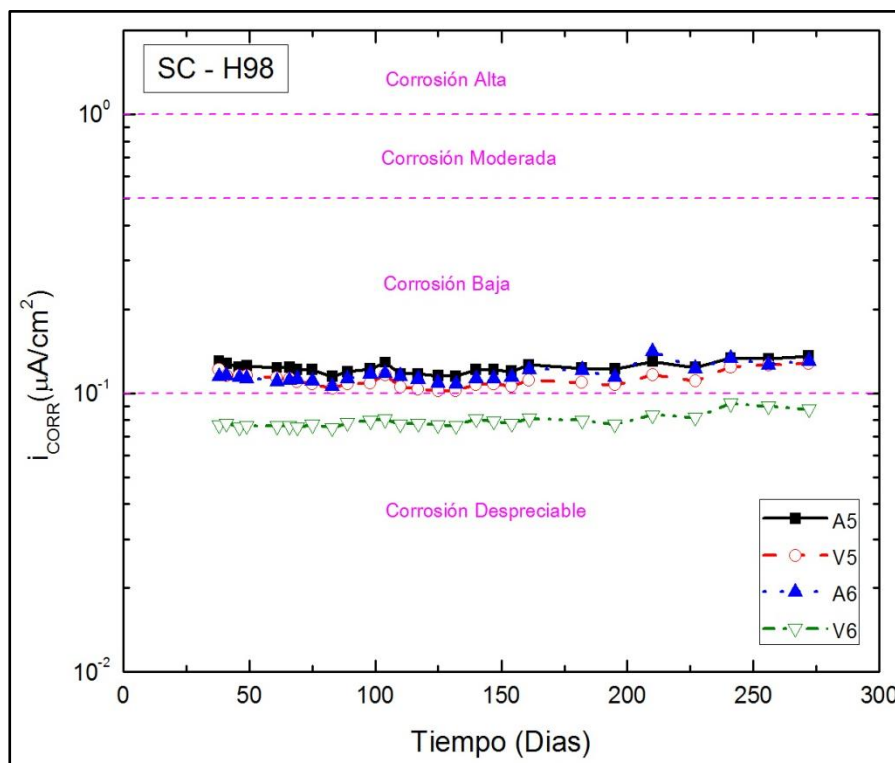


Figura 3.9 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros en humedad del 98%.

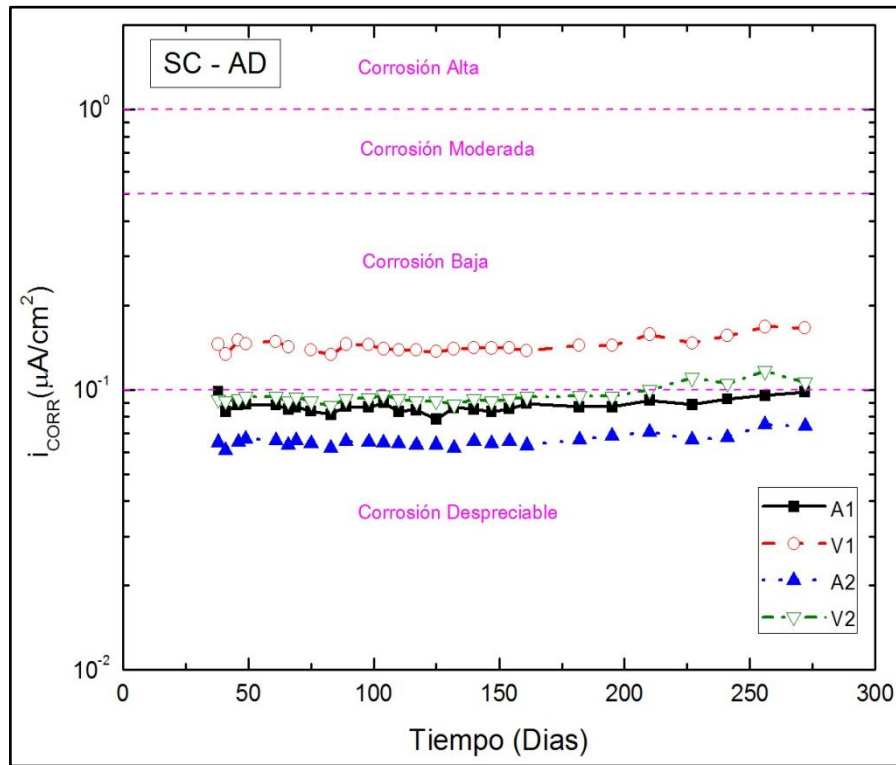


Figura 3.10 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.

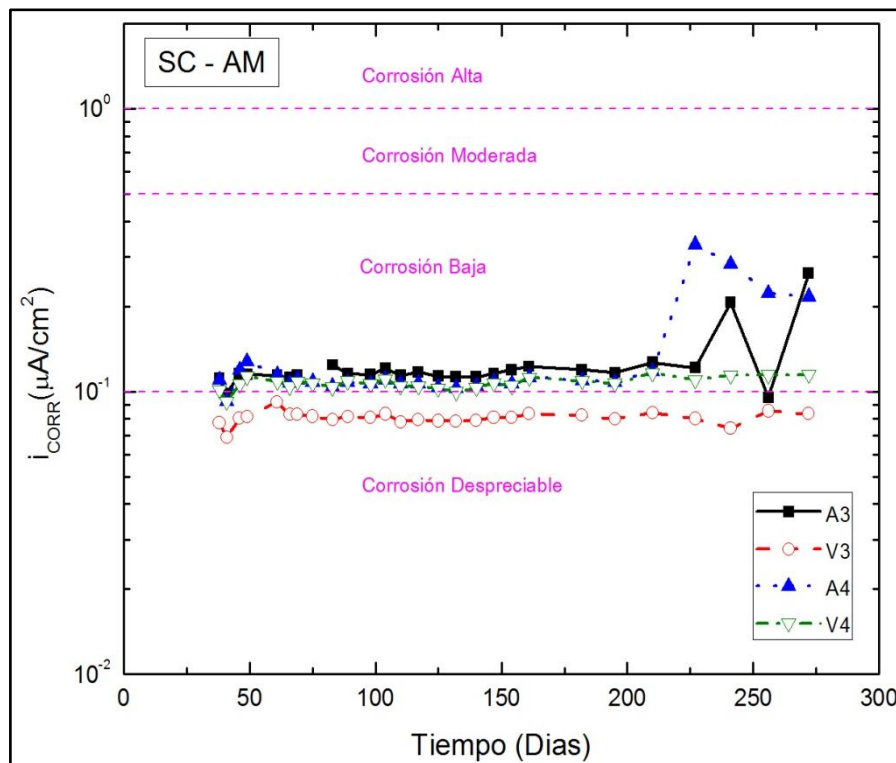


Figura 3.11 – Mediciones de i_{CORR} en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.

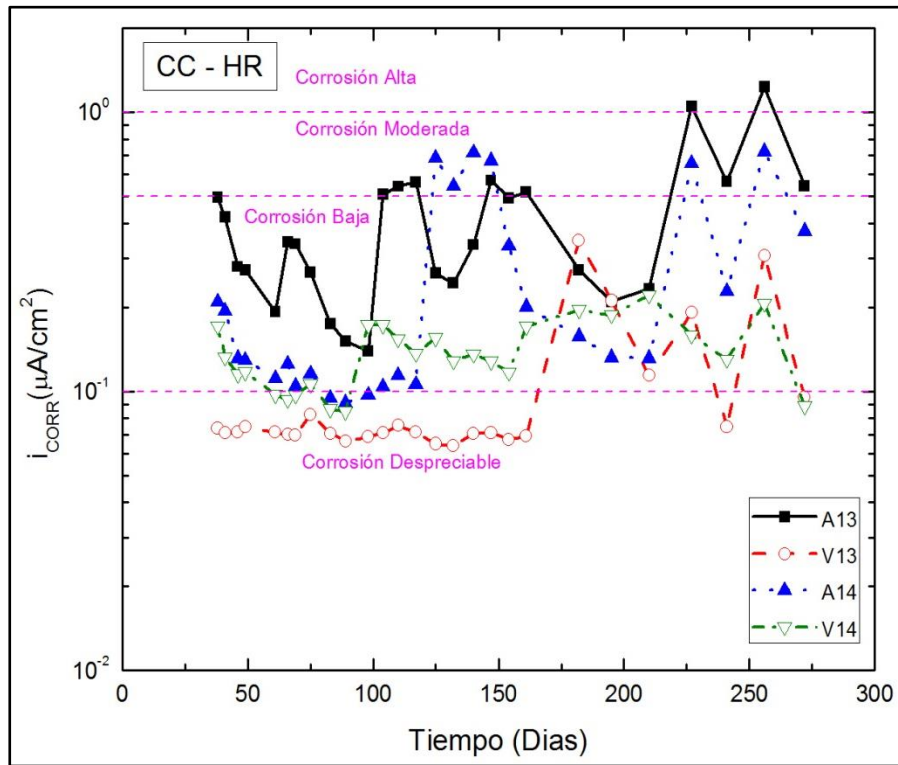


Figura 3.12 – Mediciones de i_{CORR} en probetas con cloruros en humedad ambiente.

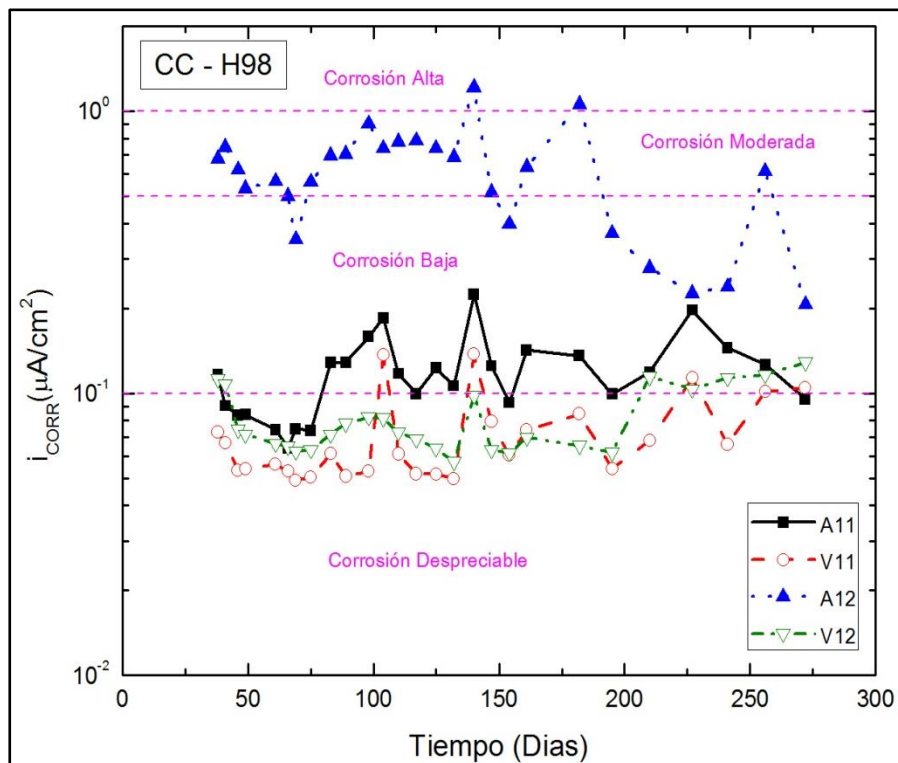


Figura 3.13 – Mediciones de i_{CORR} en probetas con cloruros en humedad del 98%.

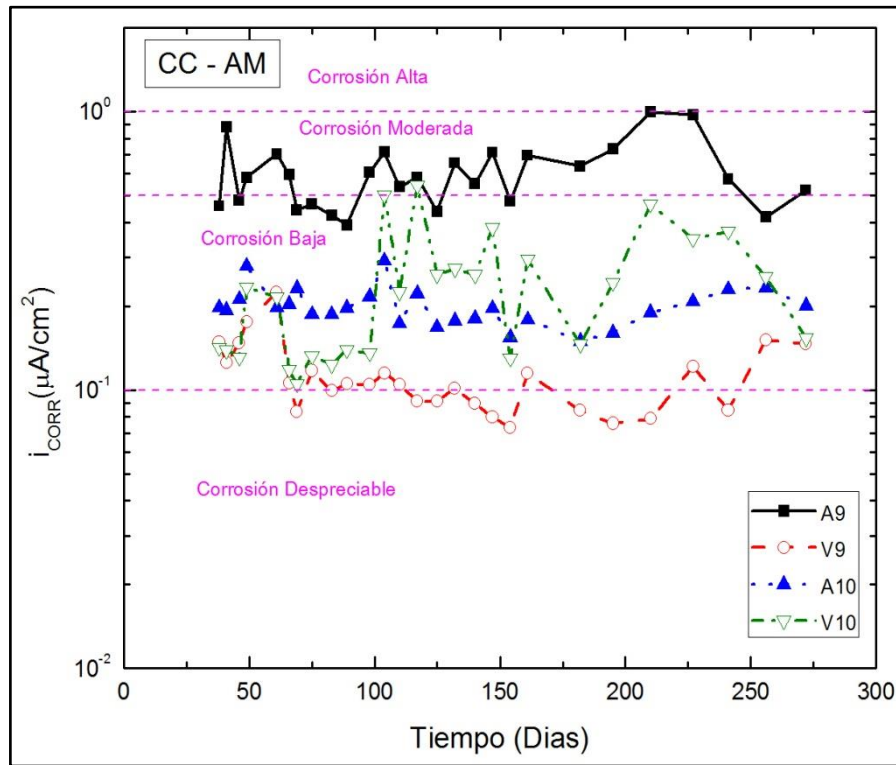


Figura 3.14 – Mediciones de i_{CORR} en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros.

Se observó, en la mayoría de los casos, que las barras embebidas en probetas fabricadas sin cloruros, cuyos valores de E_{CORR} señalan probabilidad baja o incierta de corrosión, se mantienen estables en valores de i_{CORR} que indican corrosión despreciable ($i_{CORR} \leq 0,1 \mu A/cm^2$), lo cual confirmó la hipótesis de que estas barras se encuentran en estado pasivo.

Por otro lado, algunas barras embebidas en probetas fabricadas con cloruros, cuyos valores de E_{CORR} señalan probabilidad alta de corrosión, manifiestan valores de i_{CORR} fluctuantes dentro de los rangos de corrosión baja y moderada, confirmando el estado activo planteado previamente.

Hipótesis 3.1

El comportamiento fluctuante de los valores de i_{CORR} se asocia a la posibilidad de que las barras no puedan pasivarse adecuadamente debido a la presencia de cloruros por encima del umbral al cual se genera corrosión localizada [4].

Respecto a las barras A3, A4, V13 y A14 (Figuras 3.11 y 3.12), se observó que el comportamiento de las curvas de i_{CORR} concuerda con lo observado en las curvas de E_{CORR} (Figuras 3.4 y 3.5). Las caídas observadas en los potenciales se corresponden con aumentos en los valores de la densidad de corriente de corrosión, lo cual confirma la hipótesis de que estas barras se activaron durante el periodo de medición. Las barras mostraron los dos comportamientos descritos previamente: estable en estado pasivo y fluctuante al activarse.

Otro aspecto importante que se notó en las curvas de las barras V9, V11 y V12, es que a pesar de que los valores de E_{CORR} (Figuras 3.6 y 3.7) indican alta probabilidad de corrosión, según norma ASTM [1], los valores medidos de i_{CORR} (Figuras 3.13 y 3.14) denotan un estado pasivo ($< 0,2 \mu A/cm^2$) dentro de los rangos de corrosión despreciable. Este comportamiento se debe a que los valores del potencial de corrosión están relacionados también con otros factores como ser la resistividad de la matriz y el flujo de oxígeno, concepto que será tratado en profundidad en la discusión final. Las barras V9, V11 y V12 también se mantienen pasivas durante los primeros 200 días y luego logran activarse alcanzando valores de i_{CORR} dentro del rango de corrosión baja. Al igual que en los casos anteriores la activación de las barras se evidenció con una caída en los valores de E_{CORR} .

3.1.3. Corriente límite de oxígeno (i_{O_2})

Las Figuras 3.15 a 3.21 muestran las evoluciones temporales de las corrientes límite de oxígeno (i_{O_2}) medidas sobre todas las barras de acero inoxidable, en $\mu A/cm^2$, discriminadas por condición de exposición.

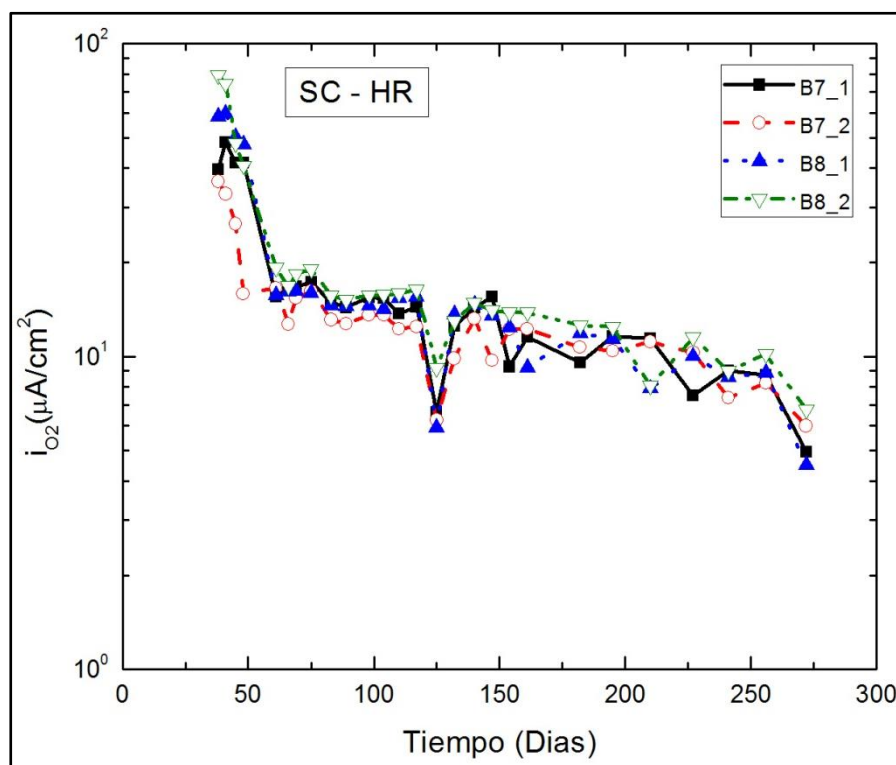


Figura 3.15 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros en humedad ambiente.

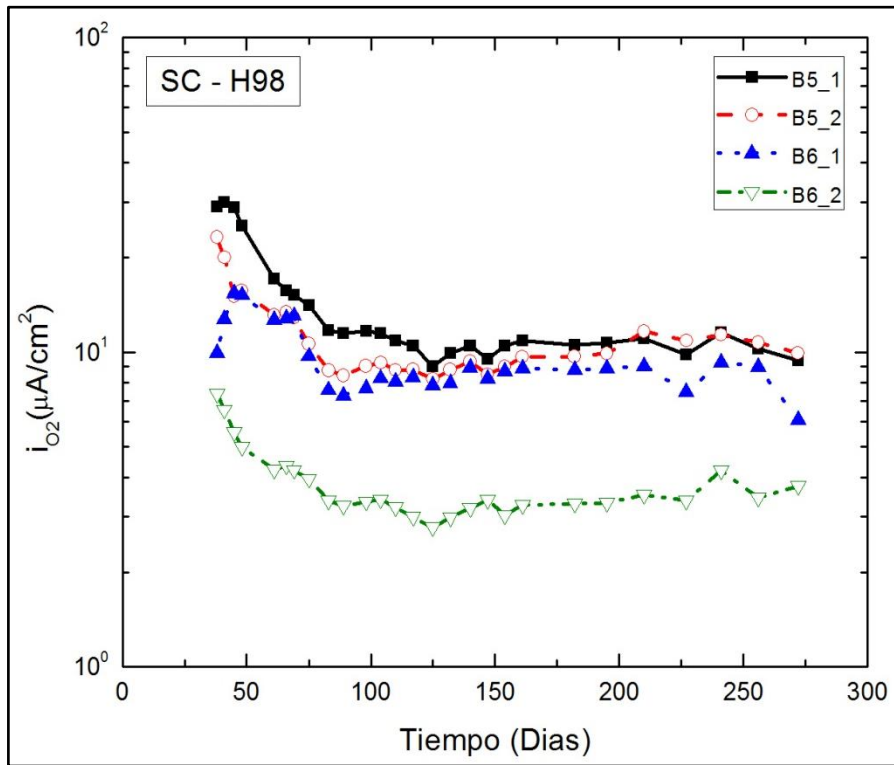


Figura 3.16 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros en humedad del 98%.

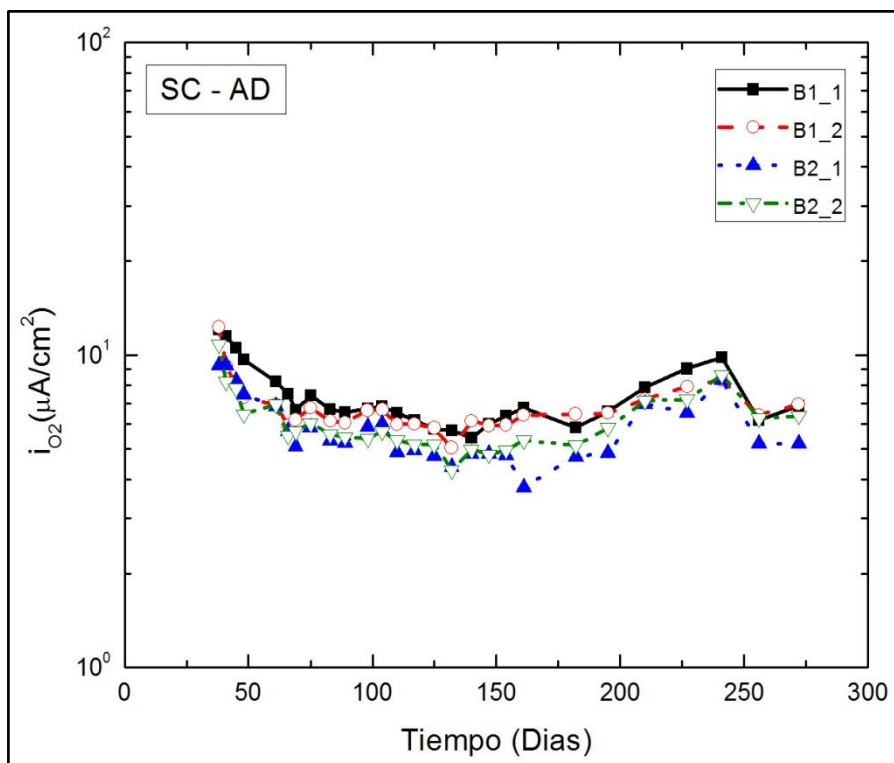


Figura 3.17 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.

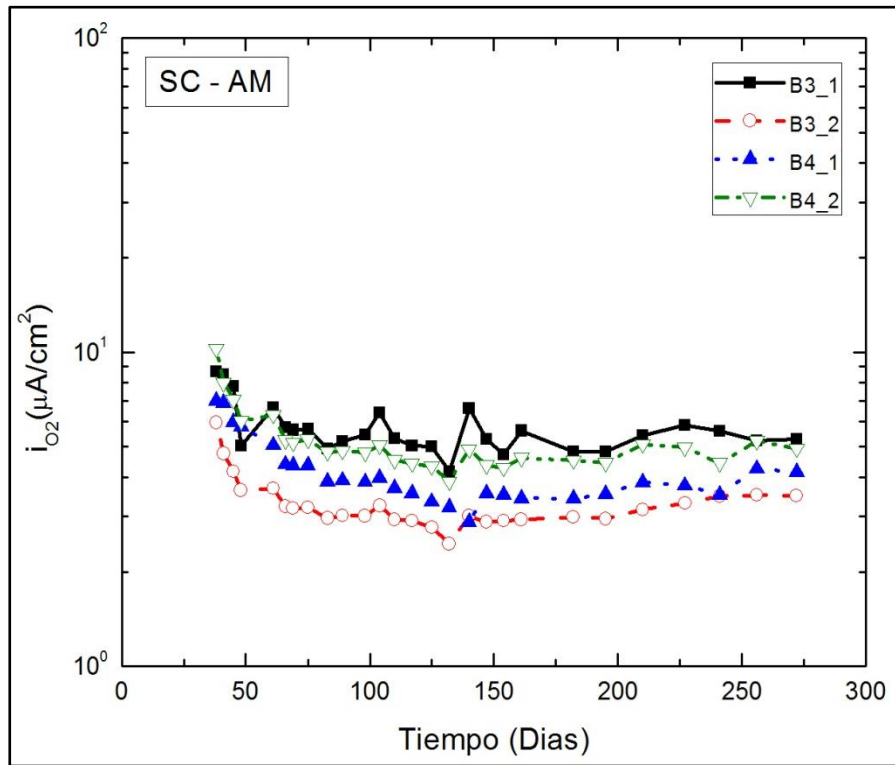


Figura 3.18 – Mediciones de i_{O_2} en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.

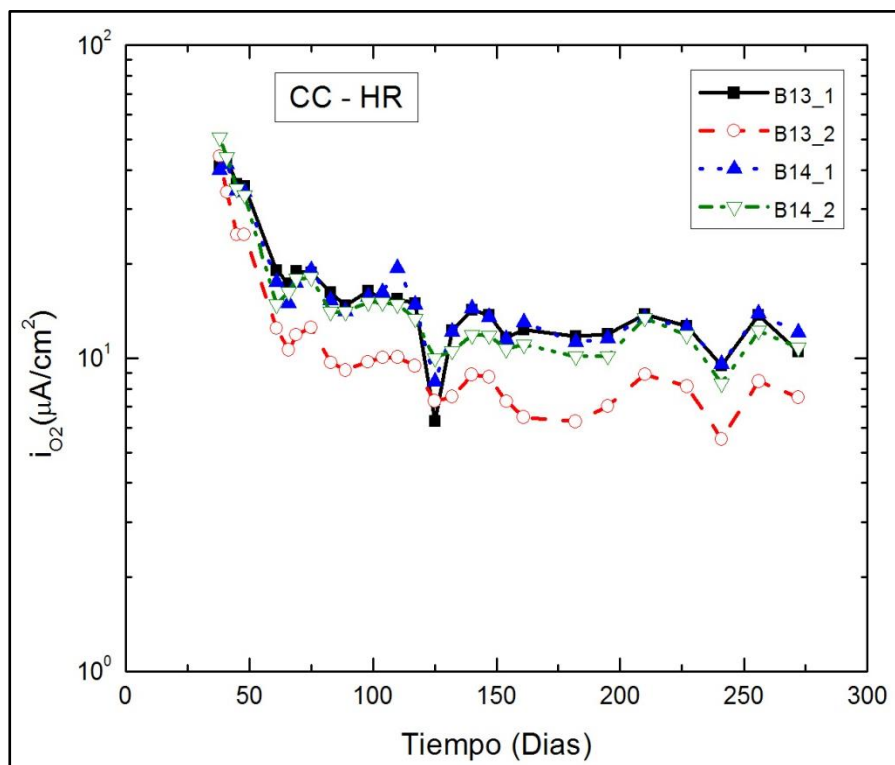


Figura 3.19 – Mediciones de i_{O_2} en probetas con cloruros en humedad ambiente.

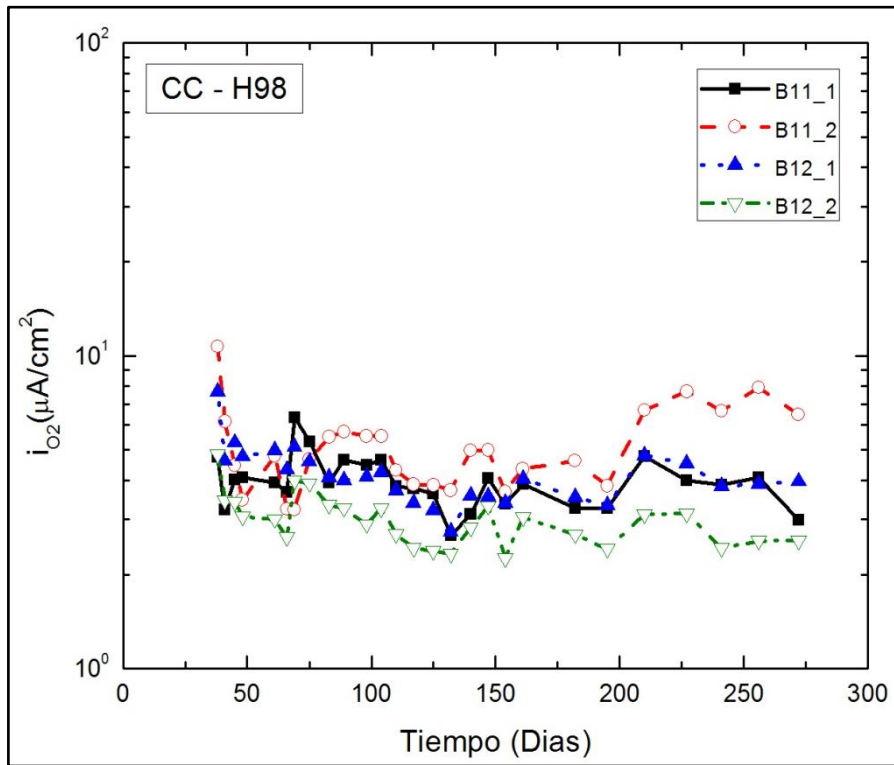


Figura 3.20 – Mediciones de i_{O_2} en probetas con cloruros en humedad del 98%.

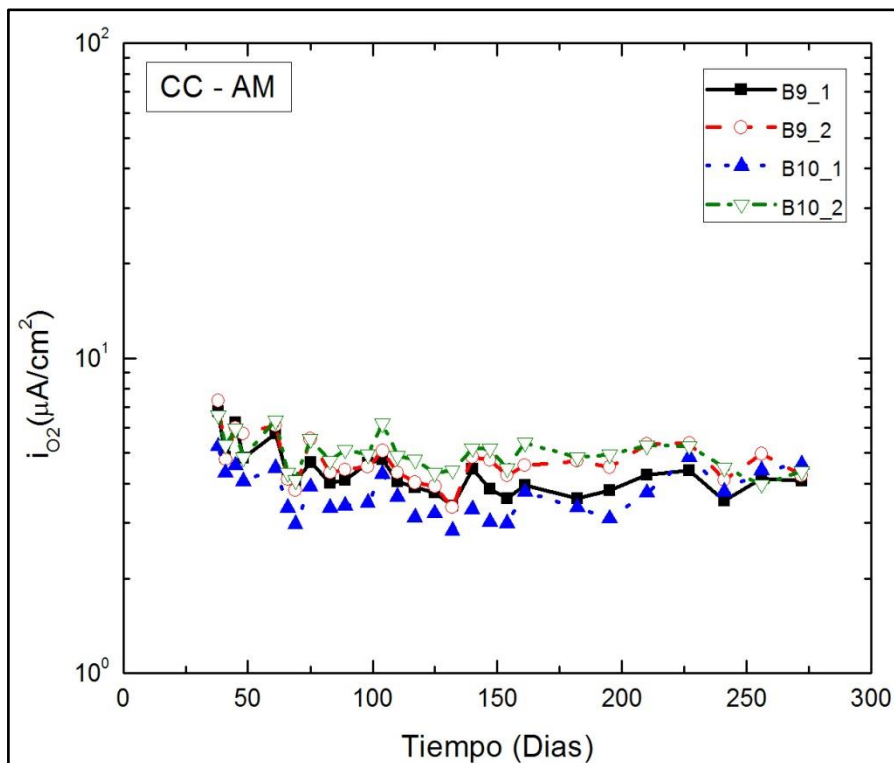


Figura 3.21 – Mediciones de i_{O_2} en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros.

En términos generales, se observó que en probetas sometidas a ambientes donde la humedad se mantiene constante (humedad 98%, sumergidas en agua con y sin cloruros), los valores de i_{O_2} se mantuvieron casi constantes, dentro de un rango de valores. A su vez, en probetas expuestas a humedad ambiente, los valores de i_{O_2} mostraron una tendencia general a disminuir con el tiempo.

Ambos comportamientos se observaron independientemente de que las probetas contengan o no cloruros.

Otro aspecto observado fueron los altos valores iniciales y el posterior descenso hacia valores *quasi* estables, en la mayoría de las curvas. Esto fue más notable en probetas sometidas a humedad ambiente, aunque también se observó en otros ambientes con menos intensidad.

Hipótesis 3.2

Los altos valores de i_{O_2} medidos en los primeros días se asocian a la posibilidad de que un importante contenido de O_2 , en estado gaseoso, haya quedado atrapado dentro de la matriz durante la fabricación de las probetas, evidenciando en las mediciones una disponibilidad de oxígeno inicial alta.

Para la comparación entre parámetros se tuvieron en cuenta las mediciones de i_{O_2} registradas a partir de los 50 días de edad. Las mediciones previas (que partieron a los 38 días de edad) se consideraron no representativas de las condiciones de exposición.

3.1.4. Resistividad (ρ_M)

Finalmente se muestran las evoluciones temporales de la resistividad eléctrica de las matrices de mortero (ρ_M) para cada probeta, en $\Omega \cdot \text{cm}$, discriminadas para las diferentes condiciones de exposición (Figuras 3.22 a 3.28).

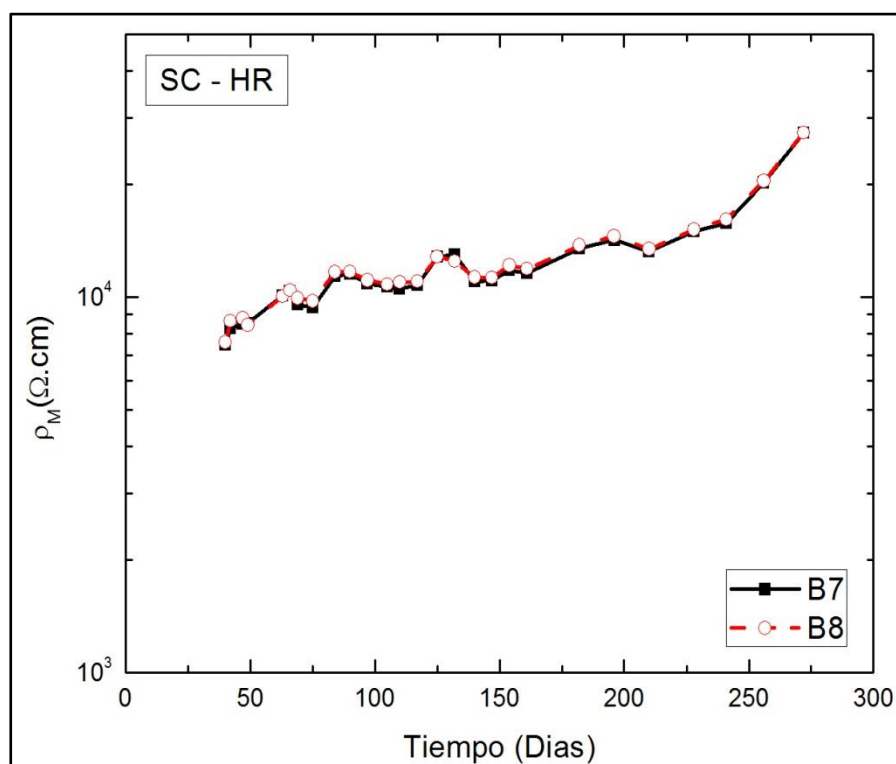


Figura 3.22 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros en humedad ambiente.

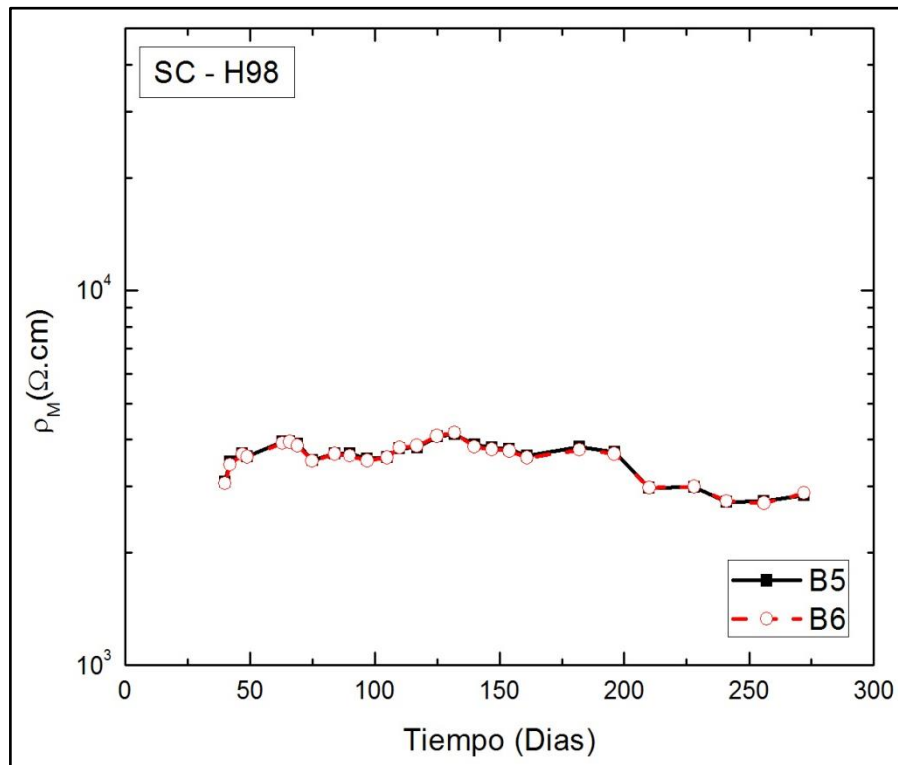


Figura 3.23 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros en humedad del 98%.

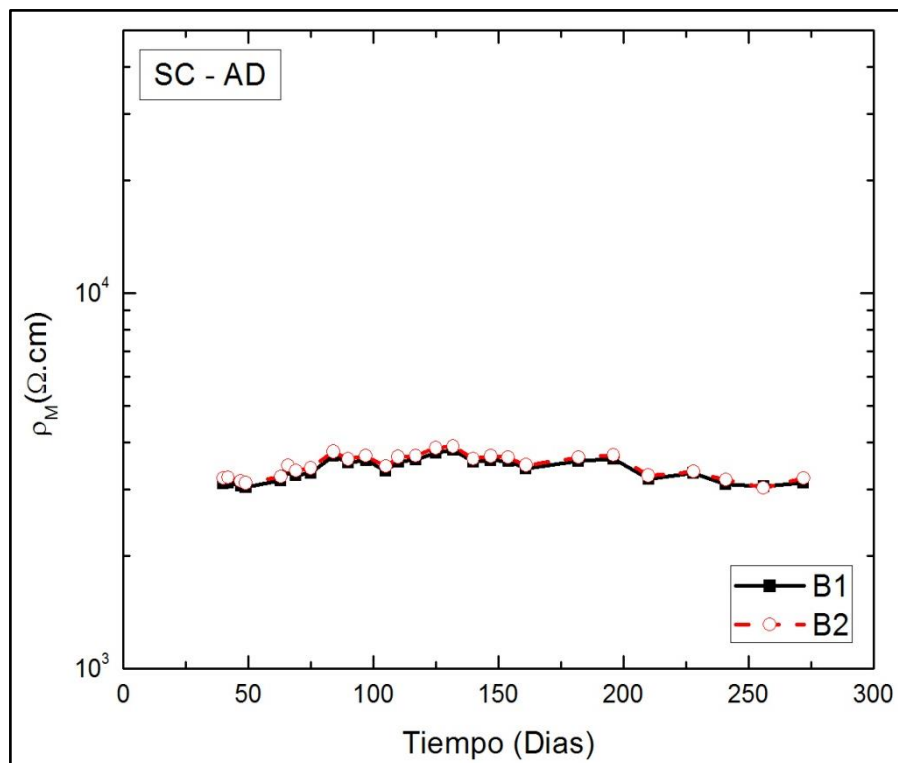


Figura 3.24 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros sumergidas en agua sin cloruros.

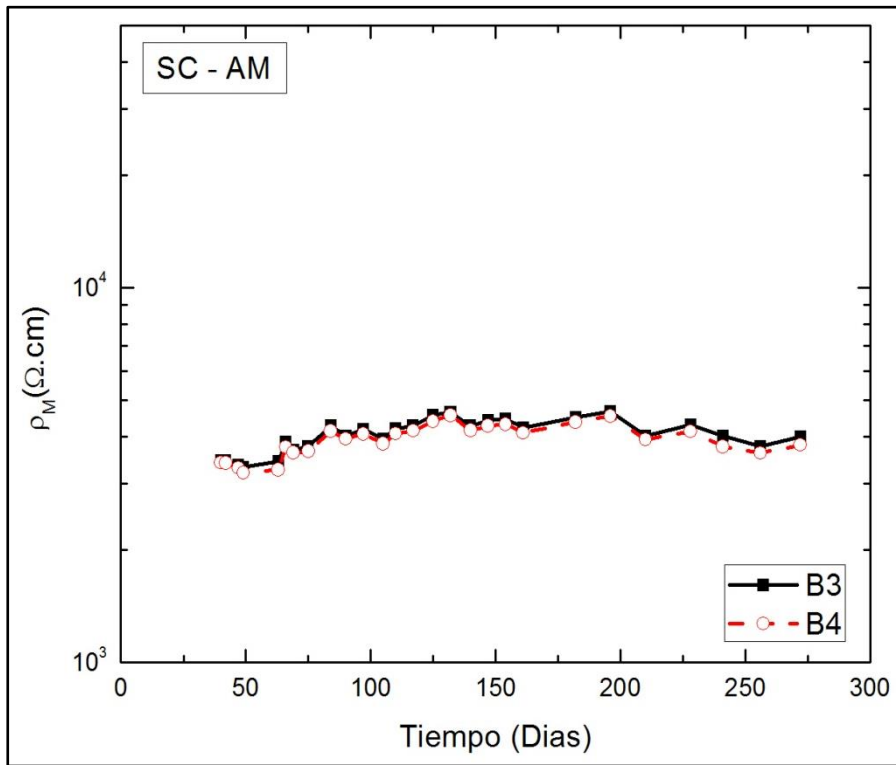


Figura 3.25 – Mediciones de ρ_M en probetas sin cloruros sumergidas en agua con cloruros.

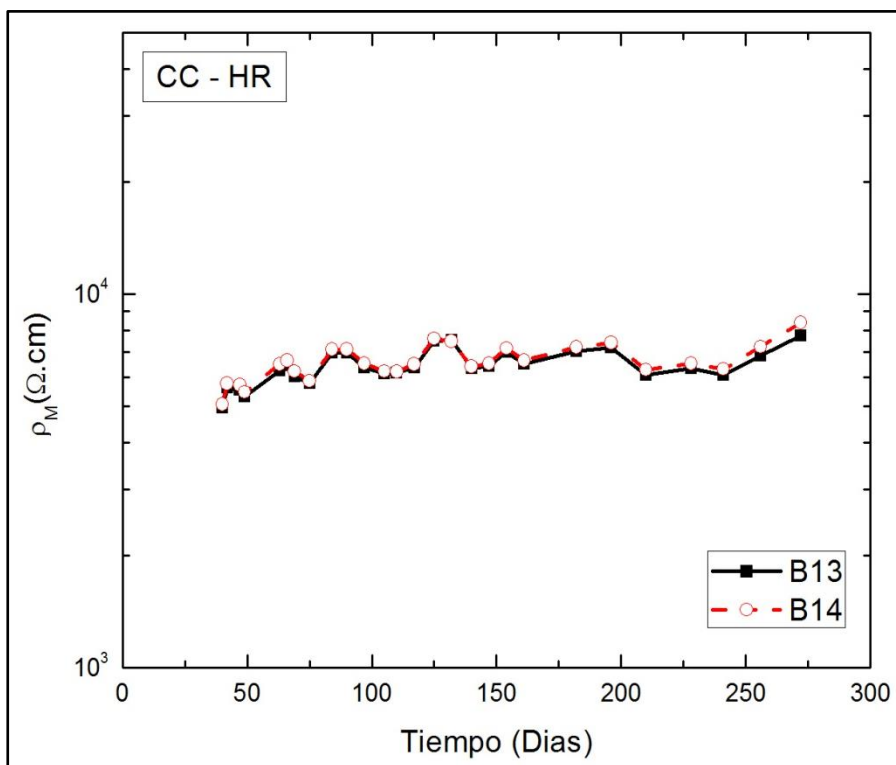


Figura 3.26 – Mediciones de ρ_M en probetas con cloruros en humedad ambiente.

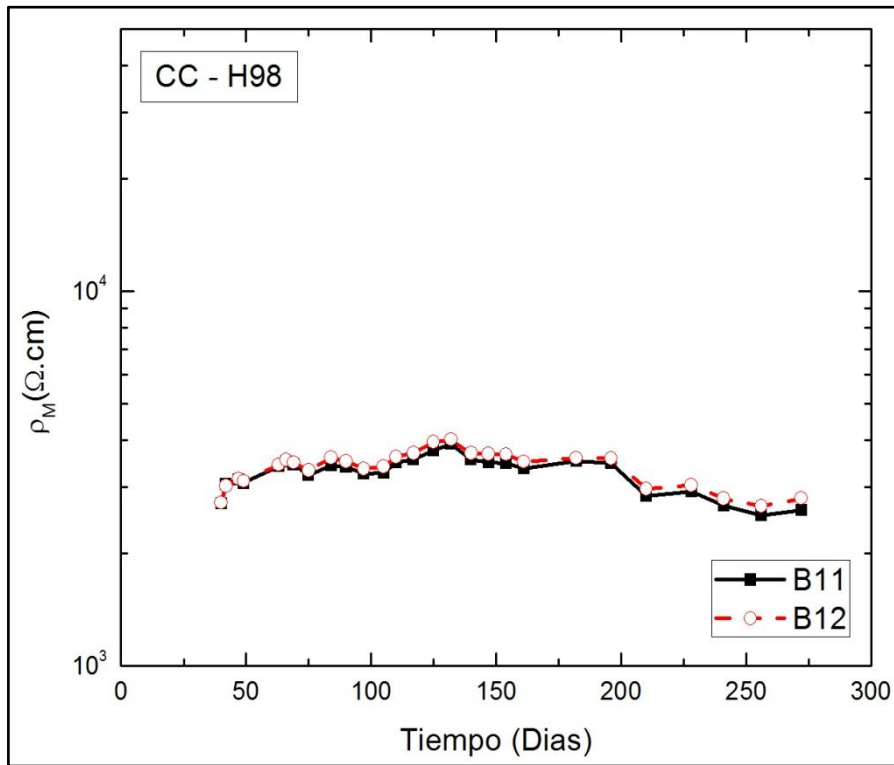


Figura 3.27 – Mediciones de ρ_M en probetas con cloruros en humedad del 98%.

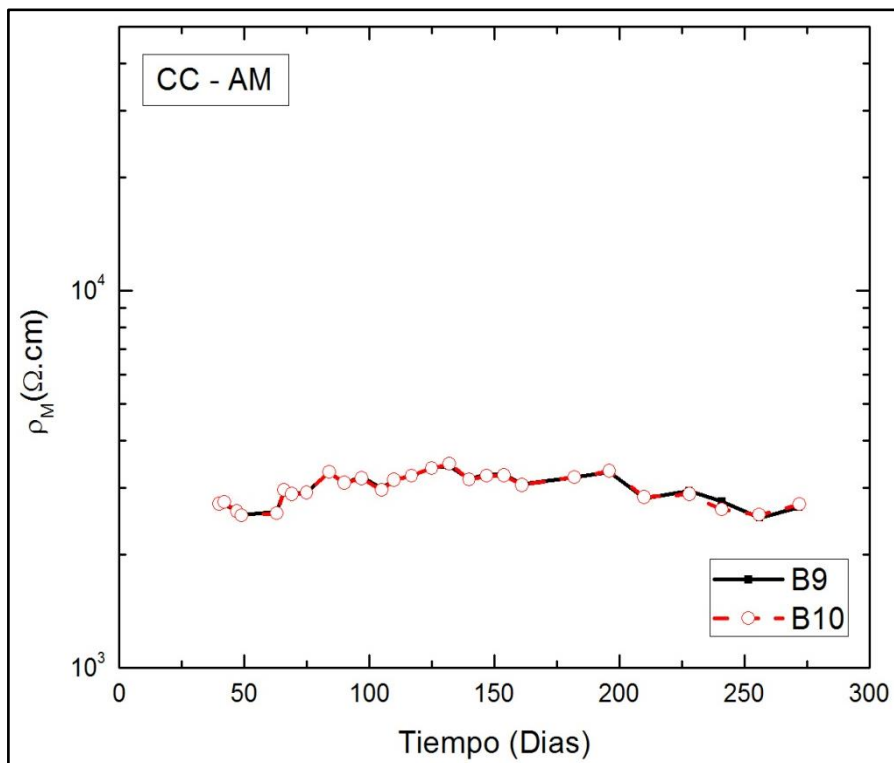


Figura 3.28 – Mediciones de ρ_M en probetas con cloruros sumergidas en agua con cloruros.

En las curvas de la evolución temporal de la resistividad, se observó que en las probetas sometidas a humedades controladas (humedad 98%, sumergidas en agua con y sin cloruros), los valores se mantuvieron estables en el tiempo; mientras que en probetas expuestas a humedad ambiente, los valores tendieron a aumentar levemente, efecto que se ve más pronunciado en probetas fabricadas sin cloruros (Figura 3.22).

El comportamiento general descrito, es similar a lo observado para la disponibilidad de oxígeno, con la diferencia de que las tendencias son opuestas: mientras la resistividad aumenta con el tiempo, la disponibilidad de oxígeno disminuye.

Hipótesis 3.3

La tendencia al aumento en la resistividad observado en condiciones de HR, se asoció a la pérdida de humedad debido a la continua hidratación de la matriz y a la evaporación de agua a través de la red poros.

Hipótesis 3.4

La tendencia al descenso de la corriente límite de oxígeno observada en condiciones HR, se asoció a la reducción de solución de poros (que contiene oxígeno disuelto) en contacto con la barra debido al avance de la hidratación.

Otro aspecto notado fue que las probetas fabricadas con cloruros, evidenciaron resistividades menores, respecto a las fabricadas sin cloruros, ante las mismas condiciones de humedad. Este efecto fue mucho más notable en probetas sometidas a humedad ambiente.

Hipótesis 3.5

La diferencia de resistividad entre probetas con y sin cloruros, se asoció al aumento de conductividad en la solución de poros, debido a la presencia del ion cloruro.

3.2. Bibliografía

- [1] ASTM, C876: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete., West Conshohocken, 2009.
- [2] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo, B. Elsener, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, Mater. Struct. / Matériaux Constr. 37 (2004) 623–643.
- [3] C. Andrade, C. Alonso, On-site measurements of corrosion rate of reinforcements, Constr. Build. Mater. 15 (2001) 141–145.
- [4] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro, Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1047–1055.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN

Los parámetros medidos en cada barra de acero al carbono (i_{CORR} y E_{CORR}) se compararon con los parámetros de la matriz (i_{O_2} y ρ_M) medidos para cada probeta, obteniendo así los gráficos necesarios para el análisis que busca establecer la relación entre ellos. A continuación se presentan los valores obtenidos ordenados bajo tres criterios:

- El potencial de corrosión en relación con todos los parámetros medidos.
- La velocidad de corrosión en relación con los parámetros de la matriz.
- Comparación de los parámetros característicos de la matriz entre sí.

4.1. Relación entre el potencial de corrosión y otros parámetros medidos

4.1.1. Potencial de corrosión – Velocidad de corrosión

En la Figura 4.1 se muestran todos los valores de i_{CORR} y E_{CORR} obtenidos en las barras de acero al carbono embebidas en las probetas de mortero. En la figura también se marcaron los límites establecidos por los criterios de evaluación generalmente aceptados, que tienen en cuenta la posibilidad de ocurrencia del proceso de corrosión en base al valor de E_{CORR} [1][2]; el estado activo o pasivo de la barra [1][3][4] en base al valor de i_{CORR} y la clasificación de la densidad de corriente de corrosión [1][5] según su gravedad.

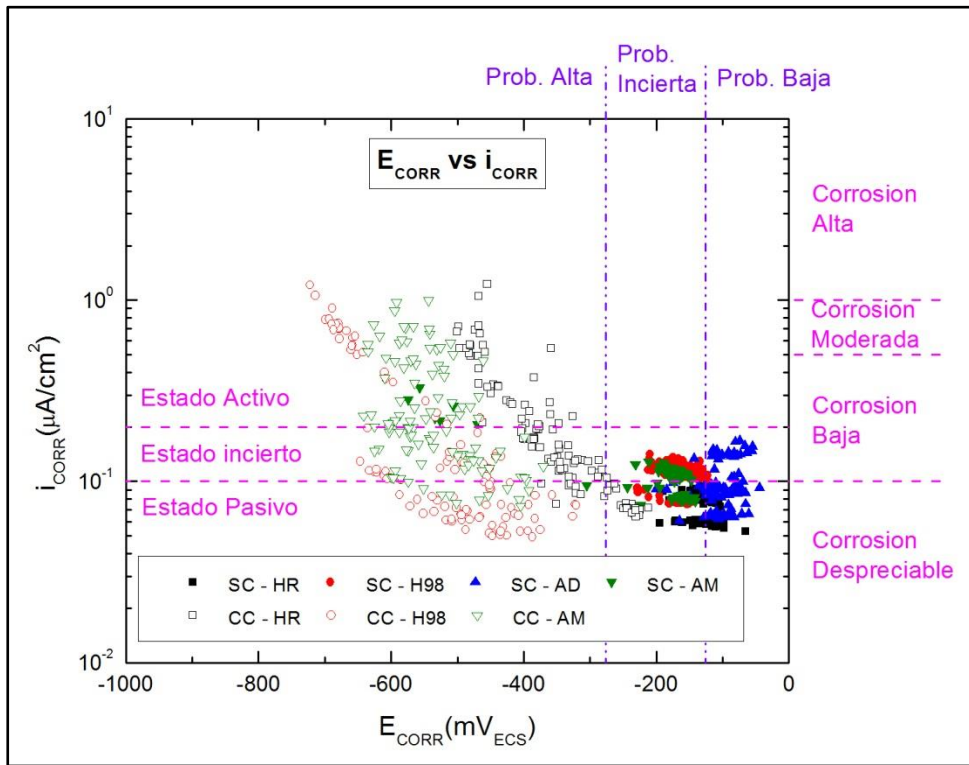


Figura 4.1 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} que incluye todas las mediciones realizadas sobre las barras de acero al carbono de todas las probetas. Se marcan los criterios de evaluación según norma ASTM [2], para E_{CORR} , y según diferentes autores [1] [5] para los valores de i_{CORR} .

En términos generales, la relación entre i_{CORR} y E_{CORR} mostró que mientras las barras se mantienen pasivas, es decir con valores de i_{CORR} menores a $0,2 \mu A/cm^2$, pueden evidenciar valores de E_{CORR} pertenecientes a cualquier rango de probabilidad (Baja, incierta o baja). Por otro lado, las barras con valores de i_{CORR} mayores a $0,2 \mu A/cm^2$ (estado activo) se ubican dentro del rango de probabilidad alta de ocurrencia del proceso de corrosión.

Un aspecto particular observado es que muchas barras con valores de E_{CORR} dentro del rango de probabilidad alta ($E_{CORR} < -276 \text{ mV}_{ECS}$) evidenciaron estado pasivo ($i_{CORR} < 0,2 \mu A/cm^2$). En contrapartida, barras con valores de E_{CORR} dentro de los rangos de probabilidad incierta y baja mantuvieron siempre valores de i_{CORR} menores a $0,2 \mu A/cm^2$.

Condición	E_{corr} (mV _{ECS})	Observaciones	Riesgo de daño
Estado pasivo	+274 a -126	Sin Cl ⁻ , pH > 12,5, H ₂ O (HR↑)	Despreciable
Corrosión localizada	-126 a -526	Cl ⁻ , O ₂ , H ₂ O, HR↑	Alto
Corrosión uniforme	-76 a -526 +274 a -76 -326 a -526	Carb., O ₂ , H ₂ O, HR↑ Carb., O ₂ , Seco, HR↓ Carb. o ↑Cl ⁻ , H ₂ O, HR↑	Moderado – Alto Bajo Alto
Corrosión uniforme	< -526	↑Cl ⁻ , H ₂ O, sin O ₂	Despreciable

Tabla 4.1 – Recomendaciones del Manual DURAR basadas en el valor de E_{CORR} y las condiciones ambientales [6].

La Tabla 4.1 describe las recomendaciones realizadas por el manual “DURAR” [6]. En las mismas, se puede observar que en probetas fabricadas con cloruros ($\uparrow Cl$) y expuestas a humedad del 98% ($\uparrow HR$), las barras que evidencian valores de E_{CORR} entre -126 mV_{ECS} y -526 mV_{ECS} tienen un alto riesgo de sufrir corrosión localizada. Sin embargo, los resultados demuestran un gran número de barras, bajo estas condiciones ambientales, con valores de E_{CORR} menores a -126 mV_{ECS} evidencian estado pasivo ($i_{CORR} < 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

En base a esto se podría decir que los criterios basados en la medición de E_{CORR} , como el planteado por la norma ASTM C876 o por el manual “DURAR”, son correctos siempre que se refieran a la probabilidad de ocurrencia del proceso, sin embargo no permiten establecer de manera precisa si una barra esta activa o qué valores de i_{CORR} le corresponde.

Para profundizar el análisis, se contemplaron únicamente los valores de las barras que evidencian estado activo ($i_{CORR} > 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), Figura 4.2. Se observó que, si bien parece existir cierta tendencia general que indica que los valores de i_{CORR} aumentan a medida que E_{CORR} disminuye, la dispersión en los datos es muy grande como para proponer alguna relación o ajuste matemático.

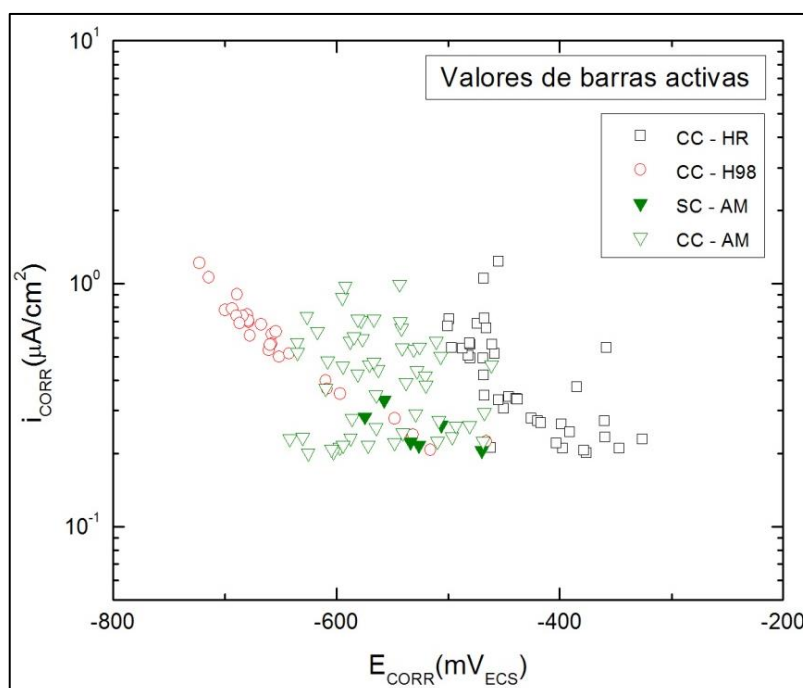


Figura 4.2 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} que considera mediciones sobre barras activas.

Como análisis final se contemplaron los valores de las barras que evidencian estado activo discriminadas por ambiente de exposición, Figuras 4.3 a 4.5. Se observó que las mediciones realizadas en cada condición ambiental parecen tener su propio comportamiento, lo cual desestima aún más la posibilidad de encontrar una relación general.

En barras embebidas en probetas sumergidas se observó la mayor dispersión de datos, Figura 4.3, lo cual impidió realizar un ajuste matemático preciso. En este caso ni si quiera es posible visualizar la tendencia general antes mencionada.

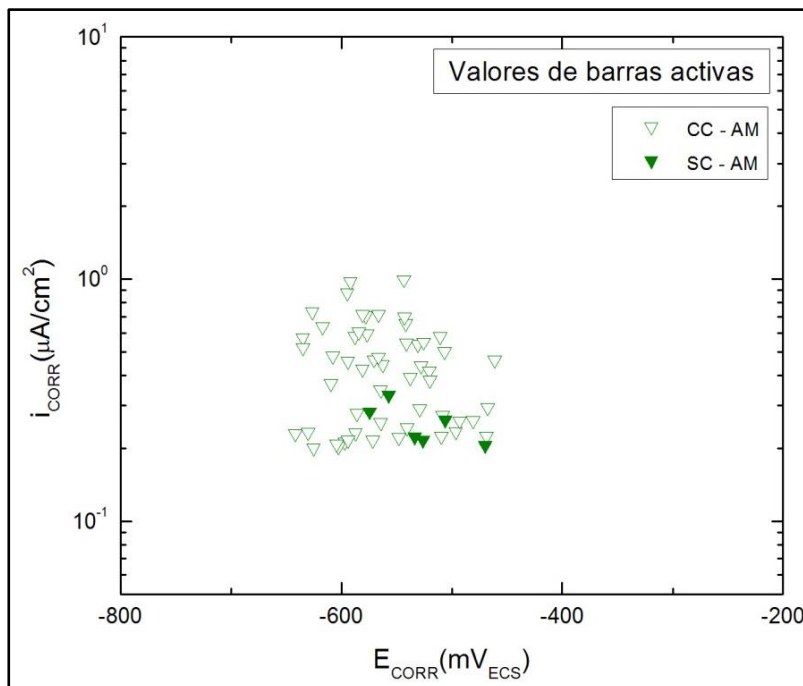


Figura 4.3 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} para barras activas embebidas en probetas sumergidas.

Hipótesis 4.1

El avance del proceso de corrosión se ve reflejado a través de cambios en los valores de i_{CORR} y E_{CORR} . En barras en donde el proceso se inicia por la presencia de cloruros (corrosión localizada), el grado de deterioro de la barra (GD) podría definirse como la relación entre la superficie corroída ($S_{Corroída}$) y la superficie total expuesta de la misma (S_{Total}):

$$GD = \frac{S_{Picadura}}{S_{Total}}$$

La depasivación localizada por cloruros se evidencia por la disminución del potencial de corrosión de la barra. Si no hay repasivación, se induce la propagación de una picadura en las zonas depasivadas. Como la superficie total expuesta de la barra no varía, al ir aumentando la cantidad de picaduras (mayor superficie de la barra atacada) el valor de la corriente de corrosión medida (I_{CORR}) será mayor, y por lo tanto i_{CORR} también aumentará. De esta manera la aparición de nuevas picaduras se evidencian a través del aumento del i_{CORR} y una disminución del E_{CORR} .

Hipótesis 4.2

El valor de E_{CORR} está relacionado a la resistividad de la matriz, la disponibilidad de oxígeno y el estado de la barra. En probetas sumergidas, tanto la resistividad como la disponibilidad de oxígeno se mantienen en rangos de valores estables, por lo tanto, la dispersión en los valores de E_{CORR} , en relación con los valores de i_{CORR} , se puede asociar a la diferencia del grado de deterioro entre las barras.

Las hipótesis planteadas implican que una barra puede estar degradándose a una determinada velocidad de corrosión y evidenciar valores de E_{CORR} diferentes, dependiendo del grado de deterioro que tenga.

En probetas sometidas a ambiente de laboratorio, las mediciones realizadas sobre barras que evidencian estado activo también presentaron cierta dispersión que impidió plantear una relación matemática precisa (Figura 4.4). Sin embargo, en este caso si es posible visualizar la tendencia general ($\downarrow E_{CORR} \Rightarrow \uparrow i_{CORR}$) notada previamente.

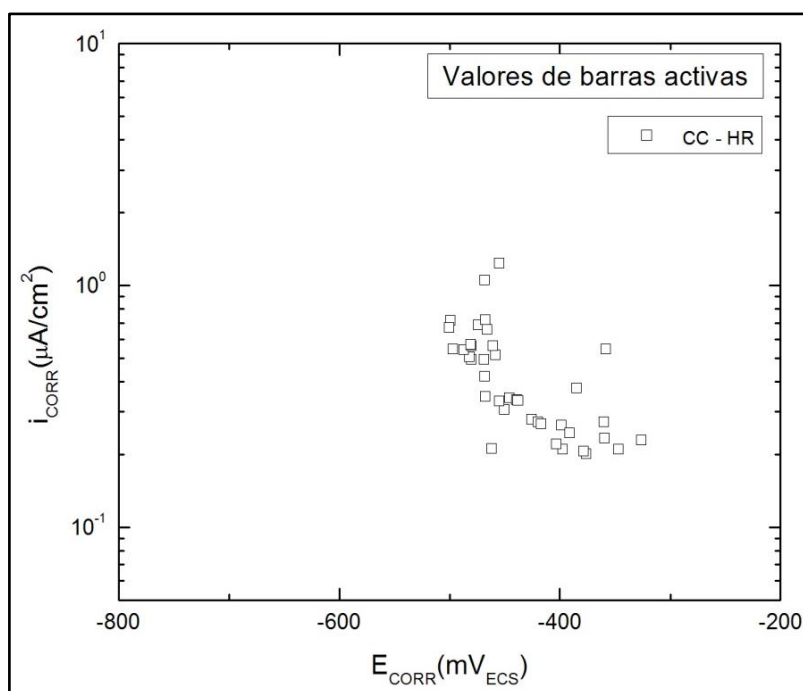


Figura 4.4 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} para barras activas embebidas en probetas sometidas a humedad ambiente.

Hipótesis 4.3

La dispersión en las mediciones de E_{CORR} , se asocia a la variación de la humedad ambiente entre mediciones (55% - 85%), lo cual implica cambios en la resistividad y la disponibilidad de oxígeno. La menor dispersión, respecto a barras embebidas en probetas sumergidas, posiblemente se deba a que la mayoría de las barras se activaron al mismo tiempo y posiblemente tengan un grado de degradación similar.

Por último, en probetas expuestas a 98% de humedad relativa, Figura 4.5, las mediciones realizadas sobre barras activas permitieron ajustar una función matemática aceptable:

$$i_{CORR} = 1,51 \times 10^{-3} * e^{(-0,00909 * E_{CORR})}$$

Aplicable a barras activas, depasivadas por cloruros, en morteros sometidos a humedad del 98%. Las unidades de i_{CORR} son [$\mu A/cm^2$], mientras que E_{CORR} se expresa en [mV_{ECS}].

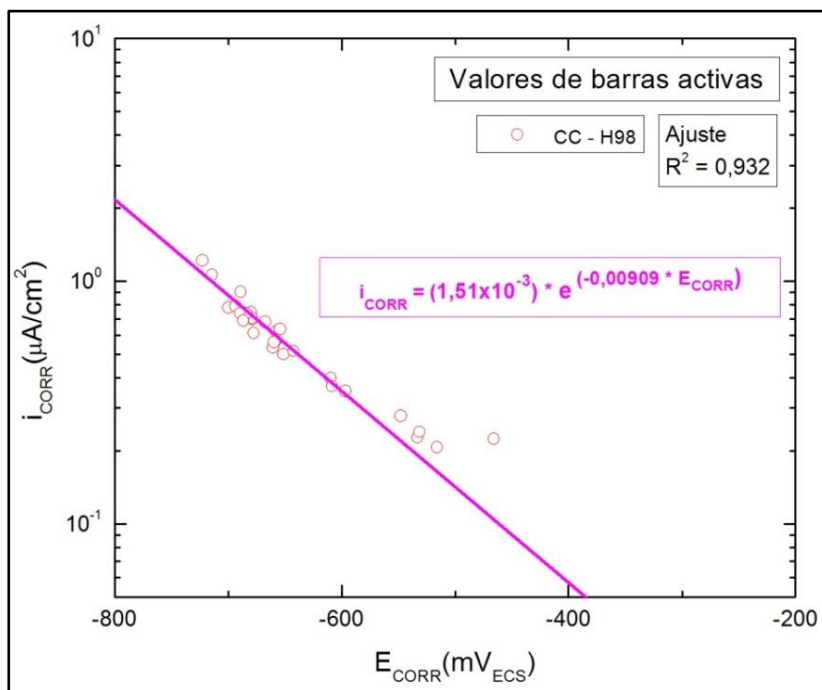


Figura 4.5 – Relación entre i_{CORR} y E_{CORR} para barras activas embebidas en probetas sometidas a humedad del 98 %. Se incluye un ajuste matemático de los datos medidos.

Hipótesis 4.4

La posibilidad de poder encontrar una relación relativamente aceptable se asocia al hecho que las barras están en similares condiciones de deterioro, lo cual sumado a las condiciones de humedad controlada, que conduce a resistividad y disponibilidad de oxígeno constante, generan la baja dispersión que permite aplicar un ajuste matemático.

4.1.2. Potencial de corrosión – Resistividad

La Figura 4.6 muestra la relación entre E_{CORR} y ρ_M . La misma se obtuvo comparando todas las mediciones de E_{CORR} , realizadas sobre las barras de acero al carbono, con las mediciones de ρ_M realizadas sobre las probetas en donde se embebieron las barras.

Como comportamiento general, se observó que las diferentes condiciones de humedad y contenido de cloruros, generan valores de resistividad característicos dentro de los cuales los valores de E_{CORR} varían de acuerdo al grado de deterioro de la barra. En probetas fabricadas sin cloruros, las barras en estado pasivo mantienen valores de E_{CORR} dentro de los rangos de

probabilidad baja e incierta ($E_{CORR} > -276 \text{ mV}_{ECS}$). En probetas fabricadas con cloruros, las barras muestran valores de E_{CORR} , que en su mayoría, están dentro del rango de probabilidad alta de corrosión ($E_{CORR} < -276 \text{ mV}_{ECS}$) sin importar el estado activo o pasivo de las mismas.

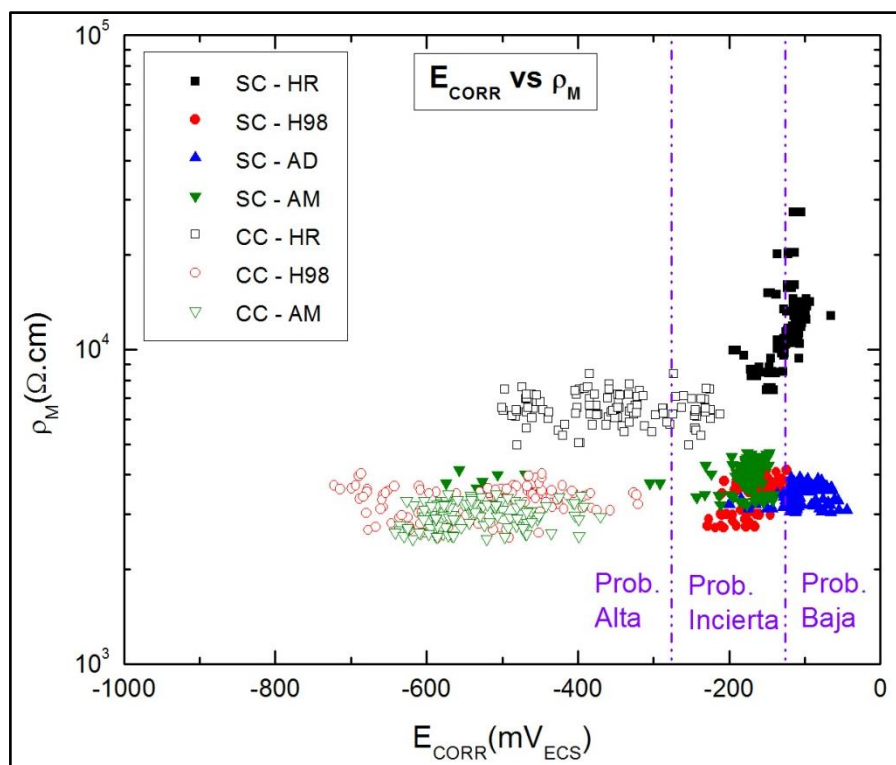


Figura 4.6 – Relación entre el E_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas. Se marcan los criterios de evaluación según norma ASTM C876 [2].

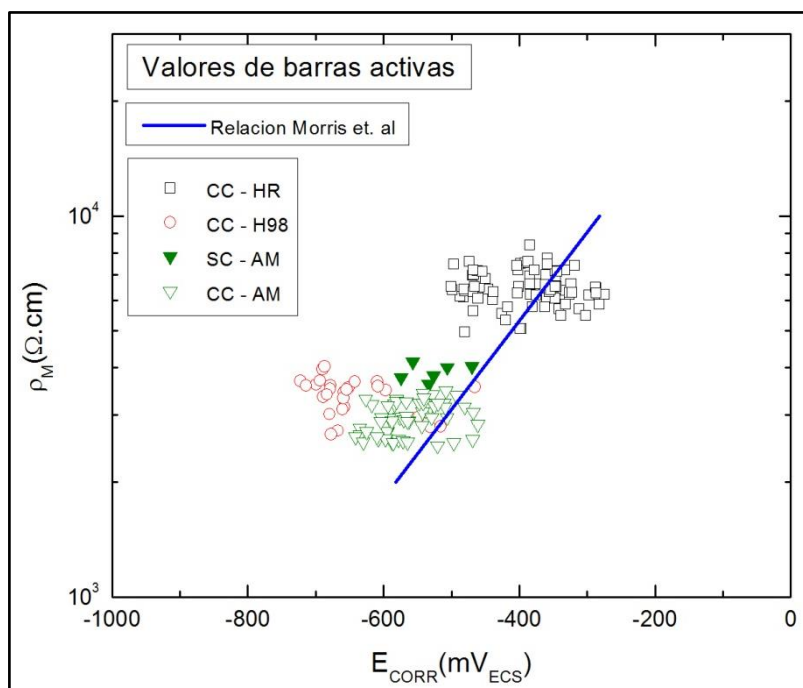


Figura 4.7 – Relación entre el E_{CORR} de barras activas y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas. Se incluye la relación propuesta por Morris et al. [7].

No se pudo encontrar una relación directa, entre E_{CORR} y ρ_M , en base a las mediciones realizadas. Sin embargo, se consideraron las mediciones sobre barras que evidenciaban condiciones activas en búsqueda de alguna relación que represente el comportamiento general. Esto se muestra en la Figura 4.7; en donde también se incluye la relación propuesta por Morris et al. [7]. Como tendencia general se observa que, a medida que ρ_M aumenta, el valor de E_{CORR} también lo hace. Sin embargo, la dispersión obtenida es grande e impide realizar el ajuste de alguna relación precisa.

4.1.3. Potencial de corrosión – Corriente límite de oxígeno

La Figura 4.8 muestra la relación entre E_{CORR} e i_{O_2} . La misma se obtuvo comparando todas las mediciones de E_{CORR} , realizadas sobre las barras de acero al carbono, con las mediciones de i_{O_2} realizadas sobre las probetas en donde se encuentran embebidas las mismas.

De manera similar a lo observado en la relación con la resistividad, las condiciones de humedad generan rangos de valores de i_{O_2} característicos, entre los cuales, los valores de E_{CORR} varían de acuerdo al estado de deterioro de la barra. Se resalta la diferencia en los rangos de valores entre probetas fabricadas con o sin cloruros, sometidas a humedad del 98%. Se puede notar que las probetas fabricadas sin cloruros alcanzan valores de i_{O_2} mayores que las probetas fabricadas con cloruros.

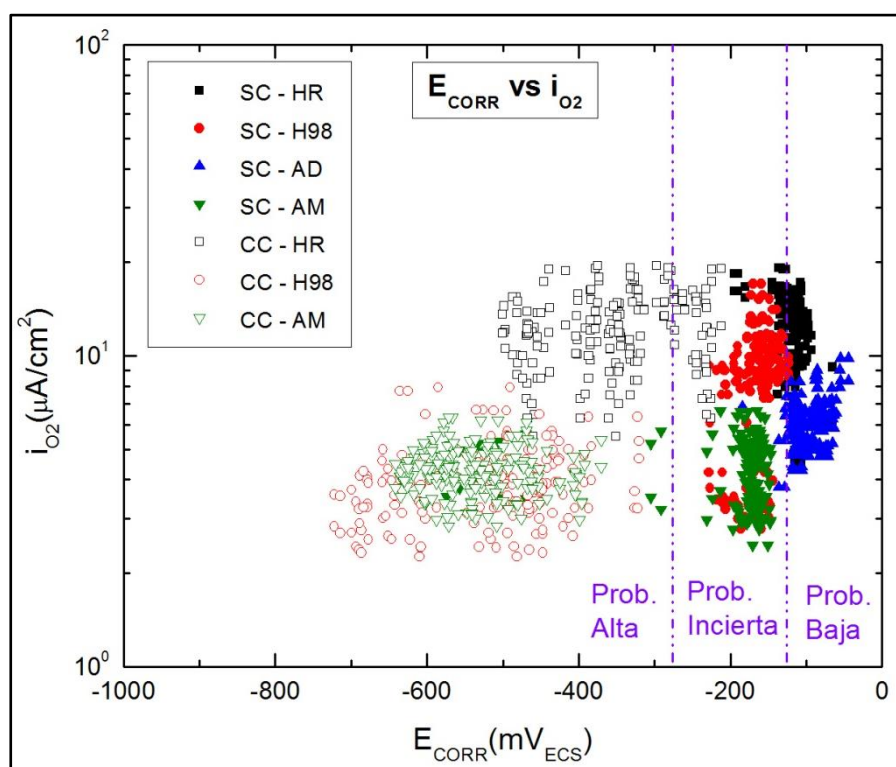


Figura 4.8 – Relación entre el E_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de i_{O_2} de las probetas donde están embebidas. Se marcan los criterios de evaluación según norma ASTM C876 [2].

Siguiendo con el criterio adoptado previamente se consideraron las mediciones realizadas en barras que evidenciaron estado activo. La Figura 4.9 muestra, nuevamente, que la dispersión entre los valores es muy grande como para lograr el ajuste preciso de alguna relación.

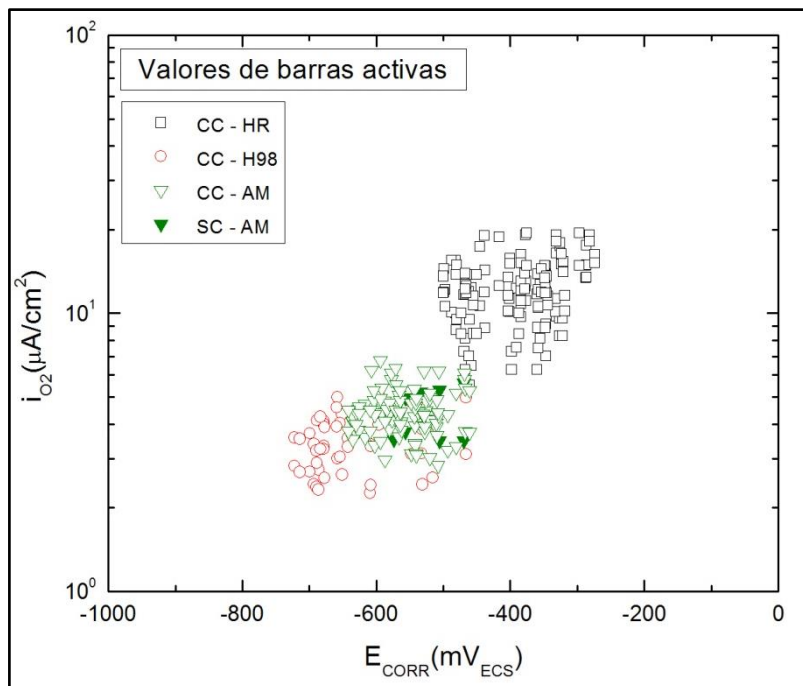


Figura 4.9 – Relación entre el E_{CORR} de barras activas y el valor de i_{O_2} de las probetas donde están embebidas.

Hipótesis 4.5

La dispersión en las relaciones (E_{CORR} vs ρ_M y E_{CORR} vs i_{O_2}), se asocia al hecho de que el valor de E_{CORR} no depende exclusivamente del parámetro con el cual se lo está relacionando. El valor de E_{CORR} se ve afectado por ρ_M , i_{O_2} y el estado de la barra.

4.2. Relación entre la velocidad de corrosión y otros parámetros de la matriz

4.2.1. Velocidad de corrosión – Resistividad

La Figura 4.10 relaciona los valores de i_{CORR} con ρ_M , que es un parámetro de la matriz cementícea. Esta figura se obtuvo comparando las mediciones de i_{CORR} , realizadas sobre todas las barras de acero al carbono, con las mediciones de ρ_M realizadas sobre las probetas en donde se embebieron dichas barras.

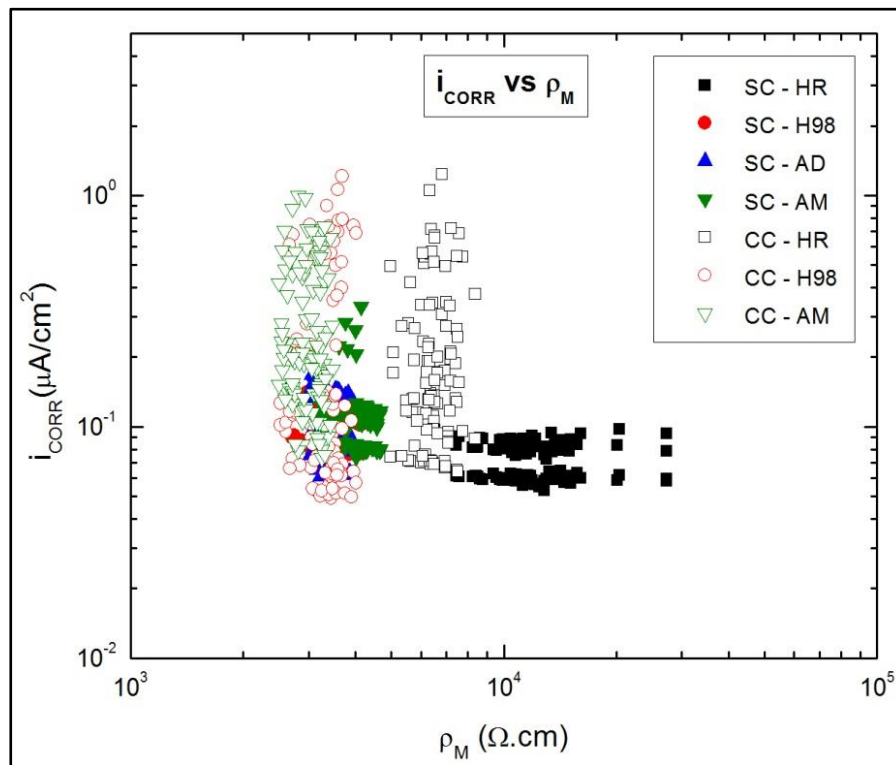


Figura 4.10 – Relación entre la i_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas.

La literatura disponible, analizada por Hornbostel et al. [8], plantea la existencia de una relación potencial entre i_{CORR} y ρ_M . Esta relación establece que, a medida que la resistividad aumenta, los valores de i_{CORR} disminuyen.

La mayoría de estas relaciones fueron obtenidas siguiendo una metodología de trabajo similar que consiste en depasivar las barras (mediante carbonatación acelerada o incorporación de cloruros) y luego someter las probetas, que contienen a las barras embebidas, a diferentes condiciones de humedad por un determinado periodo de tiempo. De esta manera, se registraban los valores de i_{CORR} que se obtenían para cada resistividad medida bajo las diferentes condiciones de humedad.

En el presente trabajo, las probetas se mantuvieron en un mismo ambiente todo el tiempo de ensayo y se observó los valores de i_{CORR} que presentaron las barras embebidas, bajo determinadas condiciones de resistividad de la matriz. Los resultados demostraron que, al menos durante el periodo de tiempo ensayado, cualquiera sea la resistividad de la matriz debido al ambiente de exposición, los rangos de valores de i_{CORR} son similares: desde 0,05 a 1 $\mu A/cm^2$ aproximadamente.

En la Figura 4.11 se pueden observar los valores de i_{CORR} y ρ_M medidos sobre barras que evidencian estado activo. Sobre la figura se marcaron dos relaciones, propuestas por diferentes autores, para barras activas debido a carbonatación [9] y a la presencia de cloruros [7].

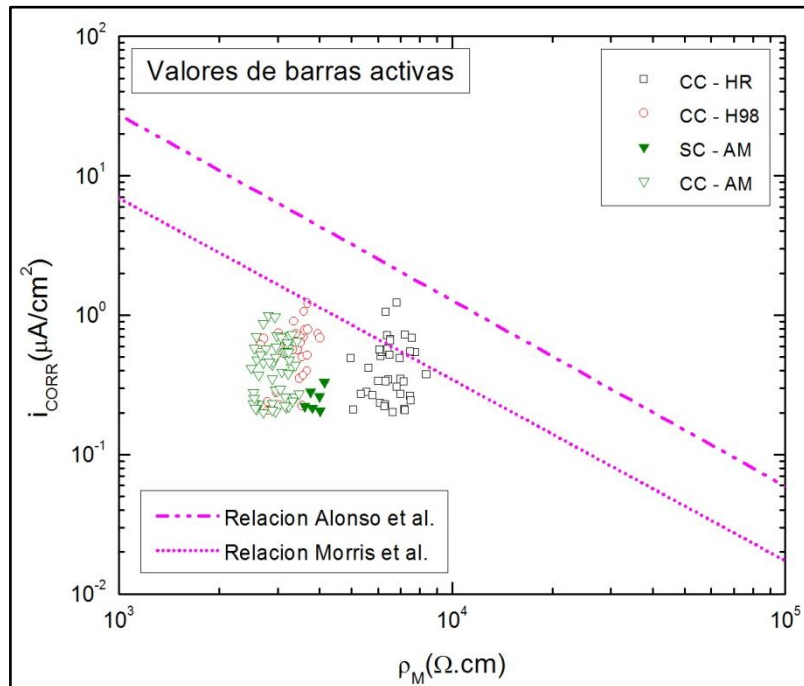


Figura 4.11 – Relación entre la i_{CORR} de barras activas y el valor de ρ_M de las probetas donde están embebidas. Se incluyen las relaciones planteadas por Alonso et al. [9] y por Morris et al. [7].

Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, se registraron valores de i_{CORR} dentro de rangos de valores similares en todas de las condiciones ambientales. Se puede notar que en probetas sometidas a condiciones de humedad estable (sumergidas o humedad 98%), se mantienen rangos de valores de ρ_M constantes. Sin embargo, los valores i_{CORR} que se obtienen de las barras embebidas en estas probetas, dependerán del grado de degradación que ellas tengan, aumentando a partir de $0,2 \mu A/cm^2$ a medida que nuevas picaduras aparecen sobre las mismas.

Las relaciones plateadas por Alonso et al [9] o Morris et al. [7], al igual que otras similares plateadas en la literatura [8], representan los valores máximos de i_{CORR} que se pueden alcanzar bajo determinadas condiciones de resistividad, siempre y cuando la barra se encuentre en un estado de deterioro avanzado. Lejos de corresponderse con este tipo de relaciones, los resultados obtenidos demostraron que una barra activa podría registrar valores de i_{CORR} que van desde $0,2 \mu A/cm^2$ (a partir del cual se considera activa) hasta un valor máximo que se puede asociar a la resistividad de la matriz cementícea en la que esta embebida.

Se observa, en la Figura 4.11, que todos los valores de i_{CORR} medidos en el presente trabajo se encuentran por debajo de los valores que propone el modelo de Alonso et al. [9], muchos de ellos por debajo de modelo de Morris et al. [7], y probablemente no han alcanzado aún las máximas velocidades de corrosión que la condición de resistividad permite. Para tiempos mayores de exposición, y por lo tanto mayor grado de deterioro, las barras utilizadas en este trabajo podrían alcanzar valores mayores de i_{CORR} bajo las diferentes condiciones ambientales, que se correspondan con alguna de las relaciones planteadas en la literatura [8].

4.2.2. Velocidad de corrosión – Corriente límite de oxígeno

En la Figura 4.12 se muestra la relación entre i_{CORR} e i_{O_2} . Esta figura se obtuvo a partir de las mediciones de i_{CORR} , realizadas sobre las barras de acero al carbono, y las mediciones de i_{O_2} realizadas sobre las probetas en donde se embebieron dichas barras. En la figura se incluyó una recta de igualdad de valores, entre i_{CORR} e i_{O_2} , para analizar si la reacción catódica del oxígeno es la que limita el proceso de corrosión. En términos electroquímicos, esto se manifiesta cuando el valor de i_{CORR} es igual al valor de i_{O_2} , ya que el valor de la densidad de corriente de corrosión estaría limitado por la corriente límite de oxígeno.

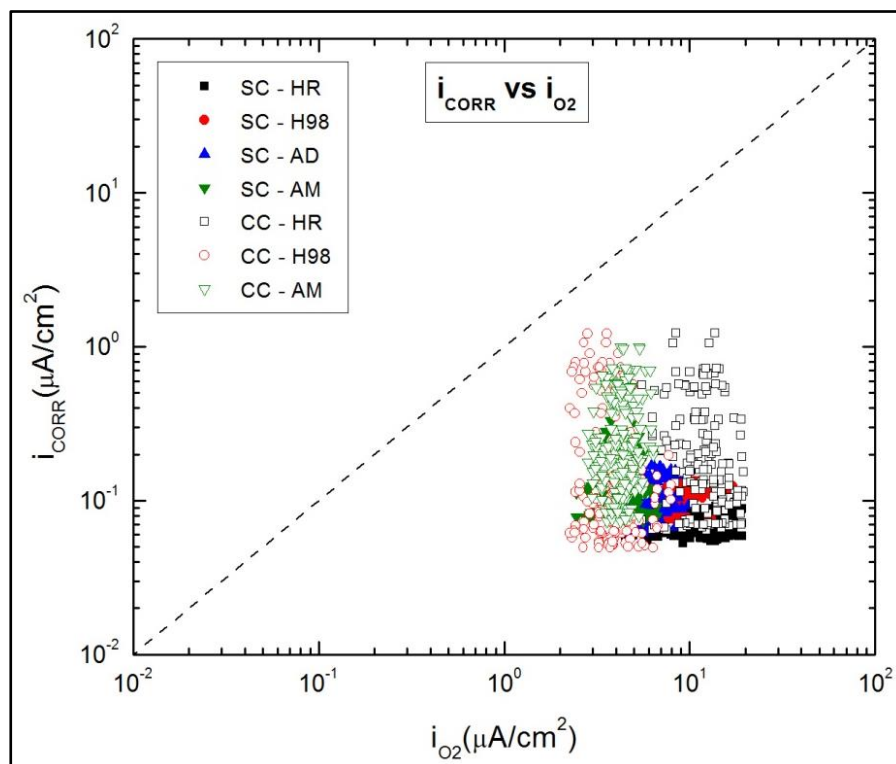


Figura 4.12 – Relación entre la i_{CORR} de las barras de acero al carbono y el valor de i_{O_2} de las probetas donde están embebidas.

En la Figura 4.12 se puede apreciar que todos los valores de i_{CORR} medidos en este trabajo, están muy por debajo del correspondiente valor de i_{O_2} . Cabe destacar que en el caso de las barras que son depasivadas por la presencia de cloruros la corrosión se da por picado y por lo tanto la superficie afectada es mucho menor que la superficie expuesta. González et al. [10], demostraron que las i_{CORR} alcanzadas en las picaduras pueden ser hasta 8 veces mayores a las calculadas sobre la superficie total de exposición. Por lo tanto, no se podría descartar que, en ciertas zonas de picado, las densidades de corriente de corrosión hayan alcanzado los valores de la corriente límite de oxígeno. Sin embargo, se puede concluir que no es la corriente límite de oxígeno la que limita la i_{CORR} , al menos para las condiciones estudiadas en este trabajo y durante los 9 meses de mediciones.

4.3. Relación entre los parámetros de la matriz

La Figura 4.13 muestra la relación entre ρ_M e i_{O_2} . La misma se obtuvo comparando todas las mediciones de ρ_M e i_{O_2} realizadas sobre las probetas sometidas a diferentes condiciones ambientales. Se puede visualizar los efectos de la humedad y de los cloruros sobre la matriz cementícea. La presencia de los cloruros en la matriz reduce la resistividad de la misma, ante igualdad de condiciones de exposición. Este efecto es más notorio en morteros expuestos a humedad ambiente, sin embargo también puede notarse en probetas sumergidas y expuestas a humedad del 98%.

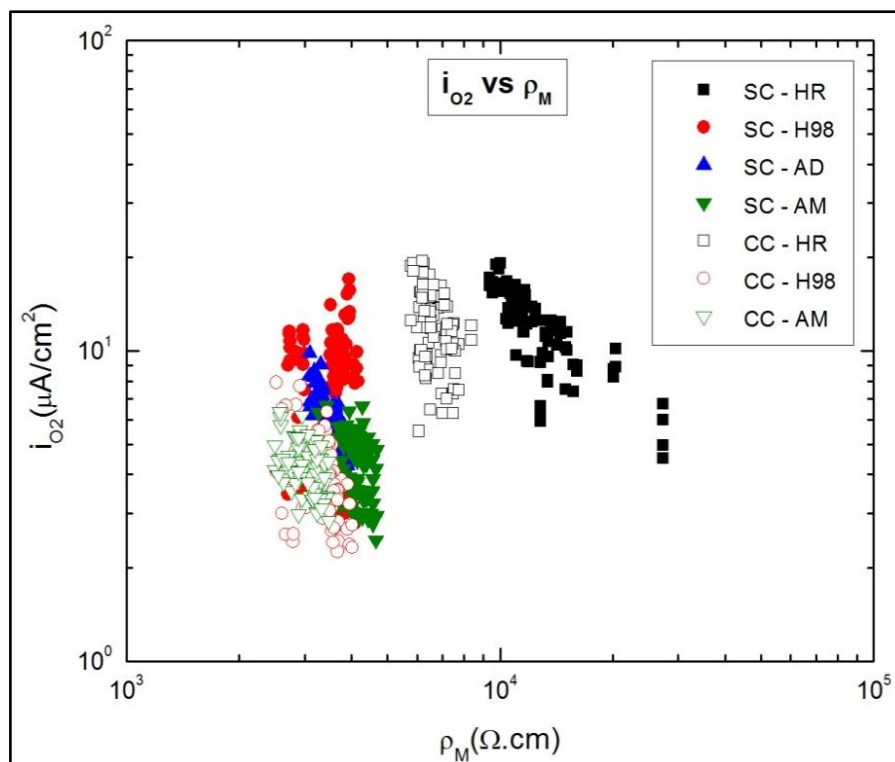


Figura 4.13 – Relación entre ρ_M y i_{O_2} que incluye todas las mediciones realizadas.

Hipótesis 4.6

Dentro de la matriz cementícea, el agua que no se ha combinado con el cemento para formar productos de hidratación (agua evaporable), conduce la electricidad a través de los iones presentes en ella actuando como un electrolito. Si al volumen de agua evaporable presente en las probetas se le agrega cloruros, aumenta su conductividad eléctrica, ya que la cantidad de iones en el mismo es mayor.

También se pudo observar que la presencia de cloruros reduce el valor de la corriente límite de oxígeno a igualdad de condiciones de exposición. Este efecto es más notorio en probetas expuestas a ambientes de mayor humedad, particularmente en ambiente de 98% de humedad, pero imperceptible en las probetas expuestas a humedad ambiente.

Hipótesis 4.7

En probetas sumergidas, los poros de matriz se encuentran saturados, de manera que el oxígeno debe difundir a través de un medio líquido (solución en los poros) desde el exterior de la probeta (también líquido) hasta la barra de acero. En presencia de cloruros, disminuye la solubilidad de oxígeno en la solución, lo cual hace más lento el flujo del oxígeno a través de la misma [11]. Esto se traduce en valores de i_{O_2} menores y se puede observar en dos hechos reflejados en la Figura 4.13:

- Probetas fabricadas sin cloruros sumergidas en agua (SC – AD) alcanzan valores de i_{O_2} mayores que en probetas sin cloruros sumergidas en una solución de cloruros (SC – AM). En el caso de SC – AM los poros de la matriz están saturados con la solución de cloruros, mientras que en SC – AD los poros contienen simplemente agua.
- Probetas fabricadas sin cloruros sumergidas en una solución de cloruros (SC – AM) mantienen rangos de valores de i_{O_2} similares a los medidos en probetas fabricadas con cloruros sumergidas en una solución de cloruros (CC – AM). En ambos casos la solución que satura los poros contiene cloruros. En el caso de SC – AM los cloruros en la solución de los poros ingresan desde el ambiente exterior mientras que en CC – AM los cloruros en parte provienen del exterior y en parte están contenidos en el mortero desde la fabricación.

Hipótesis 4.8

En probetas sometidas a humedad del 98 %, existe una capa de solución acuosa en la interface acero – mortero [12]. Esto implica que el oxígeno debe difundir a través de dos medios para alcanzar el acero: un medio gaseoso en primera instancia (porosidad), y un medio líquido (solución acuosa) en la zona de la interface. En presencia de cloruros, la película de solución acuosa de la interface (solución con cloruros) disminuye la solubilidad de oxígeno y modifica su coeficiente de difusión, disminuyendo la velocidad de llegada de oxígeno en comparación con una solución sin cloruros. Esto se ve reflejado en la Figura 4.13 por el hecho de que los valores de ρ_M alcanzados por las probetas fabricadas sin cloruros (SC – H98) son mayores que los alcanzados por las probetas fabricadas con cloruros (CC – H98).

Hipótesis 4.9

En probetas sometidas a humedad ambiente, los niveles de humedad no son lo suficientemente elevados como para formar una película de solución acuosa, sobre la interface acero – mortero, que se vea afectada por la presencia de cloruros. Esto implica que la difusión del oxígeno desde el exterior se da exclusivamente en un medio gaseoso, a través de la porosidad, llegando fácilmente a la barra. Esto se ve reflejado en la Figura 4.13, en los rangos de valores de i_{O_2} similares entre probetas fabricadas con cloruros (CC – HR) y sin cloruros (SC – HR).

Respecto a la relación entre i_{O_2} y ρ_M , se pudo observar una cierta tendencia general a la proporcionalidad directa, es decir, que a medida que aumenta la resistividad, los valores de corriente límite de oxígeno aumentan. Esto tiene sentido ya que un alto contenido de humedad está asociado a resistividades bajas y a limitaciones en el flujo de oxígeno, lo cual genera bajos valores de i_{O_2} . Por otro lado, los bajos contenidos de humedad implican resistividades más altas y facilidad en el flujo de oxígeno, elevando los valores de i_{O_2} . Este último aspecto es válido solo si el agua presente es suficiente para que se produzca la reacción catódica.

Al igual que en los análisis anteriores se filtraron las mediciones asociadas a barras que evidencian condiciones activas para intentar establecer relaciones más precisas (Figura 4.14).

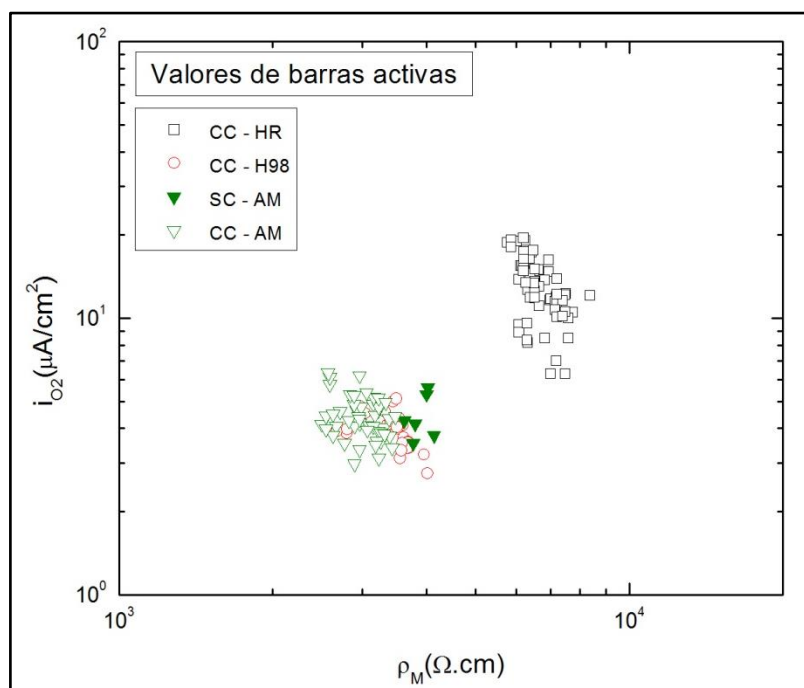


Figura 4.14 – Relación entre ρ_M y i_{O_2} que considera las mediciones en probetas cuyas barras evidencian estado activo.

Como se puede observar, hay una alta dispersión en las mediciones que impide realizar un ajuste preciso; sin embargo, se deja en evidencia la tendencia antes mencionada.

4.4. Discusión final sobre los resultados

Los resultados descritos mostraron relaciones muy complejas entre los parámetros medidos (E_{CORR} , i_{CORR} , i_{O_2} y ρ_M). Se pudo observar que no es posible establecer relaciones que permitan predecir valores de i_{CORR} basándose en la medición de parámetros característicos de la matriz cementícea, como i_{O_2} o ρ_M . Las relaciones planteadas por diferentes autores entre la resistividad de la matriz y la velocidad de corrosión representan los valores máximos de i_{CORR} que podrían alcanzarse bajo determinados valores de resistividad. Este tipo de relaciones también podrían plantearse entre la corriente límite de oxígeno y la velocidad de corrosión, a través de una recta de igualdad de valores. Sin embargo, la utilidad de este tipo de relaciones se ve limitada a la determinación de valores máximos lo cual solo permitiría hacer una especulación conservadora y errónea de la velocidad de degradación y el grado de deterioro real de una armadura.

Por otro lado, a pesar de las recomendaciones que se basan en el valor de E_{CORR} , como la norma ASTM C-876 [2] o el manual "DURAR" [6], se pudo determinar que no es posible establecer el estado de una barra o armadura mediante la simple medición de su potencial de corrosión. Sin embargo, en barras activas, es posible plantear una relación que permite predecir valores de i_{CORR} basándose en mediciones del E_{CORR} . No obstante, la naturaleza del potencial de corrosión es tan compleja y depende de tantas variables, que para lograr establecer una correlación exacta con la velocidad de corrosión es necesario conocer la humedad, el contenido de iones y las características químicas de la matriz, así como también el avance de la degradación previa sobre las barras. Visto desde el punto de vista de la aplicación, para estimar el valor de i_{CORR} se deberían conocer todas las variables que condicionan el valor de E_{CORR} .

La complejidad del potencial de corrosión queda en evidencia al analizar su relación con i_{O_2} y ρ_M , los cuales se ven limitados por las características químicas, el contenido de humedad y el contenido de iones en la matriz. En barras activas, el valor de E_{CORR} tiende a disminuir a medida que la resistividad y el flujo de oxígeno disminuyen. Esto implica que aumentos en la humedad y el contenido de iones de la matriz tienden a disminuir el valor del potencial de corrosión. Un ejemplo de esto es el efecto de los cloruros sobre la resistividad y la corriente límite de oxígeno: en ambos casos la presencia de cloruros se ve reflejada en una caída de los valores de i_{O_2} y ρ_M respecto a probetas que no contienen cloruros, y en consecuencia los valores de E_{CORR} también son más bajos para probetas que son fabricadas con cloruros respecto a las que no contiene iones cloruro en su interior.

Por último se pudo determinar que las mediciones regulares de i_{CORR} sobre las barras es lo único que permite establecer de manera fehaciente la velocidad del avance del proceso de corrosión, y por ende estimar con cierta precisión la vida útil del material. La medición complementaria de E_{CORR} , i_{O_2} y ρ_M permite caracterizar mejor al sistema, pero de ninguna manera reemplaza a la información que se puede tener conociendo i_{CORR} .

4.5. Bibliografía

- [1] C. Andrade, C. Alonso, J. Gulikers, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo, B. Elsener, Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Mater. Struct. / Matériaux Constr.* 37 (2004) 623–643.
- [2] ASTM, C876: Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete., West Conshohocken, 2009.
- [3] C. Andrade, C. Alonso, J.A. Gonzalez, J. Rodriguez, Remaining service life of corroding structures, *Proc. IABSE Symp. Durab. Struct. Lisbon.* (1989) 359–363.
- [4] J.A. González, C. Andrade, Effect of Carbonation, Chlorides and Relative Ambient Humidity on the Corrosion of Galvanized Rebars Embedded in Concrete, *Br. Corros. J.* 17 (1982) 21–28.
- [5] C. Andrade, C. Alonso, On-site measurements of corrosion rate of reinforcements, *Constr. Build. Mater.* 15 (2001) 141–145.
- [6] O. Trocónis de Rincon, A. Romero de Carruyo, C. Andrade, P. Helene, I. Diaz, Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado., CYTED - Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Rio de Janeiro, 2006.
- [7] W. Morris, A. Vico, M. Vázquez, Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4447–4453.
- [8] K. Hornbostel, C.K. Larsen, M.R. Geiker, Relationship between concrete resistivity and corrosion rate - A literature review, *Cem. Concr. Compos.* 39 (2013) 60–72.
- [9] C. Alonso, C. Andrade, J.A. González, Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 687–698.
- [10] J.A. Gonzalez, C. Andrade, C. Alonso, S. Feliu, Comparison of rates of general corrosion and maximum pitting penetration on concrete embedded steel reinforcement, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) 257–264.
- [11] D. Tromans, Oxygen solubility modeling in inorganic solutions: concentration, temperature and pressure effects, *Hydrometallurgy.* 50 (1998) 279–296.
- [12] C. Andrade, C. Alonso, A.M. García, Oxygen availability in the corrosion of reinforcements, *Adv. Cem. Res.* 3 (1990) 127–132.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados es posible concluir que:

- I. La velocidad de corrosión con que se degrada una armadura no puede establecerse de manera indirecta mediante la medición de parámetros de la matriz tales como la resistividad (ρ_M) o la corriente límite de oxígeno (i_{O_2}).
- II. El valor del potencial de corrosión no permite establecer si una barra se está degradando por corrosión.
- III. En armaduras en estado activo, se encuentra una tendencia general entre el valor del potencial de corrosión y el valor de los parámetros característicos de la matriz. Puntualmente a medida que aumentan la resistividad (ρ_M) y la corriente límite de oxígeno (i_{O_2}), el valor del potencial de corrosión también lo hace.
- IV. Los parámetros de la matriz (i_{O_2} y ρ_M) se ven afectados por el contenido de humedad y la presencia de iones cloruro. Los valores de la resistividad y la corriente límite de oxígeno disminuyen al aumentar la humedad y el contenido de iones cloruros.
- V. El valor del potencial de corrosión también se ve afectado por el contenido de humedad y de iones cloruros.

$$\begin{array}{l} \uparrow \% \text{ Humedad} \\ \uparrow \% \text{ iones cloruros} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} \downarrow \rho_M \\ \downarrow i_{O_2} \end{array} \Rightarrow \downarrow E_{CORR}$$

- VI. De todos los parámetros medidos a lo largo del presente trabajo, solo el valor de i_{CORR} brinda información directa de la velocidad de avance del deterioro de la barra, no pudiéndose remplazar por mediciones de E_{CORR} , i_{O_2} y ρ_M .

5.1. Relevancia de la información obtenida

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten establecer que:

- Eventualmente, pueden estimarse los máximos valores que i_{CORR} podría alcanzar bajo determinados valores de i_{O_2} o ρ_M , utilizando relaciones como las planteadas en la literatura. En este caso los resultados obtenidos serian conservadores.
- Existe una relación compleja entre el valor de E_{CORR} e i_{CORR} en armaduras que se encuentran activas, y que depende exclusivamente de las condiciones ambientales bajo las cuales se encuentra el acero.
- Los datos obtenidos en este trabajo pueden ser un punto de partida para la determinación futura de mejores relaciones entre los parámetros de la matriz, el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión.
- La manera más exacta de establecer el deterioro que sufre una armadura es mediante la medición regular de i_{CORR} sobre la misma.

Esta información tiene impacto sobre:

- La decisión, en la etapa de diseño, de la incorporación de un sistema de monitoreo regular de i_{CORR} en estructuras de hormigón armado.
- El manejo de valores obtenidos mediante el uso de sensores, ubicados en el interior de estructuras de hormigón armado, que registran los valores de los parámetros de la matriz.

5.2. Líneas de trabajo futuras

En relación a la información obtenida en esta tesis algunas líneas de trabajo futuras podrían incluir:

- A. Determinación de las condiciones ambientales bajo las cuales los valores máximos de i_{CORR} están limitados por la i_{O_2} . Esto permitiría establecer en qué casos es relevante medir los valores de i_{O_2} .
- B. Determinación de las relaciones $E_{CORR} - i_{CORR}$ para armaduras activas bajo condiciones ambientales de interés. Esto permitiría la utilización de estas relaciones para predicciones sencillas de i_{CORR} , a partir de E_{CORR} , para casos prácticos particulares.

- C. Desarrollo de relaciones más precisas entre el valor de los parámetros de la matriz y el potencial de corrosión. Esto tendría aplicación en el uso e interpretación de la información obtenida mediante sensores que monitorean el estado de la matriz.

- D. Luego de varios años de ensayos, se podrán recuperar las barras embebidas en las probetas para determinar su pérdida de peso, y por ende, la densidad de corriente de corrosión “real”; y determinar, si ese valor guarda alguna correlación con los parámetros medidos en el presente trabajo (E_{CORR} , i_{CORR} , i_{O_2} y ρ_M).

Anexo 1: Dosificación de los materiales

A 1.1 - Dosificación del mortero

Para realizar la dosificación del mortero se consideraron los volúmenes reales de los materiales que componen el mortero:

$$\left(V_{real} = \frac{Peso (P)}{Peso\ específico (\gamma)} \right)$$

Se planteó una relación de volumen general:

$$V_M = V_C + V_S + V_A$$

Donde V_M es el volumen del mortero, V_C es el volumen real del cemento, V_S es el volumen real de la arena y V_A es el volumen real del agua. Nótese que no se tuvo en cuenta el volumen de vacíos en la mezcla y se asumió aditividad de volúmenes. Esto implica que el volumen de mortero fabricado será mayor al calculado, evitando quedarse sin mezcla durante el llenado de los moldes. El procedimiento de cálculo plantea una relación entre el volumen de mortero que se quiere fabricar y el volumen de cemento necesario para lograr el mismo, partiendo de las relaciones en peso agua-cemento y arena-cemento. De esta manera, conocido el volumen de mortero que se quiere fabricar, se puede determinar el peso de cemento necesario, y en base a este, calcular el peso necesario de los otros materiales componentes.

En particular este trabajo planteó la dosificación del mortero con una relación agua-cemento, en peso, $a/c = 0.6$ y una relación arena-cemento, en peso, $s/c = 3$.

$$P_S = 3 * P_C$$

$$P_A = 0,6 * P_C$$

Donde P_S es el peso de la arena, P_C es el peso del cemento y P_A es el peso del agua.

Para establecer relaciones de volumen, se dividen ambos miembros por el peso específico de la arena γ_S y el peso específico del agua γ_A , respectivamente:

$$\frac{P_S}{\gamma_S} = 3 * \frac{P_C}{\gamma_S}$$

$$\frac{P_A}{\gamma_A} = 0,6 * \frac{P_C}{\gamma_A}$$

Multiplicando por $\frac{\gamma_C}{\gamma_C}$ el segundo miembro de las ecuaciones y siendo γ_C es el peso específico del cemento se tiene que:

$$V_S = 3 * \frac{P_C}{\gamma_S} * \frac{\gamma_C}{\gamma_C} = \frac{3 * \gamma_C}{\gamma_S} * V_C$$

$$V_A = 0,6 * \frac{P_C}{\gamma_A} * \frac{\gamma_C}{\gamma_C} = \frac{0,6 * \gamma_C}{\gamma_A} * V_C$$

Estas relaciones de volumen permiten plantear una ecuación general como:

$$V_M = V_C + V_S + V_A \quad \Rightarrow \quad V_M = V_C + \frac{3 * \gamma_C}{\gamma_S} * V_C + \frac{0,6 * \gamma_C}{\gamma_A} * V_C$$

Los valores de pesos específicos considerados son:

$$\gamma_C = 3,10 \left[\frac{gr}{cm^3} \right] \quad \gamma_S = 2,65 \left[\frac{gr}{cm^3} \right] \quad \gamma_A = 1,00 \left[\frac{gr}{cm^3} \right]$$

Entonces se puede calcular:

$$V_S = \frac{3 * \gamma_C}{\gamma_S} * V_C = \frac{3 * 3,10}{2,65} * V_C = 3,51 * V_C$$

$$V_A = \frac{0,6 * \gamma_C}{\gamma_A} * V_C = \frac{0,6 * 3,10}{1,00} * V_C = 1,86 * V_C$$

Finalmente la ecuación general queda:

$$V_M = V_C + \frac{3 * \gamma_C}{\gamma_S} * V_C + \frac{0,6 * \gamma_C}{\gamma_A} * V_C$$

$$V_M = V_C + 3,51 * V_C + 1,86 * V_C = 6,37 * V_C$$

$$V_C = \frac{V_M}{6,37}$$

La relación entre el volumen de cemento y el volumen de mortero permite, conociendo el volumen de mortero que se quiere fabricar, establecer el volumen de cemento necesario y por ende el peso que dicho volumen representa. La Figura A.1 detalla el procedimiento para el cálculo del contenido de los materiales.

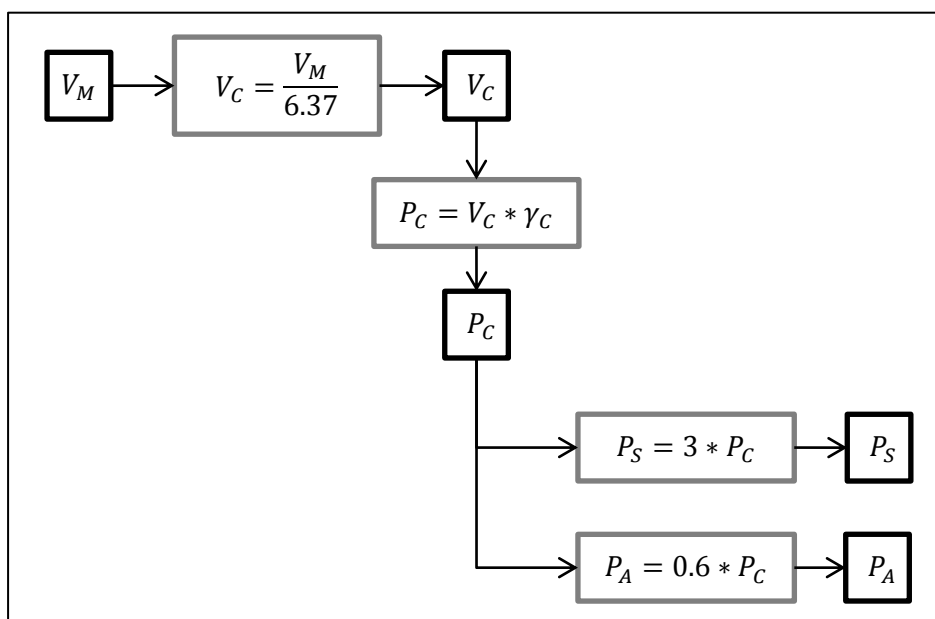


Figura A.1 – Secuencia de cálculo de proporción de materiales en el mortero.

Dependiendo de la cantidad de probetas que se quiera fabricar se establece el volumen de mortero necesario y en base a ello se calculan las proporciones de cada material. La siguiente ecuación establece el volumen de mortero necesario para la fabricación de una probeta (V_M^1):

$$V_M^1 = 7 \text{ cm} * 7 \text{ cm} * 6 \text{ cm} = 294 \text{ cm}^3 \approx 300 \text{ cm}^3$$

A 1.2 - Dosificación de la solución para la fabricación del mortero

La incorporación de cloruros a las probetas se realizó reemplazando el agua de mezcla por una solución de cloruro de sodio. La preparación de esta solución se realizó incorporando a la cantidad de agua calculada, según la dosificación antes propuesta, la cantidad de iones cloruros correspondiente al 5% del peso de cemento.

El peso de NaCl (P_{NaCl}) necesario para incorporar los iones cloruros deseados, se determinó según la siguiente expresión:

$$P_{NaCl} = (0,05 * P_C) * \delta_{NaCl}^{Cl^-}$$

Donde P_C representa el peso del cemento calculado para la preparación del mortero y $\delta_{NaCl}^{Cl^-}$ representa la proporción en peso de iones cloruros por cada mol de NaCl. Teniendo en cuenta que cada mol de NaCl, pesa 58,49 gr y que contiene de 35,45 gr de iones cloruros, $\delta_{NaCl}^{Cl^-}$ resulta:

$$\delta_{NaCl}^{Cl^-} = \frac{58,49 \text{ gr}}{35,45 \text{ gr}} = 1,65$$

Por lo tanto la cantidad de NaCl necesaria para incorporar cloruros a la mezcla queda definida como:

$$P_{NaCl} = (0,05 * P_C) * 1,65 = 0,0825 * P_C$$

Para preparar la solución se utilizó agua destilada calidad MiliQ.

A 1.3 - Dosificación de la solución para la fabricación de ambientes de exposición

La solución de NaCl se realizó con el mismo criterio utilizado en el cálculo de la solución para la fabricación de las probetas. El peso de cloruro de sodio necesario (P_{NaCl}) se calcula según la expresión:

$$P_{NaCl} = (0,033 * P_S) * \delta_{NaCl}^{Cl^-}$$

El peso de agua (P_A) necesario para preparar la solución se calcula como:

$$P_{H_2O} = P_S - P_{NaCl}$$

Donde $\delta_{NaCl}^{Cl^-}$ tiene un valor de 1,65 y representa la proporción en peso de iones cloruros por cada mol de NaCl. La proporción de NaCl está referida al peso de la solución (P_S).

La solución saturada de K_2SO_4 tiene la propiedad de controlar la humedad del ambiente. En efecto, mientras la humedad del ambiente en contacto con la solución se encuentre por debajo de 98% de humedad relativa, la solución emite humedad precipitando cristales de sal en el interior de la misma. Cuando el ambiente circundante alcanza 98% HR, la solución detiene la precipitación manteniendo estable el nivel de humedad. Para preparar esta solución se tiene en cuenta que el agua destilada se satura con 0,12 gr/ml de K_2SO_4 .

$$P_{K_2SO_4} = 0,12 * P_A$$

Donde P_A es el peso del volumen de agua que se quiere saturar.

Anexo 2: Peso de barras de acero al carbono

Se consignan el peso de las barras de acero al carbono, previo a su utilización. Estos datos servirán para futuros ensayos de pérdida de peso no previstos para este trabajo.

Probeta N°	Código de Barra	Peso Inicial (gr)	Probeta N°	Código de Barra	Peso Inicial (gr)
1	V1-SC-AD	12.73	8	V8-SC-HR	13.30
	A1-SC-AD	12.75		A8-SC-HR	13.01
2	V2-SC-AD	12.73	9	V9-CC-AM	13.17
	A2-SC-AD	12.91		A9-CC-AM	12.95
3	V3-SC-AM	12.94	10	V10-CC-AM	12.91
	A3-SC-AM	12.96		A10-CC-AM	13.43
4	V4-SC-AM	12.89	11	V11-CC-H98	13.65
	A4-SC-AM	12.86		A11-CC-H98	13.74
5	V5-SC-H98	12.75	12	V12-CC-H98	13.16
	A5-SC-H98	13.10		A12-CC-H98	13.40
6	V6-SC-H98	13.02	13	V13-CC-HR	13.75
	A6-SC-H98	12.88		A13-CC-HR	13.73
7	V7-SC-HR	13.49	14	V14-CC-HR	13.05
	A7-SC-HR	13.08		A14-CC-HR	13.07

Tabla A.1 – Denominación y peso de las barras de acero al carbono