

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

*DESARROLLO DE SENSORES DE CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS
DE HORMIGÓN ARMADO, BASADOS EN EL PRINCIPIO DE PAR
GALVÁNICO (*)*

Por: MSc Ing. Jhon Edison Torres Ramírez

Directores:

Dr. Gustavo S. Duffó
Dra. Silvia B. Farina.

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

República Argentina

2020

Título: DESARROLLO DE SENSORES DE CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO, BASADOS EN EL PRINCIPIO DE PAR GALVÁNICO.

RESUMEN

Este trabajo de investigación es el primer paso en el desarrollo de un sensor simple, versátil y económico para ser embebido en estructuras de hormigón armado para determinar la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, y está basado en el principio de par galvánico. Con este fin, en primera instancia se caracterizó el comportamiento electroquímico de cuatro metales candidatos a formar parte del sensor (acero al carbono SAE 1040, cobre, acero inoxidable AISI 304 y titanio), embebidos en mortero y expuestos a diferentes condiciones ambientales. Posteriormente se estudió la viabilidad del monitoreo de la corriente galvánica como método para establecer y detectar el nivel de corrosión de las barras de refuerzo. A tal efecto, se fabricaron probetas de mortero con los tres pares galvánicos propuestos (acero al carbono/acero inoxidable, acero al carbono/cobre y acero al carbono/titanio) embebidos en ellas, así como también probetas de mortero con barras de acero al carbono (del mismo tipo de material usado como refuerzo). El objetivo fue establecer si existe una correlación entre la corriente de los pares y la velocidad de corrosión de las barras de refuerzo en una amplia gama de condiciones ambientales.

En la caracterización electroquímica se hizo evidente que el metal que genera mayores corrientes galvánicas al ser acoplado con acero al carbono fue el Cu. Además, se encontró que el cobre y el titanio presentaron buena resistencia a la corrosión localizada, siendo excelentes candidatos para ser usados en ambientes altamente agresivos, en especial por la presencia de cloruros. Por otro lado, la medición de la corriente galvánica mostró la importancia de la relación de área ánodo/cátodo. Se encontró que cuando esta relación es de 1:7, se puede establecer una relación entre la corriente galvánica del par de acero al carbono/cobre y la corriente de corrosión del acero al carbono. Entre los tres pares galvánicos propuestos, el par acero al carbono/cobre es el más promisorio para construir un sensor del tipo propuesto.

PALABRAS CLAVE: Sensor corrosión, par galvánico, hormigón armado.

Title: Development of corrosion sensors on reinforced concrete structures, based on the principle of galvanic couple.

ABSTRACT

This research work is a first step in the development of a simple, versatile and economical sensor to be embedded in reinforced concrete structures to determine the corrosion rate of reinforcing steel. The feasibility of using galvanic couple current monitoring as a method to sense and assess the level of rebar corrosion was investigated. To this purpose, the electrochemical behavior of four candidate metals to build the sensor (SAE 1040 carbon steel, copper, AISI 304 stainless steel and titanium) embedded in mortar and exposed to different environmental conditions was characterized. Three proposed galvanic couples (carbon steel/stainless steel, carbon steel/copper and carbon steel/titanium), as well as carbon steel bars (of the same type of those used as reinforcements) were embedded in mortar specimens. The objective was to find out a correlation between the current of the galvanic couples and the real corrosion rate of the rebars in a broad range of environmental conditions.

It was found that copper and titanium showed good resistance to localized corrosion, being excellent candidates to be used in highly corrosive environments, particularly in the presence of chlorides. However, from the electrochemical characterization, it became evident that the metal generating the greatest galvanic currents when coupled with the carbon steel was copper. Furthermore, the measurement of the galvanic current showed the importance of the anodic/cathodic area ratio relationship. It was found that when the anode/cathode area ratio was 1:7, a correlation between the galvanic current of the carbon steel/copper couple and the corrosion current of the carbon steel could be established. As a conclusion, among the three galvanic couples proposed, the carbon steel/copper one seems to be the most promising one to build a sensor.

KEYWORDS: Corrosion sensor, galvanic couple, reinforced concrete.

Dedicatoria

A mi familia, especialmente a mis abuelitos, mi madrecita adorada Rosa y mí querido hermanito Andrew. Gracias por todo el apoyo y este logro es por ustedes. Los amo!!!

Agradecimientos

A mis directores, la Dra. Silvia Farina y el Dr. Gustavo Duffó, por su increíble apoyo, por la confianza que depositaron en mi para llevar a cabo este trabajo de investigación, por su colaboración, enseñanzas, excelentes consejos, dedicación, su tiempo y su completa disposición para resolver cualquier inquietud que iba surgiendo y por sobre todo por su PACIENCIA. Les estoy infinitamente agradecido y tienen mi total admiración.

A la Agencia Nacional de promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la financiación y las dos becas otorgadas para la realización y culminación de este trabajo de investigación.

A la Universidad Nacional de San Martín, el Instituto Sabato y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) por darme un espacio y permitirme alcanzar un logro más en mi desarrollo profesional con este posgrado.

Al todo el personal de la gerencia de materiales, en especial en el grupo de microscopía electrónica y de metalografía por su ayuda en la preparación y análisis de algunas muestras.

Al grupo de Corrosión por el apoyo, colaboración y por todos los momentos compartidos.

A mis compañeros y amigos de la oficina 99: Evelina, Dennis, Damián, Lalo, Ana y Juan Collet por su apoyo e ideas locas, que salieron en las distintas charlas con matecito, que ayudaron de alguna manera a culminar con éxito este trabajo.

Y Finalmente, a mis amigos, hermanos y compañeros de vida Laura, Lorena, Caro, Enzo, Sofi, Carlitos, Romero, Tefy, Noe, los materialistas y América Resiste, por su apoyo, acompañamiento incondicional, por tantos momentos, asados, partidos de futbol y en general por esos momentos que han alegraron mi estancia en Argentina.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1.1 Hormigón armado	3
1.1.1.1 Hormigón	4
1.1.1.2 Acero de refuerzo	6
1.1.2 Durabilidad del hormigón armado	8
1.1.2.1 Tipos de degradación	9
1.1.3 Corrosión en el hormigón armado	11
1.1.3.1 Variables que afectan la corrosión en hormigón	14
1.1.3.2 Pasividad/transpasividad	17
1.1.3.3 Tipos de corrosión del acero embebido en hormigón	23
1.1.4 Sensores de corrosión	31
1.1.4.1 Técnicas de monitoreo de la corrosión	32
1.1.4.2 Tipo de sensores	40
1.1.4.3 Sensor de par galvánico	48
CAPÍTULO 2	53
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	53
2.1 MATERIALES	53
2.1.1 Materiales metálicos	53
2.1.2 Mortero	54
2.1.3 Condiciones de exposición para las probetas de mortero	56
2.1.4 Configuración de las probetas de trabajo	57
2.1.5 Caracterización del comportamiento electroquímico de los metales	59
2.1.5.1 Técnicas de caracterización electroquímica	60
2.1.6 Mediciones de la corriente en los pares galvánicos (I_{Galv}) y de la i_{Corr} del acero al carbono	63
2.1.7 Validación de resultados en comparación con otros métodos de medición empleando probetas de hormigón armado	67
2.1.8 Carbonatación	71
CAPÍTULO 3	73

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS METALES USADOS	73
3.1.1 Acero al carbono SAE 1040.....	74
3.1.2 Cobre	85
3.1.3 Acero inoxidable AISI 304	93
3.1.4 Titanio	101
3.1.5 Predicción del comportamiento de los pares galvánicos.....	105
3.2 COMPORTAMIENTO DE PARES GALVÁNICOS EMBEBIDOS EN MORTERO	111
3.2.1 Evolución de los parámetros electroquímicos	111
3.2.1.1 <i>Potencial y densidad de corriente de corrosión del AC.....</i>	<i>111</i>
3.2.1.2 <i>Influencia del flujo de oxígeno</i>	<i>122</i>
3.2.1.3 <i>Resistividad eléctrica del mortero</i>	<i>127</i>
3.2.1.4 <i>Carbonatación.....</i>	<i>133</i>
3.2.1.5 <i>Determinación de las corrientes galvánicas de pares embebidos en mortero</i>	<i>136</i>
3.2.1.6 <i>Corriente galvánica durante el tiempo de curado</i>	<i>156</i>
3.2.1.7 <i>Corriente galvánica durante periodos alternados de alta y baja humedad.</i>	<i>161</i>
3.2.1.8 <i>Durabilidad de los electrodos</i>	<i>166</i>
3.3 FABRICACIÓN DE UN SENSOR BASADO EN EL PRINCIPIO DE PAR GALVÁNICO Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON OTRAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN.....	168
4. CONCLUSIONES.....	173
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	175
ANEXOS.....	185
6. Anexo A.....	185
7. Anexo B.....	192

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Vida útil de una estructura de hormigón armado según el modelo de Tuutti [27,40].	11
Figura 1-2. Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de hormigón armado [32].	12
Figura 1-3. Diagrama de equilibrio Potencial - pH, para el sistema hierro-agua a 25 °C [44]..	13
Figura 1-4. Modelos propuestos de óxidos pasivantes sobre la superficie de hierro [50].	18
Figura 1-5. Productos de corrosión formados en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Solución de poro, con y sin ion Cl^- [51].	19
Figura 1-6. Proceso de oxidación de hierro y formación de la capa pasiva del acero.	21
Figura 1-7. Curva de polarización de un metal con propiedades pasivantes.....	22
Figura 1-8. Curva de polarización con barrido en sentido catódico en un material que presenta pasividad, luego de superada la zona de transpasividad.....	23
Figura 1-9. Tipos de corrosión más comunes en el acero de refuerzo. Modificado de [59]....	23
Figura 1-10. Par galvánico.	26
Figura 1-11. Serie galvánica de diferentes metales puros y aleaciones en agua de mar [63].	27
Figura 1-12. Teoría del potencial mixto en la determinación del potencial y la corriente del par a partir de la curva de polarización del ánodo y cátodo.	29
Figura 1-13. Diagrama de Nyquist.	35
Figura 1-14. Circuito equivalente Randles.....	35
Figura 1-15. Esquema de la respuesta del potencial al ser aplicado un pulso de corriente constante.	37
Figura 1-16. Diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo para la medición de corriente galvánica por ZRA.	38
Figura 1-17. Circuito eléctrico para realizar la medida de ZRA [76].	39
Figura 1-18. Tipos de sensores y técnicas de medición para estimar el nivel de corrosión de las armaduras. Modificado de [6].....	42
Figura 1-19. Sensor de corrosión para estructuras de hormigón armado, basado en el principio de par galvánico.	51
Figura 2-1. Barras metálicas usadas en el presente trabajo: (a) acero al carbono SAE 1040 (AC), (b) cobre puro (Cu), (c) acero inoxidable AISI 304 (SS) y (d) titanio puro (Ti).	53
Figura 2-2. Procedimiento para la preparación de las probetas de mortero con las barras embebidas.	56

Figura 2-3. Probetas de mortero (a) Tipo I y (b) Tipo II.	57
Figura 2-4. Relación A:C de los electrodos: (a) 1:1 y (b) 1:7.....	58
Figura 2-5. Configuración de las probetas de (a) mortero para el par galvánico (b) Cu-AC con relación A:C de 1:15.....	59
Figura 2-6. Montaje para las pruebas electroquímicas: (a) electrodos usados en las medidas y (b) montaje en el laboratorio.	60
Figura 2-7. Medición de la resistencia eléctrica del mortero en las probetas con los pares galvánicos embebidos.	64
Figura 2-8. Celda de vidrio para la medición de la resistividad eléctrica en solución de KCl. ..	64
Figura 2-9. Ajuste lineal entre los valores de resistencia medidos por EIE en relación con la resistividad de la solución de KCl.	65
Figura 2-10. Medición experimental de pulso galvanostático durante 60 segundos.	66
Figura 2-11. Medición experimental de pulso potencioestático durante 120 segundos.	66
Figura 2-12. Configuración de los electrodos para la medición de la corriente galvánica (I_{Galv}). Ejemplo par galvánico Cu-AC.....	67
Figura 2-13. Probeta de hormigón tipo III usada para determinar i_{Corr} del acero de refuerzo a partir de tres técnicas diferentes.....	67
Figura 2-14. Sensor D-F para determinar E_{Corr} , i_{Corr} , i_{O_2} , ρ y T	68
Figura 2-15. Celda galvánica con el par Cu-AC con relación A:C de 1:7.....	69
Figura 2-16. Procedimiento de la fabricación de las probetas de mortero con los sensores embebidos. (a) elaboración de sensores, (b) colado de cemento poroso en los sensores, (c) acondicionamiento del encofrado, (d) ubicación de los sensores, (e) colado del hormigón en los moldes y (f) acondicionamiento y ubicación de las probetas con los sensores.	71
Figura 2-17. Probetas para medir carbonatación en los ambientes de humedad de laboratorio y 98% HR.	71
Figura 2-18. a) Frente de carbonatación en las probetas de mortero en ambiente de laboratorio. b) mediciones del avance de la carbonatación.	72
Figura 3-1. (a) PCA y (b) CPP del AC embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.	74
Figura 3-2. CPP medidas en el AC embebidas en mortero y expuesta a las condiciones 0%Cl ⁻ 98%HR (negra) y 5%Cl ⁻ 98%HR (roja).	77

Figura 3-3. Influencia del ion Cl^- en la variación de la (a) region de pasivación o $\Delta E_{\text{Pasivación}}$ y (b) E_{Rep}	79
Figura 3-4. Micrografía MEB de la superficie del AC decapada luego de trazar las CPP en: (a) $0\%\text{Cl}^-$ HR Lab, (b) $5\%\text{Cl}^-$ HR Lab, (c) $0\%\text{Cl}^-$ 98%HR, (d) $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR, (e) $0\%\text{Cl}^-$ H_2O y (f) $0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$	80
Figura 3-5. Micrografías MEB de la superficie del AC luego de trazar las CPP en $5\%\text{Cl}^-$ HR Lab: (a), (b), (c) a distintas magnificaciones y (d) distribución del tamaño de las picaduras.	81
Figura 3-6. Micrografías MEB de la superficie del AC luego de trazadas las CPP en $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR: (a), (b), (c), y (d) a distintas magnificaciones.	82
Figura 3-7. Micrografías MEB de la superficie del AC luego de trazadas las CPP en $0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$: (a), (b), (c) a distintas magnificaciones y (d) distribución del tamaño de las picaduras.	83
Figura 3-8. Espectro Raman de productos de corrosión formados en la superficie del AC luego de trazadas las CPP en $5\%\text{Cl}^-$ en 98%HR, en donde se observa la formación de (a) maghemita y (b) lepidocrocita + maghemita.	84
Figura 3-9. Análisis por espectroscopia Mössbauer de los productos de corrosión formados en la superficie del AC luego de trazada la CPP en $5\%\text{Cl}^-$ en 98%HR.	85
Figura 3-10. (a) PCA y (b) CPP del Cu embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.	85
Figura 3-11. CPP medidas en Cu embebido en mortero y expuesto a las condiciones $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR (rojo) y $0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$ (violeta).	87
Figura 3-12. Micrografía MEB de la superficie del Cu decapada luego de trazar las CPP en: (a) $0\%\text{Cl}^-$ HR Lab, (b) $5\%\text{Cl}^-$ HR Lab, (c) $0\%\text{Cl}^-$ 98%HR, (d) $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR, (e) $0\%\text{Cl}^-$ H_2O y (f) $0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$	89
Figura 3-13. Micrografías de la superficie del Cu luego de trazadas las CPP en: (a), (b) $0\%\text{Cl}^-$ HR Lab a distintas magnificaciones, (c) $0\%\text{Cl}^-$ 98%HR y (d) $0\%\text{Cl}^-$ H_2O	90
Figura 3-14. Micrografías de la superficie del Cu luego de trazadas las CPP en: (a), (b) $5\%\text{Cl}^-$ HR Lab a distintas magnificaciones, (c) $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR y (d) $0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$	92
Figura 3-15. Espectros Raman de los productos de corrosión formados en la superficie del Cu en los ambientes (a) $0\%\text{Cl}^-$ 98%HR y (b) $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR.	92
Figura 3-16. (a) PCA y (b) CPP del SS embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.	93

Figura 3-17 CPP medidas en el SS embebidas en mortero y expuesta a las condiciones 5%Cl ⁻ 98%HR (rojo) y 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ (violeta).	95
Figura 3-18. Potencial (E_{NiO_2}) y densidad de corriente (i_{NiO_2}) de formación de NiO ₂ en probetas de SS en los ambientes 0%Cl ⁻ HR lab (CD1), 0%Cl ⁻ 98%HR (CD3), 0%Cl ⁻ H ₂ O (CD5) y 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ (CD6).	97
Figura 3-19. Influencia del ion Cl ⁻ en la variación del potencial de repasivación (E_{Rep}).	98
Figura 3-20. Micrografía MEB de la superficie de las probetas de SS decapada luego de trazadas las CPP en: (a) 0%Cl ⁻ HR Lab, (b) 5%Cl ⁻ HR Lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ .	99
Figura 3-21. Micrografías MEB de la superficie del SS luego de trazadas las CPP en 5%Cl ⁻ HR Lab. (a) muestra tal como fue extraída del mortero, (b) muestra después del decapado y (c) distribución del tamaño de las picaduras.	100
Figura 3-22. Micrografías MEB de la superficie del SS luego de trazadas las CPP en 5%Cl ⁻ 98% HR: (a) y (b) muestra tal como fue extraída del mortero, (c) y (d) muestra después del decapado.	101
Figura 3-23. (a) PCA y (b) CPP del Ti embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.	101
Figura 3-24. CPP medidas en el Ti embebido en mortero y expuesto a las condiciones 0%Cl ⁻ HR lab (negro) y 5%Cl ⁻ HR lab (rojo).	103
Figura 3-25. Espectro Raman de productos de corrosión formados en la superficie del Ti embebido en mortero con 5%Cl ⁻ en 98% HR donde se observa la formación TiO ₂ (Anatasa).	104
Figura 3-26. Micrografía MEB de las probetas de Ti decapada luego de trazadas las CPP en: (a) 0%Cl ⁻ HR Lab, (b) 5%Cl ⁻ HR Lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ .	105
Figura 3-27. Potenciales de circuito abierto (E_{PCA}) del AC, Cu, SS y Ti en todas las condiciones (1) 0%Cl ⁻ HR Lab, (2) 5%Cl ⁻ HR Lab, (3) 0%Cl ⁻ 98%HR, (4) 5%Cl ⁻ 98%HR, (5) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (6) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ .	107
Figura 3-28. Diferencia de potencial (ΔE_{PCA}) entre el AC y cada uno de los metales propuestos como cátodos (Cu, SS y Ti) en todas las condiciones (1) 0%Cl ⁻ HR Lab, (2) 5%Cl ⁻ HR Lab, (3) 0%Cl ⁻ 98%HR, (4) 5%Cl ⁻ 98%HR, (5) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (6) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ .	108
Figura 3-29. Curva de polarización anódica del AC y curvas de polarización catódica del Cu, SS y Ti.	109

Figura 3-30. Valores promedio de la I_{Galv} obtenida mediante la intersección de la curva anódica del AC y catódica del Cu, SS y Ti en las condiciones: (1) 0%Cl ⁻ HR Lab, (2) 5%Cl ⁻ HR Lab, (3) 0%Cl ⁻ 98%HR, (4) 5%Cl ⁻ 98%HR, (5) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (6) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	110
Figura 3-31. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo de las barras de AC en probetas tipo I fabricadas al momento en que se prepararon las probetas con los pares con relación A:C de 1:1, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	113
Figura 3-32. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo en las barras de AC en probetas tipo I fabricadas al momento en que se prepararon las probetas con los pares con relación A:C de 1:7, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	115
Figura 3-33. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo en las barras de AC en probetas que contienen los pares con relación A:C de 1:15, en las condiciones: (a) 5%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ 98%HR y (c) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	116
Figura 3-34. E_{Corr} promedio del AC vs tiempo de exposición, correspondiente a las 3 series mencionadas anteriormente: (a) datos promedio de la Figura 3-31, (b) datos promedio de la Figura 3-32 y (c) datos promedio de la Figura 3-33.....	117
Figura 3-35. i_{Corr} promedio del AC vs tiempo de exposición, correspondiente a las 3 series mencionadas anteriormente: (a) datos promedio de la Figura 3-31, (b) datos promedio de la Figura 3-32 y (c) datos promedio de la Figura 3-33.....	118
Figura 3-36. Relación entre los valores medidos de i_{Corr} vs E_{Corr} en las probetas tipo I del AC en todos los ambientes.....	121
Figura 3-37. Mediciones de i_{O_2} vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:1, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	124
Figura 3-38. Mediciones de i_{O_2} vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:7, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	125
Figura 3-39. Mediciones de i_{O_2} vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:15, en las condiciones: 5%Cl ⁻ HR lab (bordó), 5%Cl ⁻ 98%HR (rojo) y 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ (violeta).....	125

Figura 3-40. Valores promedio de i_{O_2} en función del tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C (a)1:1 y (b) 1:7.....	125
Figura 3-41. Valores de i_{Corr} (medido en el AC en probetas tipo I) y valores de i_{O_2} para todas las condiciones.	127
Figura 3-42. Mediciones de p vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C 1:1, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	129
Figura 3-43. Mediciones de p vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C 1:7, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	130
Figura 3-44. Mediciones de p vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C 1:15, en las condiciones: 5%Cl ⁻ HR lab (bordó), 5%Cl ⁻ 98%HR (rojo) y 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻ (violeta). Se incluyen los límites de riesgo de corrosión según [9,10].	130
Figura 3-45. Valores promedio de p vs tiempo en probetas con los pares galvánicos con relación A:C (a)1:1 y (b) 1:7. Se incluyen los límites de riesgo de corrosión según [9,10].....	130
Figura 3-46. Evolución de la resistividad eléctrica de las probetas de mortero con los pares galvánicos con A:C de 1:1 y temperatura del laboratorio en función del tiempo.	132
Figura 3-47 . Relación entre i_{Corr} del AC y p del mortero en todas las condiciones.	133
Figura 3-48. Profundidad de carbonatación en función del tiempo, en las condiciones: 0%Cl ⁻ HR lab (azul), 5%Cl ⁻ 98%HR (bordó), 0%Cl ⁻ 98%HR (negro) y 5%Cl ⁻ HR lab (rojo).....	134
Figura 3-49. Ajuste lineal del avance de carbonatación en función del $(tiempo)^{1/2}$, en las condiciones: 0%Cl ⁻ HR lab (azul), 5%Cl ⁻ HR lab (bordó), 0%Cl ⁻ 98%HR (negro) y 5%Cl ⁻ 98%HR (rojo).....	135
Figura 3-50. I_{Galv} vs tiempo de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:1, en los ambientes: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	139
Figura 3-51. i_{Corr} promedio del AC e I_{Galv} promedio de los tres pares galvanicos con relación A:C de 1:1 vs tiempo, en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR Lab y (b) 5%Cl ⁻ 98%HR.....	141
Figura 3-52. i_{Corr} del AC vs I_{Galv} de los pares galvánicos (a) Cu-AC, (b) SS-AC y (c) Ti-AC, con relación A:C de 1:1 en todas las condiciones.....	143

Figura 3-53. I_{Galv} vs tiempo de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:7, en los ambientes: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	147
Figura 3-54. i_{Corr} promedio del AC e I_{Galv} promedio de los tres pares galvanicos con relación A:C de 1:7 vs tiempo en las condiciones: (a) 0%Cl ⁻ HR Lab y (b) 5%Cl ⁻ 98%HR.....	149
Figura 3-55. i_{Corr} del AC vs I_{Galv} en los pares galvánicos (a) Cu-AC, (b) SS-AC y (c) Ti-AC, con relación A:C de 1:7 en todas las condiciones.....	150
Figura 3-56. Corriente galvánica medida en los pares Cu-AC con relación A:C de 1:15, embebidos en mortero expuestos a (a) 5%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ 98%HR y (c) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	152
Figura 3-57. i_{Corr} (negro) del AC e I_{Galv} del par Cu-AC (verde) con relación A:C 1:15, expuestos a (a) 5%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ 98%HR y (c) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	153
Figura 3-58. Valores de i_{Corr} del AC vs los valores I_{Galv} del par Cu-AC con relación A:C de 1:15, en las tres condiciones evaluadas.	154
Figura 3-59. Mediciones de E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo en las barras de AC en probetas tipo I, durante el curado en probetas (a) sin Cl ⁻ y (b) con 5%Cl ⁻	157
Figura 3-60. Mediciones de la I_{Galv} vs tiempo en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:7, embebidos en mortero (a) sin Cl ⁻ y (b) con 5% Cl ⁻ , durante el curado.	159
Figura 3-61. Valores de i_{Corr} (negro) del AC e I_{Galv} en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:7, embebido en mortero (a) sin Cl ⁻ y (b) con 5%Cl ⁻ , durante el curado.	160
Figura 3-62. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo de las barras de AC en probetas tipo I embebidas mortero (a) sin Cl ⁻ y (b) con 5%Cl ⁻	163
Figura 3-63. I_{Galv} medida en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:7, embebidos en mortero (a) sin Cl ⁻ y (b) con 5% Cl ⁻ ,expuestos a cambios de cambios de HR.	165
Figura 3-64. Valores de i_{Corr} (negro) del AC e I_{Galv} en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:7, embebido en mortero (a) sin Cl ⁻ y (b) con 5%Cl ⁻ , expuesto a cambios de HR.	166
Figura 3-65. Reducción del diámetro de la barra de Cu embebida en mortero expuesta al medio más agresivo luego de 50 años, y determinada a partir de las CPP.	167

Figura 3-66. Resistividad (ρ) vs tiempo de las probetas tipo III, medidas con el sensor D-F y el Gecor 6.....	169
Figura 3-67. Valores de i_{corr} del AC en las probetas tipo III mediante el (a) sensor D-F, (b) dispositivo Gecor y (c) par galvanico Cu-AC con relación A:C de 1:7.	170
Figura 3-68. Valores promedio de la i_{corr} de AC mediante el sensor D-F (rojo), dispositivo GECOR (azul) y el par galvánico Cu-AC con relación A:C de 1:7 (verde).	171
Figura A-1. Determinación de las principales variables electroquímicas a partir del trazado de rectas.	187
Figura A-2. Determinación de las principales variables electroquímicas a partir del trazado de rectas.	188
Figura B-1. Valores de i_{corr} del AC (negro) y de I_{Galv} de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:1, expuestos a: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	193
Figura B-2. Valores de i_{corr} del AC (negro) y de I_{Galv} de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:7, expuestos a: (a) 0%Cl ⁻ HR lab, (b) 5%Cl ⁻ HR lab, (c) 0%Cl ⁻ 98%HR, (d) 5%Cl ⁻ 98%HR, (e) 0%Cl ⁻ H ₂ O y (f) 0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	195

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Componentes del cemento portland normal [27].	5
Tabla 1-2. Tipos de cementos portland [25].	6
Tabla 1-3. Límites máximos en la composición química el acero de refuerzo [24].	7
Tabla 1-4. Propiedades mecánicas del acero de refuerzo, modificado de la norma ASTM A706 [24].	8
Tabla 1-5. Clasificación de mecanismos de degradación y sus efectos [35].	9
Tabla 1-6. Velocidades de corrosión del acero de refuerzo [27].	14
Tabla 1-7. Riesgo de corrosión debido a la carbonatación del hormigón [4].	17
Tabla 1-8. Probabilidad de corrosión del acero de refuerzo en función del valor de potencial de corrosión medido por PCA [70].	33
Tabla 1-9. Criterios de evaluación de riesgo de corrosión de las armaduras según el potencial y las condiciones de exposición [11].	33
Tabla 1-10. Nivel de degradación del acero de refuerzo según los valores de densidad de corriente de corrosión [9].	36
Tabla 1-11. Estado del acero del acero de refuerzo en función de i_{corr} [11,68].	36
Tabla 1-12. Riesgo de corrosión en función de la resistividad del hormigón [9,10].	40
Tabla 1-13. Diferentes sistemas de monitoreo de algunos parámetros electroquímicos que influyen la corrosión del acero de refuerzo.	44
Tabla 2-1. Composición química de los materiales usados.	53
Tabla 2-2. Composición química del cemento portland normal (CPN 40ARS, Loma Negra TM).	54
Tabla 2-3. Caracterización de la granulometría de la arena [110].	54
Tabla 2-4. Variables ambientales a las que fueron expuestas las probetas de mortero.	57
Tabla 2-5. Soluciones de decapado usadas para limpiar las barras metálicas [117].	62
Tabla 2-6. Datos de la solución de KCl usada para el ajuste y obtención del factor K [80].	65
Tabla 3-1. Valores promedio de la R_s , medidas entre el ET y el ER en las probetas tipo I.	74
Tabla 3-2. Valores promedio de E_{PCA} medidos en el AC embebidas en mortero expuestas a los diferentes medios.	75
Tabla 3-3. Valores de potencial de corrosión (E_{corr}), pasivación (E_{pa}), picado (E_p), evolución de oxígeno (E_{O_2}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), calculados en las CPP del AC en los seis ambientes.	78

Tabla 3-4. Parámetros obtenidos mediante el ajuste del espectro Mössbauer.....	84
Tabla 3-5. Valores promedio de E_{PCA} medidos en Cu embebido en mortero, expuesto a los diferentes medios.	86
Tabla 3-6. Valores de potencial de corrosión (E_{Corr}), potencial crítico ($E_{Crít}$), densidad de corriente crítica ($i_{Crít}$), corriente mínima de pasivación (i_{Pa-Min}), potencial de evolución de oxígeno (E_{O_2}) y densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), calculados en las CPP del Cu en los seis ambientes.	88
Tabla 3-7. Valores promedio de E_{PCA} medidos en el SS embebidas en mortero expuestas a los diferentes medios.	94
Tabla 3-8. Valores medidos del potencial de corrosión (E_{Corr}), de pasivación (E_{Pa}), de oxidación Cr^{+3}/Cr^{+6} ($E_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$), de formación de NiO_2 (E_{NiO_2}), de picado (E_p), de evolución de oxígeno (E_{O_2}), de repasivación (E_{Rep}) y densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), de SS en los diferentes ambientes de exposición.	98
Tabla 3-9. Valores promedio de E_{PCA} medidos en el Ti embebidas en mortero expuestas a los diferentes medios.	102
Tabla 3-10. Valores de potencial de corrosión (E_{Corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), potencial de pasivación (E_{Pa}) y potencial de evolución de oxígeno (E_{O_2}), calculados en las CPP del Ti en los seis ambientes.	104
Tabla 3-11. Valores promedio de i_{Galv} y E_{Galv} obtenidos de la intersección de las CPP anódicas y catódicas para los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC.	110
Tabla 3-12. Parámetros de ajuste lineal de i_{Corr} vs E_{Corr}	122
Tabla 3-13. Constante de carbonatación del mortero con y sin cloruro expuesto a humedad del 98% y de laboratorio, obtenida usando la ecuación (46).	135
Tabla 3-14. Tiempo necesario para que la profundidad de carbonatación sea igual al espesor del recubrimiento (1 cm).	136
Tabla 3-15. Picos de i_{Corr} del AC coincidentes con la I_{Galv} de los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC con relación A:C de 1:1.	142
Tabla 3-16. Parámetros de ajuste en escala logarítmica entre la i_{Corr} y la I_{Galv} de los pares galvánicos Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, con relaciones A:C de 1:1.	144
Tabla 3-17. Picos de i_{Corr} del AC coincidentes con la I_{Galv} de los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC con relación A:C de 1:7.	149

<i>Tabla 3-18. Parámetros de ajuste en escala logarítmica entre la i_{Corr} y la I_{Galv} de los pares galvánicos Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, con relaciones A:C de 1:7.....</i>	<i>151</i>
<i>Tabla 3-19. Picos de i_{Corr} del AC coincidentes con la I_{Galv} de el pares Cu-AC con relación A:C de 1:15.....</i>	<i>153</i>
<i>Tabla 3-20. Parámetros de ajuste entre la i_{Corr} y la I_{Galv} del par galvánico Cu-AC con relaciones A:C de 1:15.....</i>	<i>154</i>
<i>Tabla 3-21. Valores de i_{Corr} predichos usando el ajuste lineal con la ecuación 47 para un valor de I_{Galv} de $10^{-7}A$ considerando los tres pares galvánicos y las tres relaciones de área A:C.....</i>	<i>155</i>
<i>Tabla 3-22. Valores de i_{Corr} predichos y error porcentual en su cálculo, para algunos valores de corrientes galvánicas, usando la ecuación 47 en los tres pares galvánicos con relación 1:7.....</i>	<i>156</i>
<i>Tabla 3-23. Velocidad de corrosión (V_{Corr}) de los metales: AC, Cu, SS y Ti en todas las condiciones evaluadas.....</i>	<i>167</i>
<i>Tabla A-1. Parámetros electroquímicos medidos para el AC en las CPP en los seis medios..</i>	<i>189</i>
<i>Tabla A-2. Parámetros electroquímicos medidos para el Cu en las CPP en los seis medios. .</i>	<i>189</i>
<i>Tabla A-3. Parámetros electroquímicos medidos para el SS en las CPP en los seis medios...</i>	<i>190</i>
<i>Tabla A-4. Parámetros electroquímicos medidos para el Ti en las CPP en los seis medios. ..</i>	<i>191</i>

PRESENTACIONES A CONGRESOS Y PUBLICACIONES

➤ CONGRESOS

Nombre: LatinCorr 2018

Fecha: 10/2018.

Lugar: Buenos Aires, Argentina.

Tipo de Participación: Presentación del trabajo titulado: “Development of a corrosion sensor for reinforced concrete structures based on galvanic couples”.

Nombre: XVIII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (CONAMET/SAM).

Fecha: 10/2018.

Lugar: San Carlos de Bariloche, Argentina

Tipo de Participación: Presentación del trabajo titulado: “Viabilidad del uso del principio de par galvánico en el desarrollo de sensores de corrosión para estructuras de hormigón armado”.

Nombre: XLIV Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear – 2017 (AATN).

Fecha: 10/2017.

Lugar: Buenos Aires, Argentina.

Tipo de Participación: Presentación del trabajo titulado: “Sensores de corrosión de estructuras de hormigón armado, basados en el principio de pares galvánicos”.

Nombre: XVII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales (CONAMET/SAM).

Fecha: 10/2017.

Lugar: Copiapó, Chile.

Tipo de Participación: Presentación del trabajo titulado: “Desarrollo de sensores de corrosión de estructuras de hormigón armado basados en la formación de pares galvánicos”.

Nombre: 6º encuentro de jóvenes investigadores en ciencia y tecnología de materiales (JIM).

Fecha: 10/2017.

Lugar: Parque Tecnológico Miguelete - INTI, San Martín, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Tipo de Participación: Presentación del trabajo titulado: “Caracterización electroquímica de metales embebidos en Mortero para la fabricación de sensores de corrosión, basados en el principio de pares galvánicos”.

➤ PUBLICACIÓN EN REVISTA DE ALTO IMPACTO:

Jhon E. Torres-Ramírez, Gustavo S. Duffó, Silvia B. Farina. “Feasibility of the Use of Galvanic Couples to Develop Corrosion Sensors for Reinforced Concrete Structures”. CORROSION. 2019; 75(8):990-998. Link: <https://doi.org/10.5006/2992>

INTRODUCCIÓN

El hormigón armado u hormigón reforzado es el material por excelencia más usado en la industria de la construcción, pues es un material de bajo costo, con buenas prestaciones mecánicas y gran durabilidad si se fabrica adecuadamente. Este material es usado para construir todo tipo de estructuras civiles, como puentes, túneles, edificios, sistemas de alcantarillado, presas, entre otro sin fin de aplicaciones que buscan mejorar la calidad de vida y aumentar el nivel productivo y económico de una región. El hormigón se considera un material bastante duradero con elevada resistencia a diferentes ataques químicos y físicos, ya que existen algunas estructuras o edificaciones que siguen en pie, que datan de los 70 a 120 años d.C., como el coliseo romano, la cúpula del Panteón de Agripa o la Basílica de Majencio. Sin embargo, con la inclusión del acero como material de refuerzo para mejorar la resistencia a la tracción en las estructuras de hormigón armado, hace que el mecanismo de degradación por corrosión de las armaduras (material de refuerzo) sea un factor determinante en la durabilidad de las estructuras. Se calcula que entre un 70 a un 90% de las causas de degradación prematura de estructuras de hormigón reforzado, es debido a la corrosión de las armaduras o material de refuerzo [1].

Según un reporte de la National Association of Corrosion Engineers (NACE) del 2016 [2], los costos asociados al fenómeno de corrosión a nivel mundial fueron de 2,5 trillones de dólares aproximadamente, lo que equivale al 3,4 % del producto interno bruto global del 2013. Países con mayor desarrollo tecnológico y de infraestructura requieren mayor inversión para solventar todos los problemas generados por corrosión; por ejemplo, Estados Unidos invierte alrededor de 451 billones de dólares, Rusia 85 billones, China 395 billones y la Unión Europea 702 billones de dólares anualmente. Adicionalmente, para 1998, Estados Unidos contaba con una infraestructura de 583.000 puentes, de los cuales 253.000 eran de hormigón armado y 108.000 de hormigón pretensados. Se estima que el 15% de los puentes presentan degradación por corrosión del acero de refuerzo, lo que conlleva a que Estados Unidos invierta alrededor de 3,8 y 2,5 mil millones de dólares para reemplazar los puentes estructuralmente deficientes y realizar tareas de mantenimiento, respectivamente [3].

No obstante, si un sistema de control de la corrosión es correctamente implementado, los costos de inversión para mantener la integridad de las estructuras se pueden reducir entre un 13 a un 35%, lo que equivale a 375 y 875 billones de dólares por año. El desafío de disminuir los costos asociados a los daños por corrosión involucra dos situaciones: mantener y controlar la corrosión en estructuras existentes, y el diseño y construcción de nuevas estructuras con tecnología y procedimientos adecuados para asegurar la buena resistencia y durabilidad de la estructura. Existe un sinnúmero de investigaciones orientadas a mejorar la resistencia y durabilidad de nuevas estructuras de hormigón reforzado. También hay un gran número de trabajos enfocados al estudio y control de corrosión de estructuras existentes, ya que entre los años 60s y 80s hubo un incremento considerable en la cantidad de construcciones de hormigón armado. Estas estructuras se diseñaron y fabricaron teniendo en consideración una vida útil de alrededor de 50 años, por lo que se espera que los costos asociados a mantener estas construcciones presente un aumento considerable en la actualidad, ya que el deterioro de la infraestructura presentará un máximo en los próximos años. Un ejemplo de falla en este tipo de estructuras es el puente de Morandi fabricado entre 1963 y 1967 en Génova - Italia, el cual colapsó en el 2018, casi 50 años después de su construcción, causando la muerte de 48 personas.

En las últimas décadas, se ha invertido gran cantidad de tiempo y dinero en el desarrollo de técnicas de control y seguimiento del estado de degradación de las barras de refuerzo. Un mecanismo que surge como alternativa de monitoreo de la corrosión de las armaduras es el desarrollo de sensores de corrosión embebidos en la estructura o dispuestos de manera superficial [4–8]. Dichos dispositivos se basan, principalmente, en la medición de algunos parámetros como el potencial a circuito abierto o potencial de corrosión, resistividad eléctrica del hormigón, flujo de oxígeno, profundidad de carbonatación, concentración del ion cloruro, densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), entre otros [9–11]. El uso de estos dispositivos sirve, como método preventivo, para establecer zonas de mayor deterioro y por lo tanto mayor riesgo en todo tipo de estructuras, para así llevar a cabo las tareas de mantenimiento y protección apropiadas para prolongar el tiempo de servicio de la edificación.

De la gran variedad de sensores de corrosión, los sensores embebidos presentan una ventaja en comparación con los dispositivos de medición superficial, ya que presentan una disminución del efecto de caída óhmica, la cual puede llegar a ser considerable debido a la influencia de la resistividad del hormigón en las mediciones de los parámetros. Este

comportamiento fue demostrado por Karthick *et al.* [12], quienes estudiaron el comportamiento de dos sensores, uno embebido en mortero y otro un sistema de medición superficial en la determinación de la densidad de corriente de corrosión de las barras de acero embebidas en mortero. Observaron mayor estabilidad en los resultados obtenidos mediante el sensor embebido en comparación al sistema superficial, pues se elimina el efecto de la caída óhmica y la heterogeneidad del mortero entre el electrodo y la superficie.

En base a lo anterior, el presente trabajo busca establecer la viabilidad del uso del principio de “par galvánico” para el desarrollo de sensores de corrosión. Existen pocos estudios relacionados con el desarrollo de sensores de corrosión fundamentados en este principio, específicamente para estructuras de hormigón reforzado [13–21].

La presente tesis se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presenta la fundamentación teórica necesaria para el desarrollo del trabajo, en donde se muestra una breve descripción de los materiales involucrados en la fabricación del hormigón armado, degradación de dichos materiales, tipos de corrosión y variables involucradas; así como también técnicas y los dispositivos de monitoreo más usados actualmente. En el segundo capítulo se describe la metodología experimental utilizada. En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos con su correspondiente análisis. Finalmente, en el cuarto capítulo, se exponen las conclusiones finales del trabajo.

1.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1.1 Hormigón armado

Por definición, el hormigón armado es un material compuesto y heterogéneo formado principalmente por cemento, agua, agregados (arenas, piedras, etc.) y aceros de refuerzo, lo que genera un material con una combinación de buena resistencia a la compresión debido al hormigón (mezcla de cemento, agua y agregados), y alta resistencia a la tracción debido al acero. Esta combinación es necesaria, ya que el hormigón por sí solo no tiene buenas prestaciones en aplicaciones donde hay esfuerzos de tracción considerables. También es un material de bajo costo, ya que sus componentes son abundantes y de fácil obtención, con una gran versatilidad pues se puede fabricar *in situ* o contar con piezas prefabricadas. Existen diferentes tipos de hormigones armados, los cuales van a depender de las solicitudes mecánicas que deberá soportar y la aplicabilidad de la estructura. Existen hormigones reforzados en donde el componente metálico puede estar en forma barras o varillas,

tendones, mallas o fibras metálicas. En algunos casos las barras o tendones pueden estar tensados (ya sean pretesados o postesados, es decir, traccionados previo o posterior al hormigonado, respectivamente) lo que genera esfuerzos de compresión internos en el hormigón reforzado aumentando las propiedades a la tracción.

1.1.1.1 Hormigón

El hormigón está constituido generalmente por tres fases: material cementíceo [22], agua [23] y agregados (áridos granulados como arena natural o procesada, grava triturada, roca, arcillas, escoria de alto horno, cenizas, hormigones reciclados, entre otros.) [24]. Es un material que posee grandes ventajas, pues si es tratado adecuadamente, puede tener buenas propiedades y gran durabilidad. Además, es un material versátil: la combinación de los diferentes tamaños de las materias primas permite generar un material de consistencia plástica que puede fluir y adaptarse a cualquier molde prefabricado (encofrado) y de bajo costo ya que tanto su fabricación como sus componentes son económicos [25]. Las propiedades mecánicas y de durabilidad finales del hormigón van a depender, entre otras cosas, de la distribución, calidad y cantidad de agregados [26,27]. Generalmente el hormigón puede contener entre 7 – 15% en volumen de cemento, 14 – 21% de agua, 24 – 30% de agregado fino, 31 – 51% de agregado grueso y un 8 % de aire, aproximadamente [28].

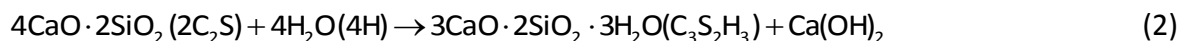
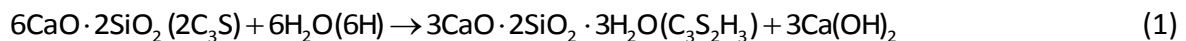
El cemento más usado para la preparación del hormigón o mortero (mezcla de arena, agua y cemento, pero sin agregados gruesos) es el cemento portland, el cual es un aglomerante hidráulico, obtenido a partir del calentamiento de una mezcla de caliza y arcillas u otros materiales con composición parecida, a una temperatura que provoca una fusión incipiente del material cálcico y arcilloso, formando un subproducto denominado *clinker*; el cual, al ser mezclado con agua genera una pasta que puede endurecer o fraguar con el tiempo. Este endurecimiento se debe a la formación de silicatos, aluminatos y sulfoaluminatos de calcio hidratados o compuestos de dos o más de estos tipos. El cemento portland está constituido, esencialmente, por silicatos de calcio reactivos (Ver Tabla 1-1; en donde se usa la siguientes nomenclatura: $\text{CaO}=\text{C}$; $\text{SiO}_2=\text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$; $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$; $\text{SO}_3=\overline{\text{S}}$), los cuales son los responsables de la adhesión de las partículas en presencia de un medio acuoso [25,29].

Tabla 1-1. Componentes del cemento portland normal [27].

Componente	Nomenclatura	Nombre	Contenido
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3SiO_5)	C_3S	Silicato tricálcico (Alita)	46-60 %
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	Silicato dicálcico (Belita)	5-30 %
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Aluminato tricálcico	6-15 %
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Aluminoferrito tetracálcico (Celita)	6-8 %
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}$	Yeso	3-5 %

Cuando entran en contacto el cemento y el agua, se forma una pasta hidratada en la cual se producen silicatos de calcio hidratados y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hidróxidos de calcio o Portlandita) durante la solidificación. La Portlandita, si bien es un componente que ocupa entre un 20 – 25% de volumen del sólido, no contribuye a la resistencia del hormigón. Sin embargo, al igual que el NaOH y el KOH, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ genera un pH alcalino (alrededor de 13,5) en la solución acuosa remanente en los poros del hormigón (solución de poro), siendo esta una variable fundamental en la pasivación del acero de refuerzo, como se analizará más adelante.

Las reacciones químicas de formación de hidróxidos son exotérmicas y están determinadas por las siguientes ecuaciones [27]:



El cemento puede clasificarse según algunas características particulares, como la velocidad de endurecimiento, capacidad para disipar calor durante la hidratación y la resistencia del cemento endurecido al ataque de sulfatos; los cuales dependen de las cantidades y el tipo de los componentes principales o de mayor proporción. Los tipos de cemento son [22]:

- ✓ *Tipo I:* Es el cemento portland normal de uso general.
- ✓ *Tipo II:* Es un cemento usado en ambientes donde existe una resistencia a un ataque moderado por sulfatos o un moderado calor de hidratación o endurecimiento, empleado, por ejemplo, en estructuras de desagüe o en contacto con aguas residuales.
- ✓ *Tipo III:* Es un cemento de resistencia prematura, es decir, que desarrolla grandes resistencias en periodos cortos de tiempo.
- ✓ *Tipo IV:* Es un cemento de bajo calor de hidratación. Es elaborado con bajas cantidades de $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ y $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

- ✓ *Tipo V:* Es un cemento sulfatorresistente, usado en ambientes donde el ataque por sulfatos es severo [28].

En la Tabla 1-2 se presentan porcentajes aproximados de los diferentes componentes de los cinco tipos de cementos. Estos valores pueden variar dependiendo del fabricante y las materias primas usadas.

Tabla 1-2. Tipos de cementos portland [25].

Componente	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV	Tipo V
	% de composición de cada fase				
3CaSiO_2	52,8	58	63,3	53,6	42
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	20,7	16,7	12,7	17,2	28,8
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	11,5	7,2	2,8	14,2	14,2
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,8	11,9	14,9	8,8	8,8

Aparte del cemento portland, existen otros tipos de cementos, en donde su composición y propiedades físicas difieren considerablemente del cemento portland. Por ejemplo, los cementos aluminosos, cuyo componente principal es el aluminato monocálcico, poseen un rápido endurecimiento a tiempos de fraguados similares al portland y presentan buena resistencia al ataque por sulfatos; el cemento de escoria, el cual contiene escoria de alto horno; y los cementos puzolánicos, constituidos por puzolanas (material volcánico o fabricado a partir de la calcinación de arcillas o pizarras). Incluso existen cementos donde la cantidad de silicatos y aluminatos de calcio son despreciables.

1.1.1.2 Acero de refuerzo

El acero al carbono (AC) es el principal material metálico que se usa como material de refuerzo en estructuras de hormigón armado, pues su composición química le permite, mediante distintos procesos termo/mecánicos (tratamientos térmicos, conformado en frío o en caliente), obtener una gran variedad de propiedades, siendo de gran interés la resistencia a la tracción, resistencia a la fluencia y soldabilidad. El acero deberá tener cierta distribución o arreglo (armadura) dentro del hormigón que le permita soportar todas las solicitudes mecánicas de tracción; absorbiendo, transmitiendo y soportando cualquier esfuerzo provocado por diferentes cargas, lo que el hormigón por sí solo no soportaría, manteniendo así la integridad de la estructura.

El metal de refuerzo puede presentarse de diferentes formas y tamaños. Se puede encontrar en forma de mallas electrosoldadas, barras o varillas lisas o corrugadas; con

diferentes diámetros. Las barras corrugadas tienen en su superficie protuberancias o resaltes con un patrón y diseño previamente establecido, en las que pueden variar las distancias entre las salientes, ángulos de inclinación, altura, etc.; mejorando así la adherencia del acero al hormigón. En las barras lisas, por el contrario, su superficie no posee ningún tipo de acabado o imperfección, siendo este tipo de barras inadecuado para soportar grandes cargas, y generalmente se usan para formar ganchos, anclajes, espirales, entre otros.

Para obtener las propiedades mecánicas necesarias para soportar grandes cargas, existen ciertas limitaciones en cuanto a su composición química. En la Tabla 1-3 se presenta el porcentaje máximo de los elementos de mayor interés en la composición del acero, los cuales pueden variar un poco siempre y cuando el carbono equivalente ($\%C_{eq}$) sea como máximo 0,55% de acuerdo con la ecuación (3) [24]:

$$\%C_{eq} = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cu}{40} + \frac{\%Ni}{20} + \frac{\%Cr}{10} - \frac{\%Mo}{50} - \frac{\%V}{10} \quad (3)$$

Tabla 1-3. Límites máximos en la composición química el acero de refuerzo [24].

Límites de composición	
Elemento	Porcentaje máximo (%)
Carbono (C)	0,33
Manganeso (Mn)	1,56
Fósforo (P)	0,043
Azufre (S)	0,053
Silicio (Si)	0,55

Además de asegurar la composición química del acero, se debe realizar un óptimo proceso de conformado, en donde el proceso de colada continua y un adecuado trabajado en frío y en caliente, generará las propiedades mecánicas requeridas (ver Tabla 1-4). Adicionalmente, en el caso de las barras corrugadas hay algunas especificaciones de diseño a ser consideradas en cuanto a las salientes o patrones (diseño, ángulo y tamaño de resaltes, espaciado entre los patrones del corrugado, diámetros, etc.). En la normas ASTM A706 [24], NTC 2289 [30] y ACI 318S-08 [31] se describen todas las especificaciones técnicas necesarias para el acero de refuerzo.

Tabla 1-4. Propiedades mecánicas del acero de refuerzo, modificado de la norma ASTM A706 [24].

PROPIEDADES MECÁNICAS	VALOR
	PSI (MPa)
Resistencia a la tracción ¹	80.000 (550)
Resistencia a la fluencia mínima ²	60.000 (420)
Resistencia a la fluencia máxima ²	78.000 (540)

¹ Máximo esfuerzo de tracción que soporta el acero² Valor de esfuerzo en donde empieza la deformación plástica del acero

1.1.2 Durabilidad del hormigón armado

La durabilidad del hormigón reforzado se puede definir como la capacidad que tiene el material de mantener sus propiedades y cumplir con la función para la cual fue diseñado con un índice de seguridad aceptable durante su vida útil. Un buen material se caracteriza por tener una buena resistencia a las acciones perjudiciales del entorno y por la capacidad de proteger el acero de refuerzo de la corrosión [32–34].

Para que una estructura sea duradera, es decir, que mantenga todas sus características físicas y estructurales estables durante al menos 50 años (tiempo mínimo de servicio de cualquier tipo de construcción civil), se deben considerar todas las variables que tengan un impacto en la degradación de la estructura, para así optar por la mejor forma de mantener su calidad. Algunos ejemplos de las variables a considerar son: calidad del hormigón, parámetros técnicos de diseño de la estructura, agresividad del ambiente (la norma EHE-08 [34] presenta una clasificación de las diferentes clases o entornos posibles que degradan tanto al hormigón como a las armaduras) y la corrosión de las armaduras. Para minimizar el impacto de estas variables en la durabilidad, se debe seleccionar y usar materias primas de calidad (cemento, agregados y agua), ejecutar un procedimiento óptimo de fabricación (mezclado y curado adecuado) y una correcta dosificación (relación agua:cemento y contenido de agregados). También se debe considerar si son necesarios algunos requerimientos especiales (inclusión de aditivos, espesor de recubrimiento adecuado, aplicación de revestimientos o recubrimientos especiales) y un sistema de prevención/protección y control/monitoreo de las armaduras (recubrimiento en las armaduras o el uso de materiales más resistentes a la corrosión como los aceros inoxidables, adición de inhibidores de corrosión o protección catódica); todo esto dependerá de las condiciones particulares de cada obra.

Los procesos de degradación en las estructuras son inevitables, pero su impacto puede ser minimizado si se adoptan mecanismos de protección adecuados. Los procesos que afectan la

calidad del hormigón o generan algún cambio de sus componentes pueden ser de tipo mecánico, físico, biológico o químico. En la Tabla 1-5 se presenta una descripción de los mecanismos de degradación del hormigón armado.

Tabla 1-5. Clasificación de mecanismos de degradación y sus efectos [35].

Mecanismo	Agentes agresivos	Efecto sobre el hormigón armado
Mecánico	Acciones sobre la estructura. Ejemplo: impacto, sobrecarga, rozamientos, corrientes de agua y aire.	Grietas, erosión, trituración o cavitación
Físico	Altos gradientes de temperatura, cambios de humedad, corrientes eléctricas o radiación.	Grietas, fallas en la unión cemento/árido. Grietas y cambios químicos, corrosión en las armaduras.
Químico	Acción del aire, otros gases, aguas agresivas, productos químicos, agentes agresivos (ácidos, sulfatos, bases) y minerales en suelos.	Pérdida del enlace pasta/árido, reacciones de sulfatos, aguas carbónicas, cloruros, ácidos y sales ácidas. Corrosión de las armaduras.
Biológico	Acción bacteriana (plantas industriales alimenticias, alcantarillado, etc.) e influencia de la vegetación (hongos, algas).	Fisuras, formación de sulfatos.

1.1.2.1 Tipos de degradación

Durante la fabricación del hormigón armado existen procesos físicos y químicos que le confieren las propiedades características finales al material. Sin embargo, otros tipos de procesos pueden ser perjudiciales, pues acortan la vida útil de la estructura. Existen diferentes causas que generan la degradación, siendo las más comunes aquellas generadas durante el congelado/deshelado del hormigón, reacción con agentes químicos, reacción álcali-agregado y la corrosión de las armaduras [36].

✓ Ciclo hielo/deshielo: de acuerdo a la ubicación geográfica en donde se sitúa la estructura de hormigón armado, va a ser susceptible a este tipo de degradación. Las bajas temperaturas hacen que el agua en el interior de los poros se congele, produciendo un aumento de volumen de aproximadamente 10 %, generando tensiones de tracción en el interior del hormigón (presión hidráulica). Si no hay espacio disponible para compensar esta expansión, la presión generada en el interior de los poros puede ser lo suficientemente alta como para favorecer la aparición de fisuras o grietas en el hormigón. La magnitud de las tensiones generadas va a depender principalmente de la permeabilidad del hormigón. Por otra parte, el uso de sales como método de descongelamiento del agua, genera un mecanismo de degradación adicional, ya que se pueden generar diferentes gradientes de concentración y a su vez gradientes de temperatura de congelamiento en la solución de poro, favoreciendo el

congelamiento por capas de estas soluciones produciéndose diferentes esfuerzos entre las zonas congeladas y las zonas sin congelar.

✓ Exposición a agentes químicos agresivos: el proceso de degradación va a depender del tipo de reactivo químico y las reacciones que desencadenen. Existen muchos tipos de agentes químicos que pueden afectar, en mayor o menor medida, la durabilidad del hormigón, dependiendo del entorno que rodea a la estructura. La severidad del ataque y el nivel de agresividad van a estar limitados, principalmente, por su difusividad y pH (ataque severo con $\text{pH} < 5,5$ y muy severo con $\text{pH} < 4,5$). La reacción de algunos componentes del hormigón (Portlandita o sulfatoaluminatos, C-S-H) con agentes ácidos, produce la disolución de estos componentes; en función de la permeabilidad, concentración y tipo de ácido. En el manual ACI 515.1R-79 [37] se presentan diferentes agentes químicos que pueden entrar en contacto con el hormigón y la influencia que tienen estos en su integridad y durabilidad. Entre los agentes químicos más frecuentes están los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico y acético y/o soluciones de CO_2 , los cuales pueden generar diferentes grados de desintegración de componentes del hormigón y pueden corroer las armaduras. Los ataques por sulfatos (principalmente Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 y CaSO_4) generan reacciones químicas expansivas (produciendo yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o Etringita, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), ocasionando pérdida de adherencia entre los componentes del hormigón y agrietamientos producidos por esfuerzos de tracción internos [27].

✓ Reacción álcali-agregado: algunos agregados del hormigón, considerados inertes (por ejemplo, ópalo, cuarzo, cristobalita, sílice volcánica, piedra pómez, obsidianas, entre otras), en algunas circunstancias, pueden reaccionar químicamente con los iones Ca^{+2} , Na^+ , K^+ y OH^- de la solución de poro, lo que genera productos de mayor volumen (fuerzas de expansión), afectando principalmente las propiedades de tracción, módulo elástico y flexión del hormigón armado. Existen dos tipos de reacciones: reacción álcali-sílice y álcali-carbonato. La reacción álcali-sílice es una reacción que se da entre el ion hidróxido asociado con Na_2O y K_2O del cemento y algunos componentes minerales presentes en la mezcla (ópalo, calcedonia, cuarzo tensionado), lo que genera productos expansivos que favorecen la fractura del hormigón [27]. La reacción álcali-carbonato se da en hormigones con alto contenido de carbonatos en sus agregados. Se lleva a cabo cuando el carbonato cálcico y magnésico (dolomita o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) reacciona con los álcalis produciendo brucita (hidróxido de magnesio o $\text{Mg}(\text{OH})_2$), calcita (CaCO_3) y la regeneración de hidróxido alcalino, siendo el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el CaCO_3 los productos que causan la expansión [38,39].

✓ **Corrosión de las armaduras:** Se da por la transformación del hierro del acero al carbono a óxidos o hidróxidos de hierro en presencia de humedad y oxígeno. Se origina cuando la capa protectora del acero es destruida por la presencia de ion cloruro o por el descenso del pH generado por el ingreso de dióxido de carbono a la estructura. La oxidación del hierro genera productos de corrosión de mayor volumen respecto del metal que le dio origen, produciendo esfuerzos de tracción que conducen al agrietamiento del material. Según el modelo de Tuutti [27,40] la corrosión del acero se puede describir en dos etapas (ver Figura 1-1). La primera etapa es la iniciación de la corrosión, en donde los agentes agresivos (Cl^- y/o CO_2) difunden desde el exterior del hormigón hasta la superficie del acero de refuerzo. La segunda etapa es la propagación de la corrosión, y se da desde el momento en que la capa pasiva es destruida, dando lugar a la formación de óxidos de mayor volumen lo que produce esfuerzos de tracción, nucleando grietas que posteriormente dan lugar al desprendimiento de material causando desestabilización y, eventualmente, el colapso de la estructura [27,40–42].

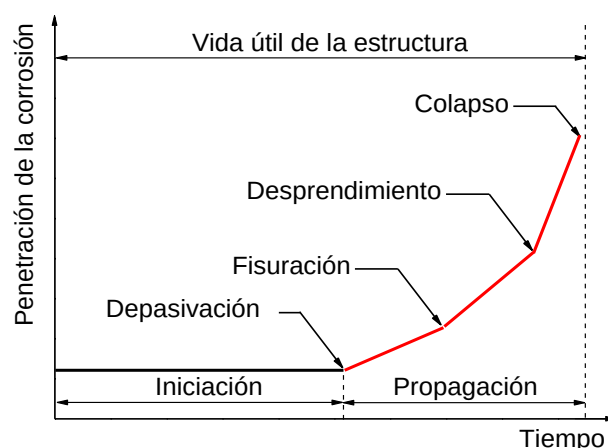


Figura 1-1. Vida útil de una estructura de hormigón armado según el modelo de Tuutti [27,40].

1.1.3 Corrosión en el hormigón armado

La corrosión del acero de refuerzo es un proceso electroquímico en donde hay transferencia de electrones (e^-) en las reacciones involucradas. En las reacciones hay una especie que produce e^- ; siendo en este caso el hierro (Fe), ya que al oxidarse (reacción anódica) produce iones ferrosos (Fe^{+2}) que pasan a la solución y los e^- generados pasan a través del acero a zonas catódicas, donde se participan de la reacción de reducción (reacción catódica) con el agua y/u oxígeno presente en la solución de poro del hormigón formando iones hidroxilos (OH^-). Estos iones OH^- se transportan en el electrolito combinándose con los Fe^{+2} para formar óxidos y/o hidróxidos (ver Figura 1-2).

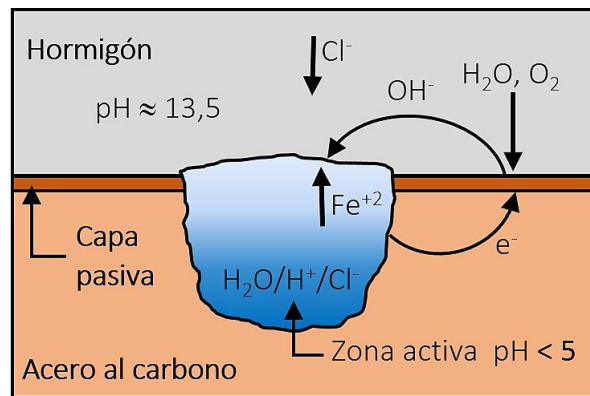
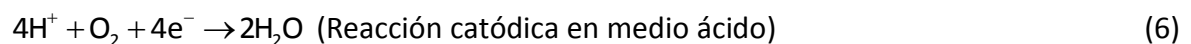
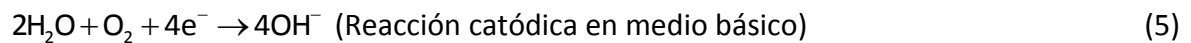


Figura 1-2. Corrosión del acero de refuerzo en estructuras de hormigón armado [32].

La reacción anódica involucrada en el proceso de corrosión del acero de refuerzo en el hormigón es la siguiente [32,33,41–46]:



Las reacciones catódicas posibles involucradas son:

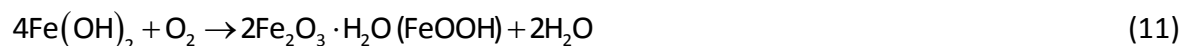


Sin embargo, sólo la reacción correspondiente a la ecuación (5) se considera relevante en la corrosión del hormigón armado ya que la solución de poro es una solución alcalina.

La formación del ion OH^- producido por la reacción de reducción de oxígeno (reacción 5) incrementa el pH en la superficie del acero. A los pHs elevados del cemento hidratado, pueden producirse diferentes compuestos a partir de los iones ferrosos:



Con oxígeno disponible se pueden generar otros óxidos [43]:



Generalmente, en los poros de un hormigón “sano”, el pH de la solución de poro es de 13,5 aproximadamente; en donde las reacciones (7) y (8) son las más comunes. Adicionalmente,

los compuestos formados según las ecuaciones (9) a (11) también se pueden formar sobre la superficie del acero. De acuerdo con el diagrama de equilibrio o de Pourbaix del hierro en agua a 25 °C (Figura 1-3), se puede ver que los óxidos termodinámicamente más estables son el Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , indicando que la capa pasiva o protectora está constituida por estos óxidos principalmente [47]. La capa formada por Fe_3O_4 - Fe_2O_3 tiene un espesor del orden de 10^{-3} a 10^{-1} μm . Si el pH del hormigón cambia por alguna razón, ya sea por ingreso de CO_2 (carbonatación) o por algunas reacciones químicas en el sistema, el pH puede disminuir y estar en una zona donde la formación de estos óxidos no es estable, y la producción de la capa pasiva se frena, lo que genera una disolución activa del acero [44].

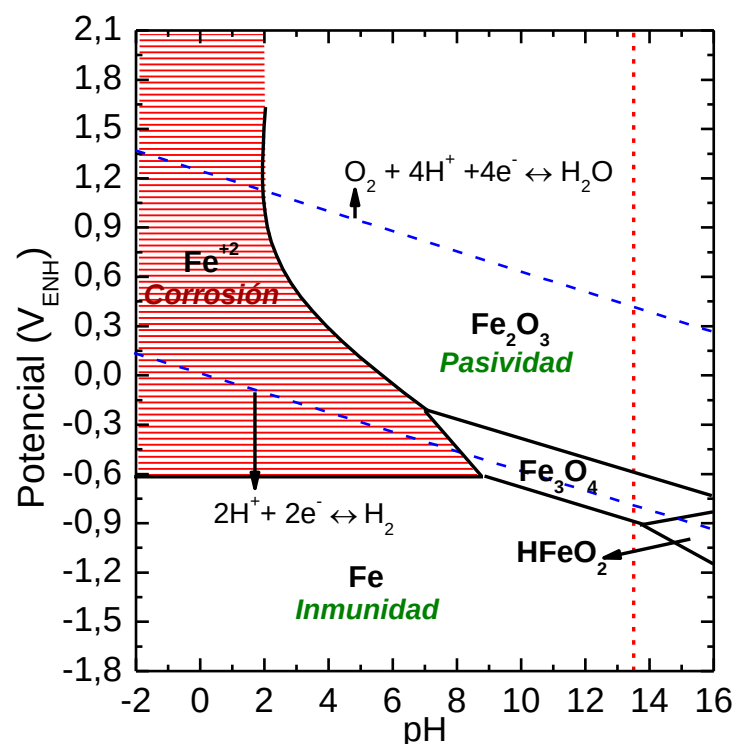


Figura 1-3. Diagrama de equilibrio Potencial - pH, para el sistema hierro-agua a 25 °C [44].

En general, la velocidad de corrosión (V_{Corr}) del acero en una estructura de hormigón armado se puede expresar en micrómetros por año ($\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$) de material perdido. En la Tabla 1-6 se pueden ver los valores habitualmente considerados para establecer el nivel de degradación del acero de refuerzo.

Tabla 1-6. Velocidades de corrosión del acero de refuerzo [27].

Corrosión de las barras de refuerzo	Valores de V_{Corr}
	($\mu\text{m.año}^{-1}$)
Corrosión despreciable	< 2
Corrosión baja	2 a 5
Corrosión moderada	5 a 10
Corrosión intermedia	10 a 50
Corrosión alta	50 a 100
Corrosión muy alta	> 100

En condiciones óptimas del hormigón, el acero se encuentra en estado pasivo; sin embargo, existen algunas variables que afectan este estado y promueven la disolución activa del acero, como cambios en la composición química y pH de la solución de poro principalmente. Estos cambios son atribuidos a la adición o difusión de las especies Cl^- y/o CO_2 en el hormigón.

1.1.3.1 Variables que afectan la corrosión en hormigón

Para que se produzca la degradación del acero de refuerzo, se requiere la presencia de oxígeno y agua, pero el proceso se verá restringido por el porcentaje de humedad relativa (HR) en el hormigón, ya que con un $\text{HR} < 60\%$, el hormigón se encuentra prácticamente seco y con un $\text{HR} > 80\%$ el proceso de difusión de oxígeno se hace lento; es por eso que a un HR entre 70 – 80% el proceso se optimiza ya que hay una sinergia entre la difusión de oxígeno y la humedad en el hormigón.

Las variables más comunes que desencadenan la corrosión del acero de refuerzo están dadas por la presencia del ion Cl^- y la acidificación del hormigón generada por el ingreso del CO_2 desde la atmósfera. También existen otros factores que promueven la corrosión del acero, pero menos frecuentes, como la formación de pares galvánicos en diferentes zonas del acero o la unión entre el acero y otros metales que conforman la estructura, corrientes parásitas, entre otras.

✓ Influencia del ion cloruro

La intensidad de corrosión generada por la presencia del ion Cl^- va a depender principalmente de la concentración alcanzada sobre la superficie del acero o concentración crítica [48]. El cloruro puede ser incluido en el sistema por diferentes motivos. Un caso puede ser su adición en la mezcla como sales; por ejemplo, el cloruro de calcio (CaCl_2) usado para acelerar el proceso de fraguado; pero también puede provenir como contaminante en las materias primas (agua contaminada, arena de zonas costeras, etc.) y por difusión/absorción

en el hormigón en ambientes marinos, ambientes industriales, de sales de deshielo, entre otros.

El ion Cl^- tiene tres efectos en el hormigón. El primero, afecta la capilaridad del hormigón, ya que a una relación agua:cemento constante aumenta la distribución y el tamaño de los poros, lo cual facilita la difusión de más iones cloruros y aumenta la velocidad de carbonatación debido al ingreso de CO_2 . El segundo efecto está relacionado con el incremento de la concentración iónica de la solución de poro aumentando su conductividad. Finalmente, el cloruro, dependiendo de la sal de la que provenga, puede modificar el pH de la solución de poros, por ejemplo, el cloruro de calcio a altas concentraciones acidifica la solución, mientras que los cloruro de sodio y potasio no la modifican [44,45].

En presencia de Cl^- , la reacción de oxidación del Fe (ecuación 4) genera exceso de cargas positivas (Fe^{+2}) en zonas cercanas a la superficie de la barra, las cuales buscarán neutralizarse con el ion Cl^- y el ion OH^- . El cloruro, al ser un ion de tamaño relativamente pequeño y de mayor movilidad que el hidroxilo, aumenta su concentración en la interfaz hormigón/acero, saturando la interfaz con iones de Fe^{+2} y Cl^- . El cloruro reemplaza al ion OH^- dificultando la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, y produciendo un compuesto de Fe y Cl adsorbido en la superficie del acero de acuerdo a la siguiente reacción [41,45,46]:



El FeCl_2 es una sal soluble lo que promueve la disolución de los óxidos protectores. Además, el FeCl_2 puede reaccionar con agua para formar $\text{Fe}(\text{OH})_2$, de acuerdo a la siguiente reacción:

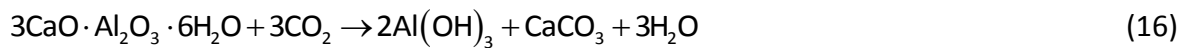
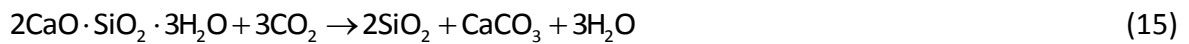


Las reacciones 12 y 13 destruyen e impiden la formación de la capa protectora que está conformada por Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Adicionalmente, en la reacción 13 se puede ver que la formación de HCl genera un fenómeno autocatalítico, ya que se producen iones de cloruro libres a partir del HCl, los cuales reaccionaran con los Fe^{+2} disponibles [32].

✓ Carbonatación

La carbonatación es la neutralización o acidificación del hormigón, es decir, disminución de la alcalinidad y del pH (de 13,5 a 9 aprox.). Este proceso se da por la reacción de algunos componentes del hormigón como la portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), silicatos ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y aluminatos ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) del cemento hidratado con el CO_2 difundido desde la atmósfera

y disuelto en el agua de los poros, especialmente en hormigones con altas relaciones agua:cemento en donde hay un elevado índice de porosidad y permeabilidad. Las reacciones de carbonatación que disminuyen el pH se pueden describir de la siguiente manera [32,49]:



Considerando las diferentes zonas del diagrama de Pourbaix para el hierro (Figura 1-3), se puede apreciar que al potencial de equilibrio del Fe (-0,447 V_{ENH}) a medida que disminuye el pH el sistema tiende a acercarse a la zona de corrosión, es decir, a la zona donde la formación de Fe⁺² es más estable, indicando la desestabilización y destrucción de la pasividad del acero favoreciendo la oxidación del hierro.

El ingreso y la velocidad de difusión del CO₂ en el hormigón van a depender de la concentración externa del gas, ya que varía según la zona donde está ubicada la estructura; por ejemplo, la concentración varía considerablemente si se está en una zona rural, industrial o urbana. También va a depender de la humedad relativa del hormigón, pues a bajos porcentajes de HR el hormigón está prácticamente seco y el ingreso del gas es relativamente fácil, pero para que se lleven a cabo las reacciones correspondientes la presencia de agua es primordial. Por el contrario, a altos porcentajes de HR la difusión del gas se retrasa debido a que los poros se encuentran saturados de agua. El rango más favorable para que se dé la carbonatación es un valor entre 50 – 70 % HR porque a HR < 50% no hay suficiente agua para que el CO₂ se disuelva y acidifique el hormigón y a HR > 70% la saturación de los poros evita el ingreso del CO₂ [40]. La porosidad del hormigón también es importante, ya que representa los caminos por donde difunde el CO₂ y va a depender de la relación agua:cemento [32]. Finalmente, la composición del cemento, espesor de recubrimiento y presencia de fisuras son otros factores a considerar [27].

La velocidad de penetración del CO₂ y la variación paulatina del pH desde la superficie al interior del hormigón, genera la división entre una zona afectada por la carbonatación y otra correspondiente a una zona de pH alcalino, denominada *frente de carbonatación*. Cuando el frente de carbonatación logra llegar a la superficie del acero, el pH alcanzado desestabiliza los óxidos protectores generando la depasivación del acero. El frente de carbonatación

generalmente alcanza grandes áreas superficiales del acero lo cual genera corrosión generalizada.

La velocidad de avance del frente de carbonatación decrece con el tiempo. El modelo más usado para predecir esta velocidad de avance está definido por la siguiente relación [32,40]:

$$d = kt^{1/2} \quad (17)$$

donde d es la distancia recorrida por el frente de carbonatación en mm, t es el tiempo de exposición al ambiente con CO_2 en años y k es el coeficiente de carbonatación en $\text{mm.año}^{-1/2}$. El coeficiente de carbonatación está relacionado con la concentración del gas en la superficie, el coeficiente de difusión del CO_2 y el contenido de componentes alcalinos que reaccionan con el CO_2 , y puede tomar valores entre 2 y 15 $\text{mm.año}^{-1/2}$ dependiendo del grado de porosidad del hormigón: para morteros de baja porosidad k toma valores entre 2 y 6 $\text{mm.año}^{-1/2}$, para morteros de porosidad media k toma valores entre 6 y 9 $\text{mm.año}^{-1/2}$ y para morteros de alta porosidad, y por ende de baja calidad, k toma valores mayores a 9 $\text{mm.año}^{-1/2}$ [27].

Una forma de relacionar el deterioro de la estructura influenciado por la carbonatación del hormigón y la corrosión de las armaduras que este proceso genera, es relacionar la distancia recorrida por el frente de carbonatación (d) respecto al espesor de recubrimiento o la distancia de separación entre la superficie del hormigón reforzado y la profundidad de las armaduras ($d_{\text{Recubrimiento}}$). En la Tabla 1-7 se puede clasificar la condición del hormigón, las armaduras y el riesgo de corrosión de la estructura según la relación $d/d_{\text{Recubrimiento}}$.

Tabla 1-7. Riesgo de corrosión debido a la carbonatación del hormigón [4].

$d/d_{\text{Recubrimiento}}$	Condición del hormigón	Condición de las armaduras	Riesgo de corrosión
$< 0,5$	Sin grietas	Pasivo	Despreciable
$> 0,5$	Sin grietas	Pasivo	Bajo
≈ 1	Pequeñas grietas	Corrosión baja/moderada	Alto
> 1	Grietas y desprendimiento menores	Corrosión moderada/alta	Muy alto
$\gg 1$	Grietas y grandes desprendimientos	Corrosión alta y pérdida de sección sustancial	Severo

1.1.3.2 Pasividad/transpasividad

La pasividad de un metal es la resistencia que tiene a sufrir degradación por corrosión, debido a la formación de determinados productos estables sobre la superficie que sirven

como barrera de protección. En el caso del acero de refuerzo en el hormigón armado, en condiciones normales, se encuentra protegido por dos barreras: la primera protección, de tipo física, es el mismo hormigón (espesor de recubrimiento), ya que un material con baja permeabilidad y porosidad sirve como primera barrera de protección el cual dificulta el ingreso de agua y agentes corrosivos. La segunda barrera de protección es una capa de óxidos/hidróxidos insolubles, del orden de 5 a 10 nm de espesor, formada sobre la superficie del acero en presencia de oxígeno. Esta capa delgada y densa reduce la velocidad de corrosión del acero a valores cercanos a $1 \mu\text{m.año}^{-1}$ [46].

Cogen [50] hace una recopilación de los diferentes modelos existentes sobre formación, crecimiento y composición de la capa pasiva que se forma en el hierro en diferentes condiciones (soluciones ácidas, neutras y básicas). En la Figura 1-4 se pueden ver los diferentes componentes que puede tener la capa pasiva del acero.

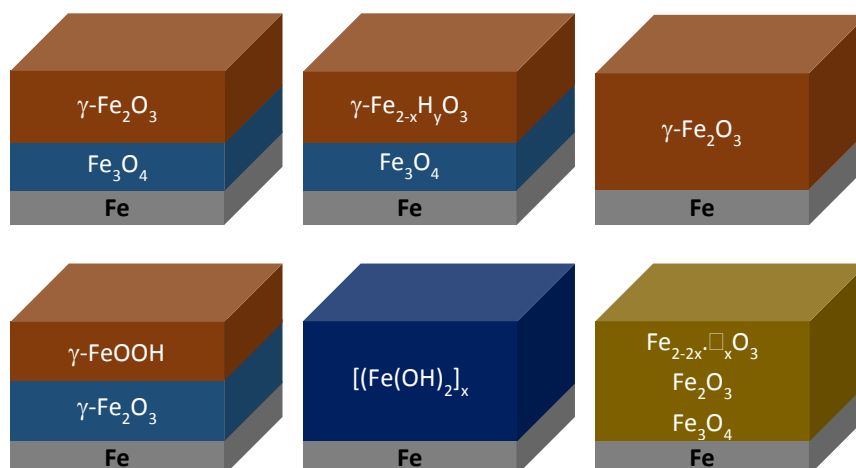


Figura 1-4. Modelos propuestos de óxidos pasivantes sobre la superficie de hierro [50].

Sin embargo, Gunay *et al.* [51] caracterizaron los óxidos formados sobre un acero al carbono expuesto a dos soluciones: una solución saturada de hidróxido de calcio (pH 12,5) y otra solución simulada de poro (pH 13,3) conformada por Ca(OH)_2 , NaOH, KOH y $\text{Ca(SO}_4\text{)}$, mediante el uso de espectroscopia electrónica de pérdidas de energía (EELS). Ellos establecieron que la capa pasiva está conformada por tres subcapas de diferentes óxidos e hidróxidos. En la Figura 1-5 se muestran los compuestos formados sobre la superficie del acero según la solución a la que se expuso. En dicha figura se puede ver que en el acero, al estar expuesto a la solución de hidróxido de calcio y solución de poro, ambas sin cloruro, la capa interna (la más cercana a la superficie del acero) está formada principalmente por FeO, mientras que en ambos casos, la capa más externa está formada principalmente por Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la solución simulada de poros. Además, establecieron que con el agregado de ion

Cl^- a la solución, la formación de FeO es afectada, ya que el Cl^- difunde a través de las capas externas reaccionando con el FeO de la capa interna promoviendo la transformación de óxidos/oxihidróxidos de Fe^{+2} a óxidos/oxihidróxidos de Fe^{+3} .

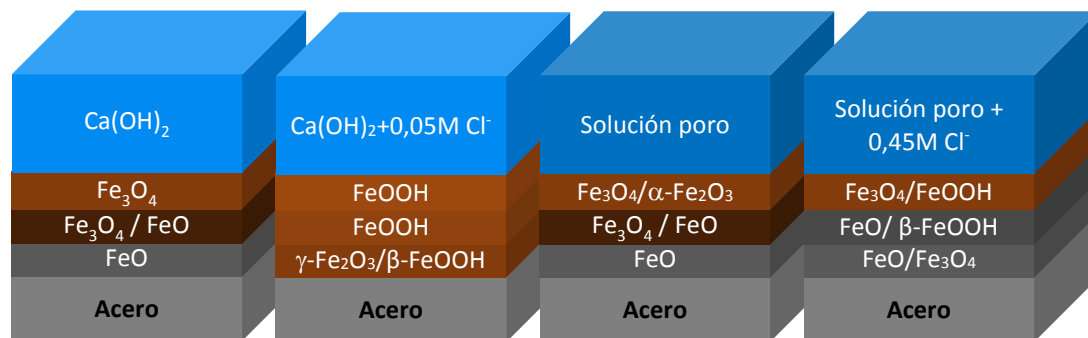


Figura 1-5. Productos de corrosión formados en solución de Ca(OH)_2 y Solución de poro, con y sin ion Cl^- [51].

Adicionalmente, Ghods *et al.* analizaron la composición química de los óxidos formados sobre la superficie de un acero mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) con grado angular, al ser expuesto a dos soluciones: una solución simulada de poro constituida por Ca(OH)_2 , NaOH , KOH y $\text{Ca(SO}_4\text{)}$ (pH de 13,3) [52] y una solución saturada de Ca(OH)_2 (pH de 12,2) [53]. En estos trabajos variaron el ángulo de emisión haciendo un barrido de profundidad a través de la capa de óxido para poder establecer los constituyentes que la componen. Encontraron que, para el caso de la muestra expuesta a la solución simulada de poro la capa de óxido está conformada principalmente por hierro cementita (Fe_3C), magnetita/Wüstita ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$), hematita/maghemita/ferrihidrita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$) y $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$. Por otro lado, en el acero expuesto a una solución saturada de Ca(OH)_2 , la capa de óxido la componen cementita (Fe_3C), magnetita (Fe_3O_4) y hematita/ferrihidrita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FeOOH}$). Además, determinaron que la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ de los óxidos, es mayor en regiones internas de los óxidos (interfaz metal/óxido) respecto a las zonas más externas (interfaz óxido/solución); lo que indica que en zonas cercanas a la superficie metálica la capa está constituida principalmente por óxidos de Fe^{+2} , mientras que en las zonas más cercanas a la solución o más externas están conformadas por óxidos de Fe^{+3} . A su vez, obtuvieron una disminución en la relación $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ en los óxidos de la interfaz acero/óxidos con el incremento del contenido del ion Cl^- , debido a que el cloruro favorece la oxidación de componentes contenido Fe^{2+} . Mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM), Ghods *et al.* [54], observaron la superficie de una muestra de acero al carbono expuesta a una solución saturada de Ca(OH)_2 y una solución simulada de poro, ambas con y sin NaCl . Observaron una capa de

óxido homogénea y uniforme del orden de 5 a 8 nm y de 8 a 13 nm para el caso de la muestra expuesta a la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la solución de poro, ambas sin Cl^- , respectivamente. También observaron que con el aumento de la concentración de Cl^- no se formaba una capa uniforme y su espesor variaba entre 2 y 10 nm, e incluso se evidenciaron zonas en donde no se observaba la formación de óxidos.

Pan y Lu [55] propusieron un modelo de oxidación del hierro en la pasivación del acero en el ambiente alcalino del hormigón a un pH de 12,5 (ver Figura 1-6). En este modelo, la oxidación inicial del hierro y la posterior formación de la capa pasiva se da en tres etapas. La primera etapa, *Hidratación de la superficie del acero* (ver Figura 1-6-a), se da por la unión de los átomos de oxígeno de algunas moléculas de agua en la solución de poro, con los átomos de hierro en la superficie del acero, formando compuestos hidratados del tipo $n\text{Fe}\cdot\text{H}_2\text{O}$, aumentando la cantidad de compuestos hidratados conforme aumenta el tiempo. En esta etapa no hay ningún tipo de cambios de composición ni de estructura del acero, debido a que la fuerza de unión entre los átomos de Fe es alta. La segunda etapa, *Oxidación/hidroxilación de Fe* (ver Figura 1-6-b), involucra formación de los iones H^+ , OH^- y O^{2-} (a partir de las reacciones 5 y 6). Los iones OH^- y O^{2-} no solo se enlazan con los átomos de hierro superficiales, sino también son atraídos por el Fe de las capas internas del material. En esta etapa se pueden identificar dos zonas en la superficie del acero: una zona con bastantes interacciones entre átomos de Fe con H_2O , OH^- y O^{2-} ; y otra con interacciones entre Fe y O^{2-} , esta última se debe a que la concentración de O^{2-} hacia el interior del acero disminuye gradualmente. La superficie del acero sufre cambios, ya que por influencia de las interacciones hay una disminución de las fuerzas de enlace entre átomos de Fe, produciendo desprendimiento de átomos combinados con hidróxidos y oxígeno. En la tercera etapa, *Pasivación del Fe* (ver Figura 1-6-c), el proceso de conformación de la capa protectora se va dando gradualmente mientras la hidratación del hierro continúa, así como también el desprendimiento y formación de nuevos compuestos. Debido al aumento considerable de los óxidos/hidróxidos, estos empiezan a coexistir aumentando su extensión y se identifican tres zonas: una donde la concentración de oxígeno es muy alta en comparación con la de Fe y coexisten óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos (del tipo $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hematita o Fe_2O_3 y lepidocrocita o $\gamma\text{-FeOOH}$; formadas a partir de las reacciones 7 y 11). Otra zona donde la concentración de oxígeno y hierro son parecidas y se observa la formación de magnetita (Fe_3O_4 , formada por la reacción 10) principalmente. Finalmente, una zona donde la concentración de Fe es mucho más grande que la del oxígeno, formando compuestos del tipo Fe_{1-x}O (wüstita a partir de la reacción 8).

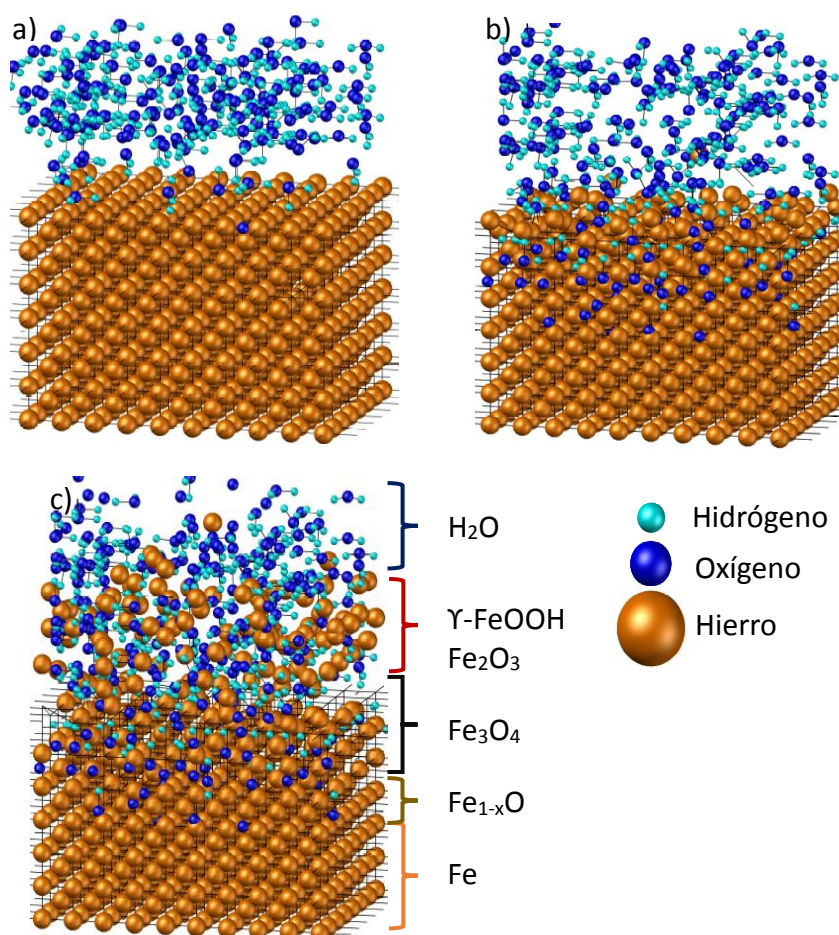


Figura 1-6. Proceso de oxidación de hierro y formación de la capa pasiva del acero.

El modelo de Pan y Lu es consistente con lo presentado en otros trabajos en donde hacen referencia a que la capa está conformada por γ -FeOOH y óxidos [45]. Además, considerando el diagrama de Pourbaix (Figura 1-3) a pH de alrededor de 13,5, el acero se ubica en la zona de inmunidad, en donde el Fe es estable o en donde la formación de los óxidos Fe_2O_3 y Fe_3O_4 es termodinámicamente más favorable. Esto quiere decir, que es probable que la barrera protectora este formada por un complejo de varios óxidos [18,56–58].

Todo metal con capacidad de pasivarse tiene ciertas características electroquímicas particulares, las cuales se pueden determinar mediante el trazado de curvas de polarización. En la Figura 1-7, se presenta una curva de polarización típica de un metal (Me) que se pasiva. Al potencial de corrosión (E_{Corr}), se dan simultáneamente (y a la misma velocidad) las reacciones de oxidación del metal y la reducción del agua, produciéndose Me^{n+} y OH^- . La densidad de corriente asociada a los procesos anódicos y catódicos al E_{Corr} corresponde a la densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}). A partir de E_{Corr} , y para valores crecientes del potencial, se pueden identificar tres regiones. La primera región es la zona activa del metal. En esta zona, el metal se disuelve a Me^{n+} y la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar

una densidad de corriente crítica ($i_{\text{Crít}}$). Posteriormente, se llega a la segunda región o zona de pasivación, que comienza cuando la densidad de corriente presenta un descenso abrupto, de varios órdenes de magnitud, hasta alcanzar una densidad de corriente baja denominada de pasivación (i_{Pa}) al potencial de pasivación (E_{Pa}). En esta región, los compuestos superficiales formados, inhiben la posterior disolución directa del metal, y la velocidad de disolución anódica resulta ser muy baja o despreciable. El valor de i_{Pa} permanece *quasi* constante a lo largo de un amplio ámbito de potenciales, hasta que el sistema presenta nuevamente un incremento abrupto de la densidad de corriente que corresponde a la tercer zona denominada de transpasividad, en la cual ocurre uno de los siguientes fenómenos: un incremento de la corriente debido a la descomposición de la solución y la evolución de oxígeno; la oxidación de los óxidos protectores a un grado de oxidación mayor; o la ruptura localizada de la capa pasiva y formación de picaduras al potencial denominado “de picado” (E_{P}). Los valores de E_{Pa} e $i_{\text{Crít}}$ determinan las propiedades pasivantes del metal, ya que entre más bajo es el E_{Pa} y más baja es la $i_{\text{Crít}}$, la pasividad se da con mayor facilidad. Asimismo, cuanto mayor es la diferencia entre E_{P} y E_{Pa} , el metal tiene mayor resistencia a sufrir picado [27,45,56].

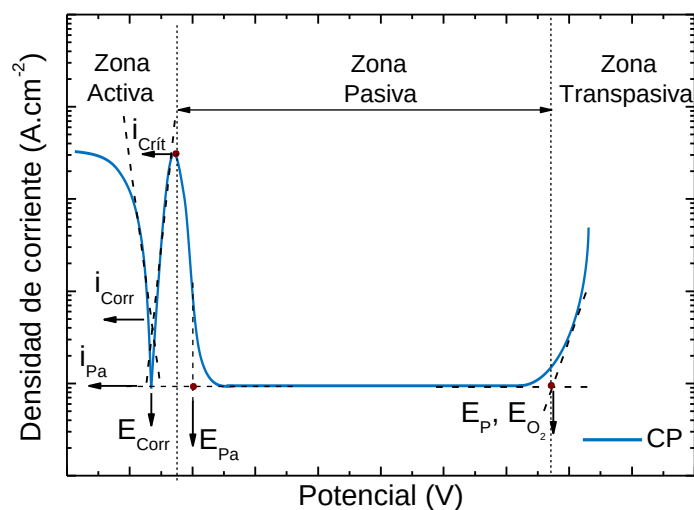


Figura 1-7. Curva de polarización de un metal con propiedades pasivantes.

Finalmente, cuando se hace un barrido de potencial en sentido catódico luego de la transpasividad, las curvas trazadas en sentido anódico y catódico pueden intersectarse en un potencial determinado denominado potencial de repasivación (E_{Rep}). Se pueden dar tres diferentes comportamientos (ver Figura 1-8). Cuando hay histéresis y el E_{Rep} es mayor al E_{Corr} (ver Figura 1-8-a) el metal tiene la posibilidad de volverse a pasivar luego de una ruptura o picado de la capa protectora. Si hay mayor histéresis y el E_{Rep} es menor al E_{Corr} el metal no se repasiva, y las picaduras formadas continúan creciendo (ver Figura 1-8-b). Si el barrido en

sentido catódico coincide con el anódico y no interseca la curva (ver Figura 1-8-c) el aumento de la corriente estaba asociado a la evolución de oxígeno.

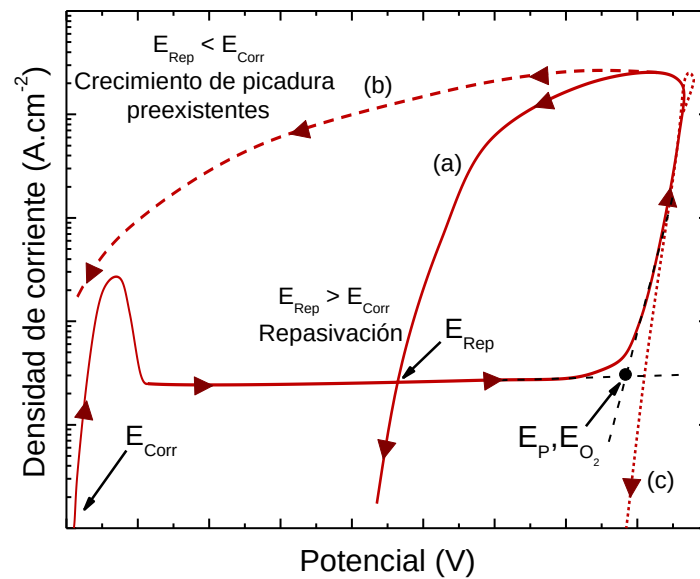


Figura 1-8. Curva de polarización con barrido en sentido catódico en un material que presenta pasividad, luego de superada la zona de transpasividad.

1.1.3.3 Tipos de corrosión del acero embebido en hormigón

El acero de refuerzo generalmente se encuentra en estado pasivo, pero como se mencionó anteriormente, existen algunas variables que modifican las condiciones internas del hormigón y desencadenan la degradación del acero por corrosión. Existen diferentes tipos de corrosión (corrosión generalizada, localizada, galvánica, bajo tensión, por rendijas, por fatiga, etc.); sin embargo, los fenómenos corrosivos más frecuentes en el acero de refuerzo son la corrosión generalizada, corrosión localizada y corrosión galvánica (ver Figura 1-9).

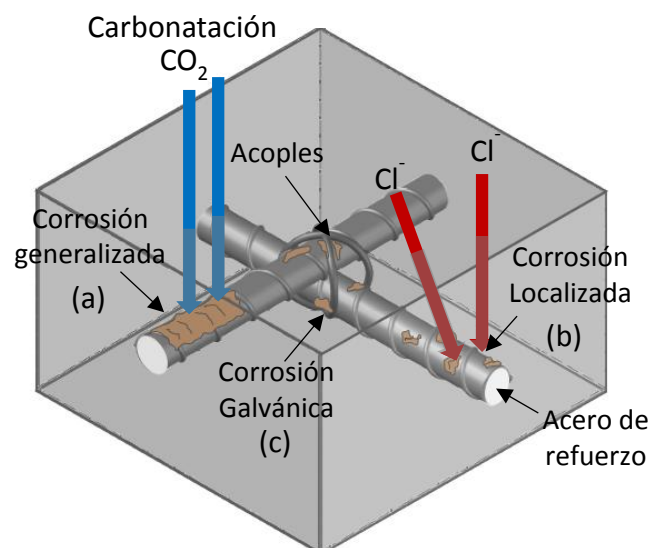


Figura 1-9. Tipos de corrosión más comunes en el acero de refuerzo. Modificado de [59].

✓ *Corrosión generalizada*

Este tipo de corrosión se da principalmente por el descenso del pH del hormigón, en zonas cercanas a la interfaz acero/hormigón. Este tipo de corrosión se caracteriza por el deterioro (generalizada, de forma uniforme o irregular) de grandes áreas superficiales del acero (ver Figura 1-9-a). Este fenómeno puede ocurrir por lixiviación de aguas ácidas o puras en el hormigón, por la carbonatación (sección 1.1.3.1) y/o por la reacción de algunos componentes del hormigón con compuestos sulfurados. Debido a la abundancia de CO_2 en la atmósfera, la carbonatación es el principal desencadenante de la corrosión generalizada. Una vez que el frente de carbonatación llega a la superficie del acero, la capa pasiva se hace inestable, lo que deja al acero desprotegido e impide la repasivación del mismo. Este fenómeno se puede intensificar si en el hormigón hay presencia de otros agentes corrosivos como el cloruro. La intensidad de la corrosión va a depender, básicamente, de las mismas variables que afectan la carbonatación, por ejemplo, la calidad del hormigón, humedad del ambiente, porosidad, permeabilidad y relación agua:cemento [59].

✓ *Corrosión localizada*

La corrosión localizada es la disolución de manera puntual de la capa pasiva, generando pequeñas zonas atacadas o picaduras localizadas. En el caso de corrosión localizada en las armaduras del hormigón reforzado, existen diferentes factores que desencadenan este tipo de corrosión; por ejemplo, la presencia de iones como los sulfuros, sulfatos (provenientes de las materias primas, aditivos o que difunden del exterior), regiones con diferentes valores de pH y aireación diferencial sobre la superficie del acero (causado por fisuras, diferencia de concentración del hormigón, etc.); pero ninguno es tan agresivo y peligroso como la influencia que tienen los cloruros (ver Figura 1-9-b) [59]. Anteriormente, se mencionaron las posibles fuentes de Cl^- en el hormigón (sección 1.1.3.1). En general la velocidad de penetración de la corrosión localizada en las barras puede ser muy alta, de alrededor de 1 mm.año^{-1} , reduciendo rápidamente la sección de la barra, afectando la estabilidad del refuerzo y por lo tanto la de la estructura.

Haciendo especial énfasis en el Cl^- como principal desencadenante de la corrosión localizada, se debe considerar que no todo el cloruro presente en el hormigón depasiva el acero. Existen dos tipos de cloruro. Por un lado están los que reaccionaron con algunos componentes del hormigón y formaron compuestos relativamente estables en la fase sólida del cemento hidratado (por ejemplo, sal de Friedel o $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y los

cloroaluminatos), los cuales no reaccionan directamente con el acero. Por otro lado están los cloruros libres, los cuales afectan la pasividad del acero luego de alcanzar una concentración determinada (o concentración crítica) sobre su superficie. El valor de concentración crítica de cloruro para iniciar la corrosión localizada puede ser muy variado y va a depender de las condiciones bajo las cuales fue determinado; ya que se obtienen diferentes valores según se trate de datos obtenidos en solución simulada de poro o en probetas de mortero u hormigón. Alonso *et al.* [48] y Angst *et al.* [60] presentan una exhaustiva revisión de los diferentes valores de concentración crítica obtenidos por diferentes autores en los últimos años.

La corrosión localizada o picado, se inicia cuando se alcanza una concentración crítica de cloruro en la superficie del acero. En las zonas donde la concentración de cloruro es alta la nucleación de picaduras es propicia; si las condiciones se mantienen, se rompe localizadamente la capa pasiva y se produce el crecimiento estable de las picaduras (como se describió anteriormente en la sección 1.1.3). La destrucción localizada de la capa pasiva, genera zonas activas o anódicas de acero expuesto rodeado de zonas pasivas o catódicas (Figura 1-2). Una vez expuesto el acero se produce un flujo de corriente de las zonas activas a las zonas pasivas, y se genera un transporte de Cl^- hacia la picadura, generando un aumento de concentración de Cl^- y un incremento de la acidez debido a la producción de H^+ por hidrólisis de los iones ferrosos, como se indica en la siguiente reacción:



Esta reacción disminuye aún más el pH dentro de la picadura, alcanzando valores de pH del orden de aproximadamente 3, haciendo el ambiente dentro de la picadura mucho más agresivo [27,43,45,59].

✓ Corrosión galvánica

La corrosión galvánica es uno de los tipos de corrosión más frecuente y la definición más común indica que es un proceso electroquímico de degradación que se da cuando son conectados eléctricamente dos metales o aleaciones con características electroquímicas diferentes. Un flujo de corriente es generado debido a la diferencia de potencial electroquímico entre los dos metales, este flujo de corriente se define como *corriente galvánica* (I_{Galv}) [36,45,61,62].

En la Figura 1-10 se representa un par galvánico formado por dos metales “A” y “C”. El metal con menor E_{Corr} se comporta como ánodo (metal A), mientras que el que tiene mayor

E_{Corr} se comporta como cátodo (metal C). El metal más noble es protegido catódicamente por el ánodo, ya que es en este dónde se llevan a cabo las reacciones de disolución. [45,61,63].

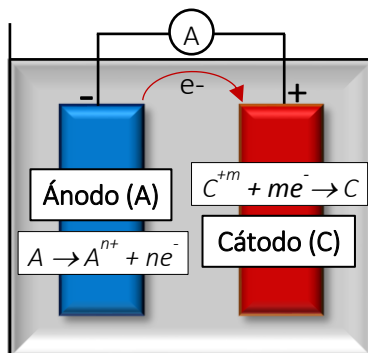


Figura 1-10. Par galvánico.

La corrosión galvánica no solo se genera por la conexión entre dos metales; también se puede dar por la influencia de la heterogeneidad del hormigón en la superficie del acero, por ejemplo, se pueden generar zonas con diferente pH, diferente concentración de especies corrosivas, aireación diferencial en la superficie y zonas activas/pasivas; en todos los casos se generan zonas de material activo que se comportan como ánodo y zonas pasivas que se comportan como cátodo. Este caso particular, también es definido como macroceldas de corrosión.

Aparte de lo mencionado anteriormente, el fenómeno de corrosión también puede ser beneficioso, pues se pueden proteger metales usando el sistema de ánodo de sacrificio. Si se conocen los E_{Corr} de diferentes metales, el uso de un metal con menor potencial de corrosión respecto al metal que se desea proteger, hace que este último se comporte como cátodo, obligando al sistema a que las reacciones anódicas se lleven a cabo en el otro metal. El arreglo u ordenamiento de los potenciales de corrosión de diferentes metales o aleaciones se conoce como *serie galvánica*, y representa el grado de nobleza de determinados materiales. En la Figura 1-11 se muestran los potenciales de corrosión de diferentes metales y aleaciones respecto al electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) en agua de mar. Los valores de la serie galvánica pueden ser usados para establecer o predecir, de manera cualitativa, la tendencia que tienen dos metales o aleaciones a sufrir corrosión al formar un par galvánico en agua de mar, pero no es posible determinar la velocidad de corrosión galvánica [63].

La fuerza impulsora de este proceso electroquímico está definida por la diferencia de potenciales de corrosión (ΔE_{Corr}) entre los materiales involucrados en el par [64]; lo cual indica

la susceptibilidad a que se genere corrosión galvánica. El ΔE_{Corr} está definido por la siguiente expresión:

$$\Delta E_{\text{Corr}} = E_{\text{Corr}(\text{Cátodo})} - E_{\text{Corr}(\text{Ánodo})} \quad (19)$$

Un par galvánico que tiene un alto valor de ΔE_{Corr} es más susceptible a que sufra corrosión galvánica y, por ende, se espera que el valor de I_{Galv} sea alto; mientras que al conectar dos metales con ΔE_{Corr} bajo, la tendencia a corroerse galvánicamente disminuye [61].

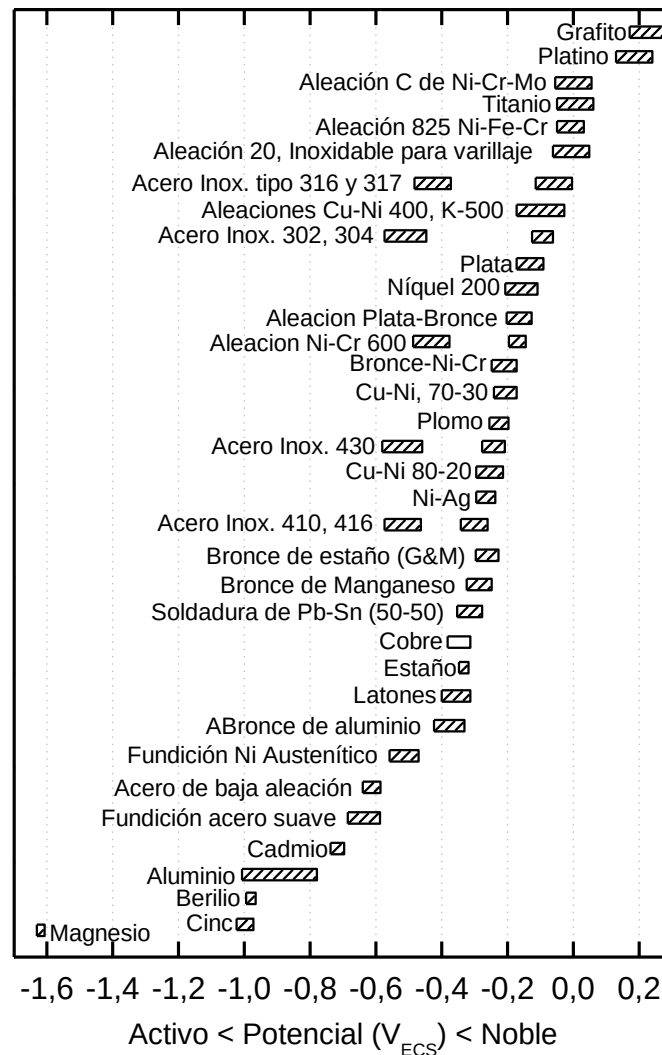


Figura 1-11. Serie galvánica de diferentes metales puros y aleaciones en agua de mar [63].

La corrosión galvánica va a depender de algunos factores tales como: parámetros cinéticos de la reacción catódica, potenciales reversibles de los metales, electroactividad de la superficie, temperatura, pH, conductividad del medio, factores geométricos de la celda galvánica (relación de área entre el ánodo y cátodo), entre otros [36,63]. Los principales factores son:

- *Tipo de materiales:* Los metales involucrados en el par tienen un potencial de corrosión característico en un medio particular, lo que genera una fuerza impulsora o ΔE_{Corr} , que favorece, o no, la corrosión galvánica.

- *Relación de áreas del ánodo y cátodo (A:C):* En la mayoría de los casos, la I_{Galv} es inversamente proporcional a la relación A:C.

- *Efecto de las condiciones superficiales:* Productos de corrosión sobre la superficie de los metales significan una barrera física entre la superficie del metal y el medio conductor, su influencia en la corrosión galvánica va a depender de las propiedades conductoras de esta capa. Dependiendo de la estructura electrónica de los productos de corrosión, estos presentan potenciales diferentes en comparación a los del metal base. En muchas situaciones el potencial de los óxidos determina el valor del ánodo generando, posiblemente, un aumento del potencial respecto al cátodo, cambiando de polaridad del par galvánico e intercambiando los roles, en otras palabras, el ánodo pasaría a ser el cátodo del par y viceversa con el otro electrodo. Adicionalmente, otros cambios superficiales, como la adsorción de especies, formación de capas pasivas, saturación de productos de disolución, precipitados, entre otros; alteran el potencial de equilibrio el cual origina cambios en la naturaleza del par.

- *Efecto del ambiente y medio conductor:* El efecto de las propiedades del medio tiene una influencia importante en las propiedades electroquímicas de los metales y, a su vez, en la corrosión galvánica, ya que estas características van a cambiar de un medio a otro: por ejemplo, cambios de humedad, temperatura, composición química del medio, conductividad eléctrica, etc. La resistividad del medio es un factor a tener en cuenta, ya que determina la distribución de la corriente en la superficie del ánodo. Cuando la conductividad es alta, la corrosión galvánica en el ánodo es distribuida uniformemente; sin embargo, cuando la conductividad disminuye, la corrosión galvánica se empieza a concentrar únicamente en los puntos de unión entre los diferentes componentes del par [36].

Al realizar la conexión eléctrica de los metales que conforman el par galvánico, las condiciones de equilibrio del sistema cambian, pasando a un nuevo estado de equilibrio termodinámico, el cual queda definido cuando los potenciales, del ánodo y del cátodo, son iguales. En este nuevo estado de equilibrio, el nuevo potencial se define como potencial de corrosión galvánico (E_{Galv}) y, generalmente, tiene un valor intermedio entre los valores de potencial de corrosión del ánodo y cátodo de manera independiente ($E_{\text{Corr, A}}$ y $E_{\text{Corr, C}}$ respectivamente). La corriente generada a potenciales de E_{Galv} es la corriente galvánica. Para determinar el E_{Galv} del par se puede usar la *teoría del potencial mixto* [61].

En la Figura 1-12, se representan las curvas de polarización de dos metales diferentes que conforman un par galvánico (ánodo y cátodo). De acuerdo con la teoría de potencial mixto, los valores de $E_{\text{Corr, A}}$ y $E_{\text{Corr, C}}$ son los potenciales de corrosión del ánodo y el cátodo; $i_{\text{Corr, A}}$ e $i_{\text{Corr, C}}$ son las densidades de corriente de corrosión del ánodo y cátodo sin acoplar, respectivamente. Para establecer el potencial del par galvánico y la corriente galvánica, E_{Galv} e I_{Galv} , respectivamente, se determinan los valores de potencial y corriente en la intersección de las curvas, es decir, en donde la rama catódica de la curva de polarización del material más noble interseca la rama anódica del material más activo [45,61,63].

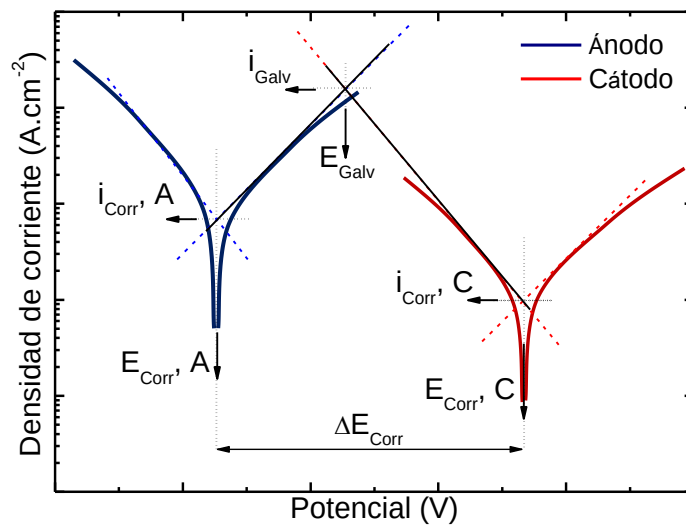


Figura 1-12. Teoría del potencial mixto en la determinación del potencial y la corriente del par a partir de la curva de polarización del ánodo y cátodo.

Usando la teoría de potencial mixto se puede determinar un valor estimado de I_{Galv} ; sin embargo, este valor de corriente no necesariamente es la velocidad de disolución del ánodo. Mansfeld [65] propone tres hipótesis que permiten relacionar la velocidad de corrosión real del ánodo con la corriente galvánica. Las tres hipótesis son:

i. **Hipótesis 1 - Comportamiento Tafel:** Se asume que las únicas reacciones significativas que se dan en el sistema están relacionadas con la oxidación o disolución del ánodo y la reducción de las especies oxidantes (H^+ , H_2O u O_2) en el cátodo. Por lo tanto, la corriente galvánica (I_{Galv}) es la misma corriente de disolución del ánodo (I_d^A) y el valor absoluto de la corriente catódica (I_d^C), como lo indica la siguiente relación:

$$I_{\text{Galv}} = I_d^A = |I_d^C| \quad (20)$$

Mansfeld [65] propuso que la corriente galvánica depende de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas (β_a y β_c , respectivamente), el potencial (E_{Corr}) y la corriente de corrosión

(I_{Corr}) de los electrodos antes de ser acoplados; es decir, el potencial y corriente de corrosión del electrodo más noble (E_{Corr}^C e I_{Corr}^C) y del electrodo más activo (E_{Corr}^A y I_{Corr}^A). La expresión que relaciona la I_{Galv} con la corriente de disolución del ánodo es:

$$\log(I_{Galv}) = \log(I_d^A) = \frac{\beta_c}{\beta_a + \beta_c} \log(I_{Corr}^C) + \frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_c} \log(I_{Corr}^A) + \frac{E_{Corr}^C - E_{Corr}^A}{\beta_a + \beta_c} \quad (21)$$

i. Hipótesis 2 - Pequeña polarización: La formación del par genera un pequeño cambio en el potencial del ánodo, ya que, sobre este electrodo, no solo se considera su reacción de oxidación sino también se hacen significativos los procesos catódicos de los agentes oxidantes sobre el mismo ánodo. Por lo tanto, el comportamiento Tafel no representa el comportamiento anódico total de la corriente de disolución del ánodo. En otras palabras, la corriente de disolución del ánodo (I_d^A) es igual a la suma de la corriente de reducción que se dan tanto en el ánodo ($I_{R.Catódica}^A$) como en el cátodo ($I_{R.Catódica}^C$):

$$I_d^A = I_{R.Catódica}^A + |I_{R.Catódica}^C| \quad (22)$$

Por ende, la corriente galvánica medida cuando los metales son conectados está dada por la siguiente relación:

$$I_{Galv} = |I_{R.Catódica}^C| = I_d^A - I_{R.Catódica}^A \quad (23)$$

De acuerdo a esta hipótesis, las medidas de la I_{Galv} no dan un valor real de disolución del ánodo, siendo la corriente de disolución real del ánodo mayor que la corriente galvánica medida en el par.

i. Hipótesis 3 - Control por difusión: La velocidad de disolución del ánodo está controlada por la velocidad de difusión de los agentes oxidantes hacia la superficie del ánodo. Además, el cátodo solo actúa como electrodo de oxígeno, es decir, es en donde se lleva a cabo la reducción de O_2 . Cuando los metales se conectan eléctricamente, la corriente anódica equivale a la corriente catódica absoluta (ecuación 20). En este caso, la corriente galvánica equivale a la corriente de difusión de oxígeno y no da un valor exacto de velocidad de disolución del ánodo. Cuando la reacción catódica en el ánodo y en el cátodo está controlada por la difusión del oxígeno, la corriente galvánica es equivalente a la corriente de difusión o a la corriente límite de oxígeno (I_{O_2}), de acuerdo con la siguiente expresión:

$$I_d^A = I_{Galv} \left(1 + \frac{A_c}{A_a}\right) = I_{O_2} \left(1 + \frac{A_c}{A_a}\right) \quad (24)$$

Donde A_a y A_c son las áreas del ánodo y cátodo, respectivamente. De la expresión anterior, se tiene que la medida de corriente galvánica no representa un valor preciso de la velocidad de disolución del ánodo. Sin embargo, para el caso en que las áreas del ánodo y cátodo sean iguales, la corriente de disolución del ánodo es el doble de la corriente galvánica medida [65].

1.1.4 Sensores de corrosión

Como ya se mencionó antes, la corrosión del acero de refuerzo es una de las causas principales que afectan la durabilidad de cualquier tipo de estructura de hormigón. Los costos asociados al control de este proceso representan una inversión significativa. Para minimizar un porcentaje importante de los gastos asociados a reparaciones y mantenimientos debido a la corrosión de las armaduras, es necesario implementar estrategias o mecanismos de monitoreo/control adecuados. La selección de estas estrategias va a depender del tipo y diseño de la estructura, del ambiente al que se expondrá o expone la estructura, del grado de contaminación y de si la estructura estaría o no parcialmente sumergida en agua, entre otros factores; pues cada estructura representa un desafío único y particular.

Comercialmente existen una gran variedad de dispositivos que permiten monitorear los diferentes parámetros electroquímicos de interés tales como E_{Corr} , i_{Corr} , el flujo de oxígeno que alcanza a las armaduras (i_{O_2}), la resistividad eléctrica del hormigón (ρ), etc. Asimismo, cualquiera que sea el dispositivo usado, este debe ofrecer información clara y precisa del estado del refuerzo (pasivo o activo), iniciación y velocidad de propagación de la corrosión y la calidad e integridad del hormigón.

Figueira [4], Tae-Hyun Ha *et al.* [5], Llorens *et al.* [6], McCarter *et al.* [7] y Lee *et al.* [8] presentaron extensas revisiones bibliográficas sobre los dispositivos más usados para la evaluación de la durabilidad del hormigón reforzado; así como también de las variables de que depende su funcionamiento, mostrando algunas ventajas y desventajas de su implementación y uso. Además, Llorens *et al.* [6], Martínez y Andrade [66] y Broomfield *et al.* [67] demuestran, con ejemplos, cómo la implementación de algunos sensores de corrosión en distintas estructuras es fundamental para establecer de manera eficiente la durabilidad de una construcción y analizar la necesidad de realizar tareas de prevención y mantenimiento para extender la vida de la estructura.

Sin importar qué tipo de sensor es usado, éste debe poseer algunas características imprescindibles para que su uso sea factible. Se espera que el sensor tenga un diseño lo más

simple posible con un tamaño adecuado para facilitar su fabricación, manipulación y aplicación *in situ*. Además, buena resistencia y alta durabilidad, pues su tiempo de funcionamiento debe ser cercano a la vida útil de la estructura (al menos 50 años). También debe proveer buena precisión de los resultados para tener una evaluación acertada de la durabilidad de la estructura y, finalmente, una buena relación costo/beneficio.

Para evaluar la corrosión de las armaduras, los principales procedimientos de medición y valoración son del tipo electroquímico. A continuación, se mencionarán las técnicas más empleadas para el monitoreo de las principales variables que controlan la corrosión, así como también, algunos de los dispositivos más usados.

1.1.4.1 Técnicas de monitoreo de la corrosión

En las últimas décadas, muchos investigadores han estudiado la influencia de los distintos parámetros electroquímicos medibles en la corrosión de todo tipo de estructuras de hormigón reforzado. Andrade *et al.* [9,68,69] y Ha-Won Song *et al.* [10], entre otros, han presentado trabajos en donde recopilan toda la información sobre la influencia y técnicas de medición de las variables electroquímicas, haciendo especial énfasis en la densidad de corriente de corrosión, potencial de corrosión, resistividad eléctrica del mortero, corriente límite de oxígeno y la corriente galvánica [4]. Las técnicas electroquímicas más usadas se describen brevemente a continuación:

✓ *Potencial de corrosión a circuito abierto (PCA)*

Es la medida del potencial (E_{PCA}) de un metal o electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia cuando no circula corriente entre los electrodos, e indica la espontaneidad termodinámica a la que se lleva a cabo un proceso o reacción química. En este caso, el hormigón actúa como electrolito y las barras de refuerzo actúan como el electrodo de trabajo, por lo tanto, el potencial está relacionado con la espontaneidad con la que se da la reacción de oxidación del hierro (ecuación 4) [10].

Existen una amplia gama de electrodos de referencia; sin embargo, los electrodos de hidrogeno (ENH), cobre/sulfato de cobre saturado ($Cu/CuSO_4$ o ESC) y calomel saturado (ECS) son los más usados. En algunos trabajos, se ha relacionado el valor del potencial a circuito abierto con la tendencia de cualquier material a reaccionar, influenciado por el ambiente al que está expuesto. Para el caso del acero de las armaduras, el valor de E_{PCA} está fuertemente influenciado por las condiciones del hormigón (humedad relativa, resistividad, espesor de

recubrimiento, entre otros) y las condiciones ambientales a las que se exponen las estructuras. Por lo tanto, el valor de E_{PCA} sirve como un parámetro cualitativo, de la probabilidad que tienen las armaduras a sufrir corrosión en determinado medio ambiente. Este criterio está establecido en la norma ASTM C-876 [70]. En la Tabla 1-8 se expresa la probabilidad que tiene el acero de corroerse en función del potencial medido respecto al potencial del electrodo de referencia de calomel saturado (V_{ECS}).

Tabla 1-8. Probabilidad de corrosión del acero de refuerzo en función del valor de potencial de corrosión medido por PCA [70].

Probabilidad de corrosión del acero de refuerzo	Valores E_{PCA} (V_{ECS})
Alta probabilidad de corrosión (>90% de riesgo)	< -0,28
Riesgo intermedio de corrosión	-0,28 a -0,13
Baja probabilidad de corrosión (<10% de riesgo)	> -0,13

Si bien la medida del E_{PCA} del acero da una probabilidad de riesgo de corrosión, como lo estipula la norma ASTM C-876, es necesario realizar una correcta interpretación de los resultados considerando otros factores que afectan la corrosión de las armaduras, como la presencia y concentración de agentes corrosivos, porcentaje de humedad relativa o si el hormigón está o no carbonatado. En la Tabla 1-9 se presenta el riesgo de corrosión del acero de refuerzo en función del potencial medido respecto de electrodos de referencia Cu/CuSO₄ (V_{ESC}) y calomel saturado (V_{ECS}); y la presencia de algunos factores determinantes en el proceso de corrosión.

Tabla 1-9. Criterios de evaluación de riesgo de corrosión de las armaduras según el potencial y las condiciones de exposición [11].

Condición	Potencial		Observaciones	Riesgo de daño
	(V_{ESC})	(V_{ECS})		
Estado pasivo	-0,20 a +0,20	-0,12 a +0,28	Ausencia de Cl^- pH > 12,5 H_2O (↑HR)	Despreciable
Corrosión localizada	-0,60 a -0,20	-0,52 a -0,12	Cl^- , O_2 , H_2O (↑HR)	Alto
Corrosión uniforme	-0,60 a -0,15	-0,52 a -0,07	Carbonatado O_2 , H_2O (↑HR)	Moderado Alto
	-0,15 a +0,20	-0,07 a +0,28	Carbonatado O_2 , seco (↓HR)	Bajo
	-0,60 a -0,40	-0,52 a -0,32	Cl^- elevado, H_2O O carbonatado H_2O (↑HR)	Alto
	<-0,60	<-0,52	↑ Cl^- , ↑ H_2O (Sin O_2)	Despreciable

Cabe resaltar que, a pesar de que la corrosión es un proceso electroquímico que involucra la formación de iones y transferencia de e^- , la estimación del potencial de corrosión no sirve como medida directa para determinar la velocidad de corrosión (o densidad de corriente de corrosión) del acero de refuerzo.

✓ *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)*

La EIE es una técnica no destructiva de corriente alterna (AC), en donde se aplica una señal que puede variar entre 5 a 20 mV a un electrodo de trabajo (en este caso en las barras metálicas embebidas en el hormigón) y es registrada la variación de la impedancia real y la imaginaria, el módulo de la impedancia y el ángulo de fase a diferentes frecuencias de barrido [10].

La impedancia (Z) es la relación entre el potencial y la corriente y está representada por una respuesta compleja con componente real (Z') e imaginario (Z'') los cuales son representados en el denominado diagrama de Nyquist como Z' vs Z'' . En la Figura 1-13 se muestra un sencillo diagrama de Nyquist consistente en un semicírculo caracterizado sólo por tres parámetros: sobre el eje real los valores de R_s y R_{ct} que definen el diámetro del semicírculo; y sobre el eje imaginario el punto donde la impedancia alcanza su máximo valor, C_{dl} . El circuito eléctrico equivalente que describe este comportamiento, es el denominado circuito de Randles. Consiste en una resistencia en paralelo con un capacitor, a su vez en serie con otra resistencia (Figura 1-14). La correlación entre este circuito eléctrico y el diagrama de Nyquist de la Figura 1-13 permite asociar R_s con la resistencia o caída óhmica del electrolito entre el electrodo de referencia y el de trabajo; R_{ct} con la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito; y, finalmente, C_{dl} con la capacitancia de la doble capa electroquímica a determinadas frecuencias f , la cual puede ser expresada mediante la siguiente ecuación [10]:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f} \quad (25)$$

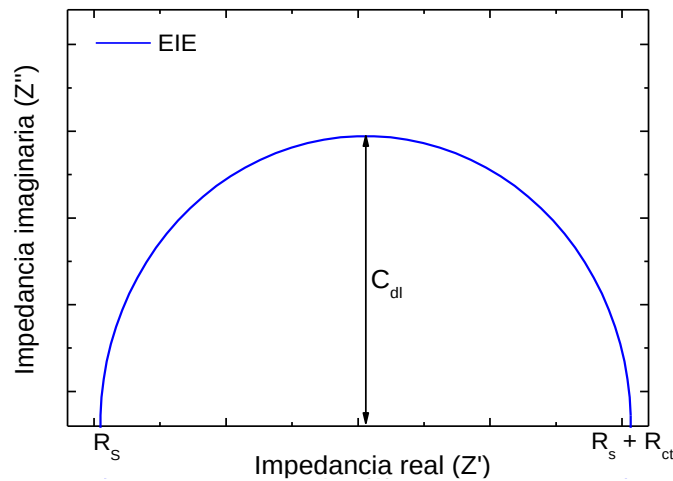


Figura 1-13. Diagrama de Nyquist.

Sin embargo, en muchos sistemas incluido el acero de refuerzo en el hormigón, la curva de Nyquist puede estar conformada por la superposición de diferentes semicírculos asociados a diferentes procesos siendo no tan sencilla su interpretación. En estos casos se debe encontrar el circuito eléctrico equivalente que tenga la misma respuesta electroquímica que el sistema.

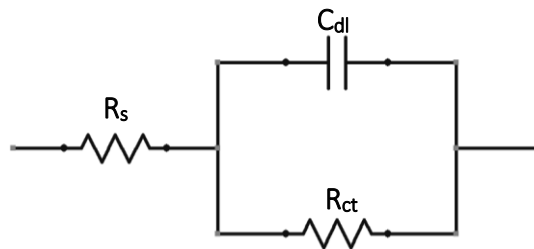


Figura 1-14. Circuito equivalente Randles.

✓ Resistencia a la polarización lineal (RPL)

Mediante la RPL se puede determinar, de manera cuantitativa, la densidad de corriente de corrosión y velocidad de corrosión del acero de refuerzo. La polarización lineal se lleva a cabo realizando un barrido de potencial o corriente en un rango cercano al potencial de corrosión (habitualmente ± 10 mV). La medida de RPL genera una perturbación muy pequeña del potencial (ΔE) respecto al potencial de corrosión. La medida se puede llevar a cabo de dos maneras: de forma potenciostática, es decir, haciendo un pequeño barrido de potencial (ΔE) y registrando la variación de corriente (ΔI) o de forma galvanostática, haciendo un barrido de corriente (ΔI) y registrando la variación de potencial (ΔE). En ambos casos la resistencia a la polarización puede ser calculada mediante la siguiente expresión [9]:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right) = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{E=E_{\text{Corr}}} \quad (26)$$

y la densidad de corriente puede ser calculada por medio de la siguiente ecuación:

$$i_{\text{Corr}} = \frac{B}{R_p A} \quad (27)$$

donde B es la constante de proporcionalidad de Stern-Geary y puede tomar valores de 0,052 y 0,026 V cuando el acero al carbono embebido en el hormigón está en estado pasivo y activo, respectivamente, i_{Corr} es la densidad corriente de corrosión y A es el área superficial del acero.

En la literatura existen diferentes trabajos donde relacionan la densidad de corriente de corrosión del acero con el nivel de degradación [9,11,68]. En Tabla 1-10 se ve la clasificación de los diferentes niveles de degradación del acero en función de la i_{Corr} . Además, en la Tabla 1-11 se presenta otro criterio de evaluación del nivel de corrosión del acero, en cuanto a si el acero se encuentra en estado activo o pasivo.

Tabla 1-10. Nivel de degradación del acero de refuerzo según los valores de densidad de corriente de corrosión [9].

Corrosión del acero de refuerzo	Valores de i_{Corr} (A.cm ⁻²)	Valores de V_{Corr} (μm.año ⁻¹)
Corrosión despreciable	$< 1 \times 10^{-7}$	< 1
Corrosión baja	1×10^{-7} a 5×10^{-7}	1 a 5
Corrosión moderada	5×10^{-7} a 1×10^{-6}	5 a 10
Corrosión alta	$> 1 \times 10^{-6}$	> 10

Tabla 1-11. Estado del acero del acero de refuerzo en función de i_{Corr} [11,68].

Estado del acero de refuerzo	Valores de i_{Corr} (A.cm ⁻²)
Estado pasivo	$< 1 \times 10^{-7}$
Estado intermedio	1×10^{-7} a 2×10^{-7}
Estado activo	$> 2 \times 10^{-7}$

Finalmente, conociendo i_{Corr} es posible determinar la velocidad de corrosión (V_{Corr}) del acero, en cm.s⁻¹, usando la ley de Faraday:

$$V_{\text{Corr}} = \frac{i_{\text{Corr}} PM}{nF \rho} \quad (28)$$

donde i_{Corr} está dado en A.cm⁻², F es la constante de Faraday (96.490 C.mol⁻¹), n es el número de electrones intercambiados en la reacción de oxidación del acero (n=2), PM es el peso atómico del metal o peso equivalente de la aleación y ρ es la densidad del metal en g.cm⁻³.

✓ Pulso galvanostático (PG)

El PG es una técnica de polarización transitoria en sentido anódico o catódico respecto al potencial de corrosión del acero, en donde es aplicado un pulso constante de corriente de poca duración al electrodo de trabajo. La corriente aplicada debe estar en un rango entre 5 y 400 μA [71], la cual no debe generar una perturbación tal que se salga de la linealidad entre el potencial y la densidad de corriente de acuerdo a la expresión de Stern-Geary [72]. Esta polarización genera un cambio en el potencial del sistema en función del tiempo de medición como se puede ver en la Figura 1-15.

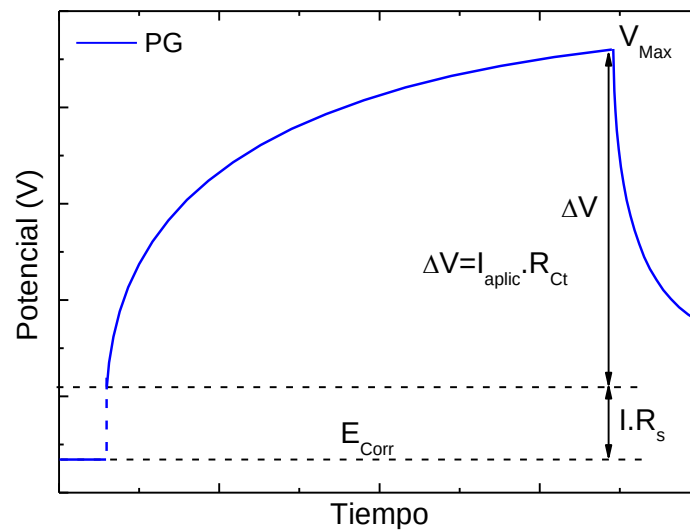


Figura 1-15. Esquema de la respuesta del potencial al ser aplicado un pulso de corriente constante.

En la Figura 1-15, se puede ver primeramente un salto de potencial debido a la caída óhmica del sistema (hormigón), y posteriormente una variación de potencial debido a la corriente aplicada. La respuesta de potencial puede ser ajustada a partir del circuito de Randles (ver Figura 1-14), y puede establecerse el potencial a un determinado tiempo considerando la siguiente ecuación [9,71–75]:

$$\frac{\Delta V}{I_{aplic.}} = R_s + R_{ct} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{R_{ct} C_{dl}}\right) \right] \quad (29)$$

donde t es el tiempo, I_{aplic} es la corriente aplicada en el pulso, ΔV es el cambio del potencial en el acero de refuerzo, R_s es la caída óhmica en el hormigón, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa del acero y R_{ct} (o R_p) es la resistencia a la transferencia de carga o a la polarización [71–73]. Conociendo el valor de ΔV y la I_{aplic} se puede calcular la resistencia a la polarización y la densidad de corriente de corrosión a partir de las expresiones 26, 27 o 28, respectivamente.

✓ *Zero-Resistance Ammeters (ZRA)*

Como se indicó anteriormente, la corriente que fluye entre dos metales o aleaciones diferentes conectadas eléctricamente (corriente galvánica, I_{Galv}), se puede determinar a partir del trazado de las curvas de polarización; calculando la corriente en la intersección de la curva anódica del material activo y la rama catódica del metal más noble. Basados en este principio hay dispositivos que permiten medir la corriente que circula entre dos electrodos, pero no todos los equipos pueden medir la I_{Galv} directamente, debido a que la caída óhmica (IR_s) que se genera entre los dos electrodos, especialmente en el hormigón, es considerable (ver Figura 1-16). Por lo tanto, la corriente medida es menor a la corriente galvánica real del par [76].

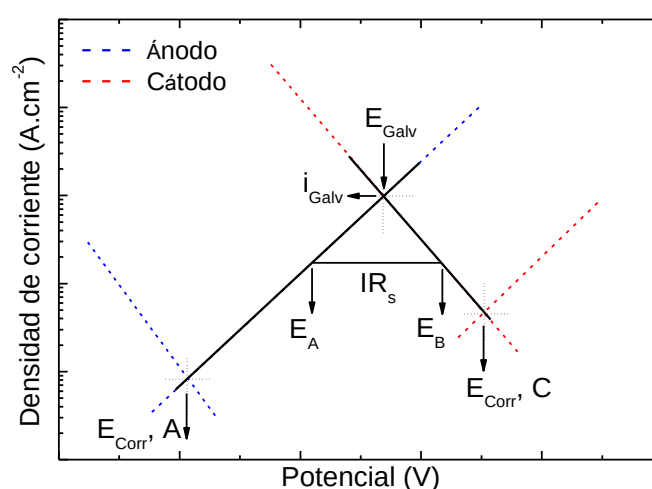


Figura 1-16. Diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo para la medición de corriente galvánica por ZRA.

ZRA permite compensar la disminución del potencial por la caída óhmica, obteniendo una diferencia de potencial de cero entre el ánodo y cátodo, para así poder medir la I_{Galv} correctamente [76]. Para tener un $\Delta E=0$ se diseñó un circuito eléctrico apropiado (ver Figura 1-17). Este circuito permite ajustar la diferencia de potencial medida por un electrómetro (V) modificando el voltaje con una fuente o el uso de una resistencia (R), de tal modo que se pueda medir la corriente galvánica mediante el amperímetro (A). También, con la implementación de potencióstatos es posible controlar de manera adecuada los cambios de voltaje y resistencia con el objetivo de obtener medidas de I_{Galv} más precisas, especialmente en medios muy resistivos como es el caso del hormigón [76]. Por lo tanto, se podría determinar la velocidad de corrosión del AC, considerando que la I_{Galv} de un par galvánico específico, cuyo ánodo debe ser del mismo material que las armaduras, tendría una relación directamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión del acero.

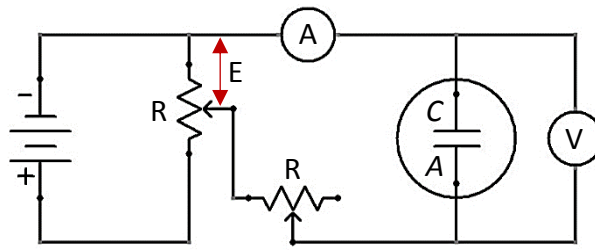


Figura 1-17. Circuito eléctrico para realizar la medida de ZRA [76].

✓ **Resistividad del mortero.**

La resistividad (ρ) eléctrica (recíproco de la conductividad) del hormigón está relacionada fundamentalmente con el grado de saturación de agua o penetración del ion cloruro, y el contenido de iones. Un hormigón con alta resistividad (o baja conductividad) presenta mayor resistencia al paso de la corriente, lo que redundará en dificultar el proceso electroquímico de corrosión. Por el contrario, en hormigones con baja resistividad (o alta conductividad) el contenido de humedad es mayor y el paso de la corriente se hace más fácil, lo que se traduce en una mayor velocidad de corrosión. La resistividad depende de varios factores: geometría del sistema, conexiones de los poros capilares, la saturación de dichos poros, concentración y movilidad de iones en la solución dentro de los poros y la temperatura del hormigón [11,77].

Existen diferentes formas de medir la resistividad del hormigón, ya sea *in situ* o en el laboratorio. El más usado es el método de Wenner de cuatro pines [78,79]. También se usa el método de placas en probetas cilíndricas, en donde se aplica determinada corriente y se mide la caída de potencial, permitiendo obtener el valor de resistencia eléctrica en Ohm. La resistividad del hormigón a nivel de laboratorio, es posible determinarla usando EIE, pues aplicando una señal AC a frecuencias altas, permite estimar la resistencia eléctrica del hormigón o R_s (ver Figura 1-13) la cual se puede convertir a resistividad [80].

La resistividad del hormigón también puede ser usada como un parámetro para evaluar el estado de las barras de refuerzo. En la Tabla 1-12 se puede ver la probabilidad de corrosión de las armaduras en función de la resistividad. Además, se espera una relación inversamente proporcional entre la corrosión del acero con la resistividad del mortero [14].

Tabla 1-12. Riesgo de corrosión en función de la resistividad del hormigón [9,10].

Riesgo de corrosión	Valor de resistividad (Ohm.cm)
Despreciable	> 20000
Bajo	10000 – 20000
Alto	5000 - 10000
Muy alto	< 5000

Si bien la medición de los parámetros mencionados anteriormente da un indicio o una aproximación del estado en que se encuentra el acero, las medidas pueden ser variables y dependientes de algunos factores como es el caso de E_{Corr} que depende de la difusión de oxígeno, porosidad del mortero, entre otros. La única variable electroquímica que da con certeza el estado o la velocidad de corrosión real del acero es i_{Corr} . Gómez *et al.* [81] demostraron experimentalmente que hay una baja correlación entre variables las E_{Corr} , corriente límite de oxígeno (i_{O_2}) y resistividad del mortero con la i_{Corr} . Por lo tanto, es de gran importancia determinar este último parámetro (i_{Corr}) para establecer el nivel de degradación de las armaduras.

1.1.4.2 Tipo de sensores

Los diferentes tipos de sensores que existen dependen de cuáles principios fisicoquímicos usan para realizar las mediciones y de qué tipo de parámetros miden. Se conocen dos tipos de sensores: físicos y químicos. Los sensores *físicos* adquieren información a partir de la medición de algún parámetro que varía con los cambios en las propiedades físicas del sistema que no involucran reacciones químicas. Por otro lado, un sensor *químico* obtiene información de las transformaciones a partir de reacciones químicas y también de propiedades físicas del sistema. Además, dependiendo del principio de operación de los sensores, estos se pueden subdividir en sensores ópticos (responde a cambios de las propiedades ópticas del sistema como transparencia, reflexión, luminiscencia, fluorescencia, entre otros), sensores magnéticos (detecta cambios en las propiedades magnéticas de los materiales involucrados), sensores termométricos (reacciona a cambios de temperatura del sistema), sensores piezoeléctricos o acústicos (son sensibles a cambios y transformaciones másicas, especialmente superficiales), sensores electroquímicos (transforma las interacciones electroquímicas en las reacciones químicas involucradas en señales medibles como corriente, potencial, etc.), entre otros [82].

En la estimación de la durabilidad del hormigón reforzado existe un número limitado de sensores físicos, en comparación a la cantidad de sensores químicos disponibles. Debido a que la corrosión es uno de los mecanismos de degradación que más afecta la integridad de la estructura, el uso de los sensores químicos del tipo electroquímico son los de mayor interés y los que en las últimas décadas han sido objeto de estudio y desarrollo.

En la Figura 1-18 se clasifican los diferentes tipos de sensores electroquímicos en función de las técnicas de medición. Estas se pueden subdividir en dos tipos, en farádicas y no farádicas. Las técnicas no farádicas miden la corriente que circula entre electrodos inertes cuando es aplicada una señal alterna de potencial buscando analizar características del medio (por ejemplo, resistividad o conductividad eléctrica). Una técnica no farádica es la espectroscopia de impedancia electroquímica. Las técnicas farádicas, por su parte, analizan los procesos redox entre el material/medio; y estas pueden ser estáticas o potenciométricas (con flujo nulo de corriente o $i=0$) y dinámicas o amperométricas (con flujo de corriente o $i\neq 0$).

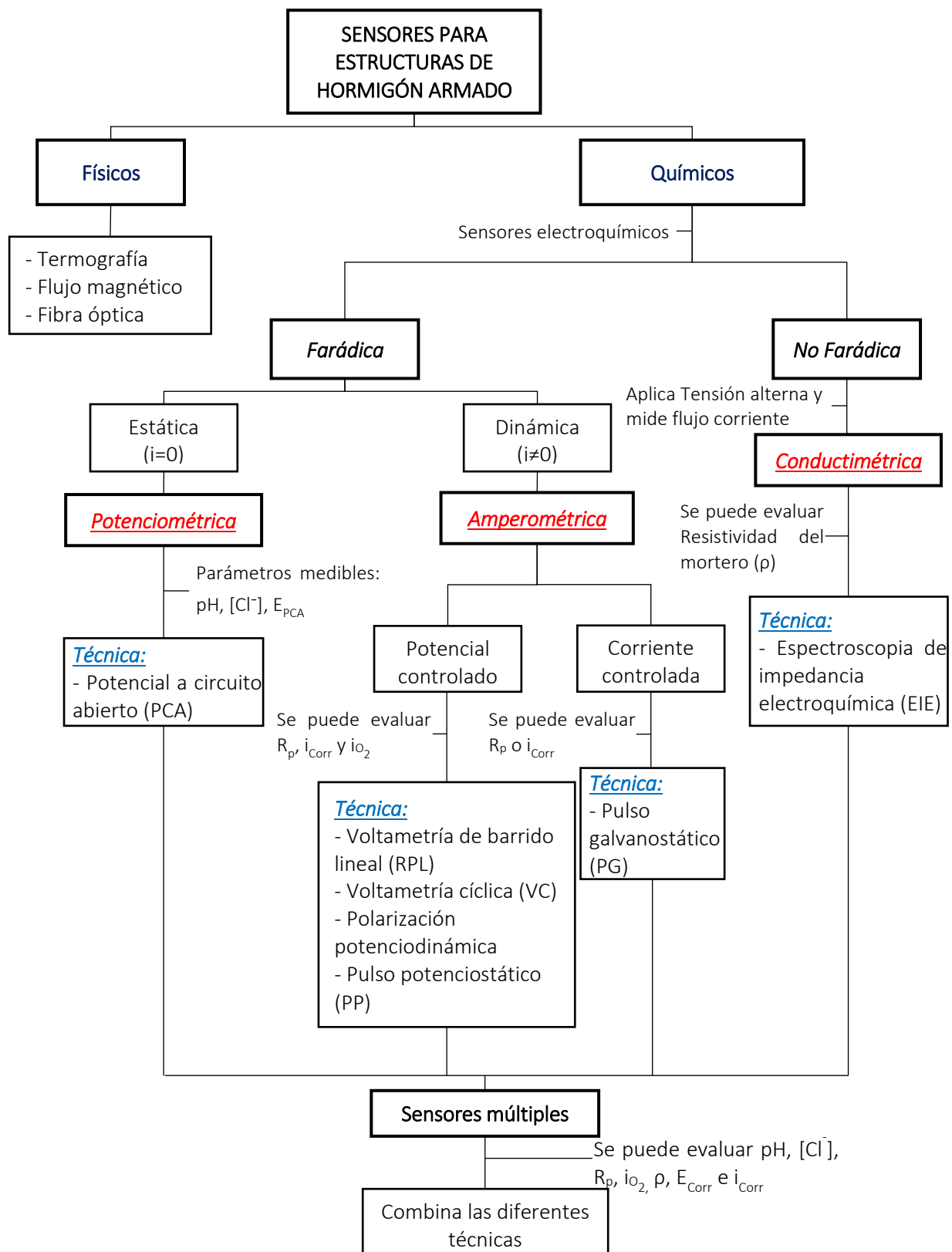


Figura 1-18. Tipos de sensores y técnicas de medición para estimar el nivel de corrosión de las armaduras. Modificado de [6].

Dentro de las técnicas estáticas está la medición de potencial de un metal respecto a un electrodo de referencia, o potencial a circuito abierto (PCA). Algunos ejemplos de sensores basados en este principio son los usados para medir E_{PCA} (usando electrodos de referencia de

calomel saturado, electrodos de óxido metálico mixto (MMO, por sus siglas en ingles), MnO_2 , entre otros.) [83–87], pH (donde usan electrodos de referencia de Ir/IrO₂, Ti/IrO₂) y la detección de la concentración de cloruro (usando electrodo de Ag/AgCl, principalmente). Estas mediciones y la precisión de los resultados han sido probadas en solución simulada de poro y en el hormigón [8,84,88].

En las técnicas dinámicas se puede controlar tanto el potencial como la corriente aplicada. En las técnicas de potencial controlado se mide la corriente generada cuando se hace un barrido de potencial o cuando es aplicado un valor constante. Algunas de las técnicas electroquímicas de este tipo son la resistencia a la polarización lineal o voltametría de polarización lineal (RPL), voltametría cíclica (VC), polarización potenciodinámica y pulso potencioestático (PP). En las técnicas de corriente controlada se mide la diferencia de potencial generado cuando es aplicado un determinado valor de corriente. El pulso galvanostático es un tipo de técnica de corriente controlada. Como se mencionó anteriormente estas técnicas permiten determinar los parámetros electroquímicos más importantes para evaluar la corrosión de las armaduras.

Algunos sensores basados en técnicas dinámicas pueden ser: sensores de oxígeno, los cuales pueden medir flujo de oxígeno o corriente límite de oxígeno (aplicando un potencial sobre electrodos, por ejemplo de platino, aceros inoxidables o aceros al carbono y midiendo la corriente generada) [66,89], sistema de escalera de ánodos (SENSORTEC) para medir el ingreso de Cl⁻, cambios de estado del acero (pasivo/activo) mediante el flujo de corriente en una serie de ánodos de acero al carbono respecto a un cátodo respecto al cátodo de titanio recubierto con platino) [15,90] y dispositivos que permiten determinar la velocidad de corrosión del acero mediante pulsos potencioestáticos o galvanostáticos (GECOR) [91,92].

Finalmente, existen sensores en los que su principio de funcionamiento se basa en la combinación de técnicas estáticas y dinámicas. Existen sensores conformados por diversos electrodos para determinar cloruro, pH, i_{corr} y resistividad eléctrica [83,84,93]. En la Tabla 1-13 se muestra un breve resumen de algunos dispositivos desarrollados a lo largo de las últimas décadas, para monitorear las diferentes variables que desempeñan un papel importante en la degradación por corrosión del acero de refuerzo.

Tabla 1-13. Diferentes sistemas de monitoreo de algunos parámetros electroquímicos que influyen la corrosión del acero de refuerzo.

Nombre del sensor	Características del sensor*	Técnicas electroquímicas de medición**	Parámetros medibles***	Uso y aplicación	Referencia
Sensor Ag/AgCl	Sensor para determinar la concentración de Cl^- en donde se usan electrodos de Ag/AgCl y se mide el potencial respecto a un ER de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$	PCA	E	Laboratorio (probetas de mortero con NaCl)	Climent-Llorca <i>et al.</i> [94]
Sensor de corrosión GECOR	Sensor que mide superficialmente y usa como ER el de Ag/AgCl y Cu/CuSO ₄ , EA de latón o acero Inox.	RPL	i_{Corr}	Laboratorio e in situ	Feliu <i>et al.</i> [92] Law <i>et al.</i> [91] Martínez y Andrade [66]
SENSORTEC (Anode-Ladder-System sensor y expansion-ring-system)	Sensor que usa ET de acero al carbono (Escalera de ánodos y sistema de anillo de expansión), ER/Cátodo de Ti, además tiene incorporada una termocupla	PCA, EIE y ZRA	i_{Corr} , E_{Corr} , ρ , T	In situ	Raupach y Schießl [15,90]
Sensor de polarización lineal embebido	Usa el principio de celda electroquímica de tres electrodos: ET de Acero al carbono, EA de acero inoxidable y ER de Ag/AgCl. Además, tiene integrado una termocupla y 4-pines de SS para medir la resistividad	RPL y PCA	i_{Corr} , E_{Corr} , ρ , T	In situ	Broomfield <i>et al.</i> [67]
Sensor galvánico	Considera un par galvánico cobre-acero al carbono, como método para determinar la i_{Corr} del acero de refuerzo a partir de la I_{Galv} del par	PCA, LPR, CPP y ZRA	E_{Corr} , i_{Corr} , I_{Galv}	Laboratorio (solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con NaCl)	Yoo <i>et al.</i> [16] Park <i>et al.</i> [17]
Sensor de corrosión	Evalúa la corrosión influenciada por Cl^- . Está formado por un sustrato de alúmina con un circuito de cables de hierro con diferentes resistencias eléctricas y establece la corrosión mediante los cambios de resistencia eléctrica del sensor	Resistencia eléctrica	Tiempo iniciación de la corrosión	Laboratorio (probetas de mortero con NaCl y expuestos a una solución con NaCl)	Lee <i>et al.</i> [95] Park <i>et al.</i> [96]
Sensores de dióxido de manganeso alcalino (MnO_2), MMO y grafito	Los electrodos de MnO_2 , MMO y grafito se usan como electrodos de referencia para monitorear la corrosión del acero	CPP y EIS	E_{Corr} , E vs i	Laboratorio (electrodos embebidos en mortero con NaCl)	Muralidharan <i>et al.</i> [85]

Sensor de cloruro multiprobeta	Conformado por 5 alambres de Ag/AgCl con 1 cm de espaciado entre ellos. Usa la ecuación de Nernst para relacionar el potencial de los alambres con la $[Cl^-]$: $E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \log[Cl^-]$	PCA	$[Cl^-]$	Laboratorio (probetas de mortero expuesto a solución con cloruro)	Montemor <i>et al.</i> [86]
Sensor combinado de Cl^- /pH	Usa como ER uno de Ir/IrO ₂ para la medición del pH y el Ag/AgCl como sensor de cloruro, ET de acero al carbono y un anillo de malla de titanio platinizado como EA. Se obtienen las siguientes relaciones para calcular la $[Cl^-]$ y pH a partir del potencial: $E_{(ENH, 298K)} = 0,224 - 0,0592 \cdot \log[Cl^-] \text{ y}$ $E_{(ENH, 298K)} = 656,9 - 59,73pH$	PCA	$[Cl^-]$ y pH	Laboratorio (solución de Ca(OH) ₂ y probetas de mortero)	Du <i>et al.</i> [88]
Sensor de oxígeno	Usa una celda electroquímica con un ET de acero al carbono, EA de platino y ER de Hg/HgO (0,1 M KOH) para las pruebas en solución de Ca(OH) ₂ y en ensayos en probetas de mortero usa como EA barras de grafito y como ER un MMO	PC y EIE	i_{O_2} , $[O_2]$, ρ	Laboratorio (Solución Ca(OH) ₂ y probetas de mortero)	Correia [89]
Sensor superficial y embebido de corrosión	Ambos sensores tienen ER de Ti, MnO ₂ , Ag y Pb; un EA de acero Inox. y como ET las barras de refuerzo	PG y PCA	i_{Corr} , E_{Corr} , ρ , T	In situ	Martínez y Andrade [66]
Sensor de corrosión	Tiene una configuración en donde usa un ET de acero al carbono, ER de MMO titanio activado y Ag/AgCl, 2 EA de acero Inox. 316 y una termocupla	PC y RPL	R_p , ρ , i_{O_2} , T, i_{Corr} , $[Cl^-]$	Laboratorio (probetas de mortero)	Duffó y Farina [83]
Sensor galvánico	Mediante un par galvánico de acero inoxidable-acero al carbono se determina la i_{Corr} en función de la I_{Galv} : $I_{Corr} \approx 10^{9/2} I_{Galv}^{6/5}$	PP y ZRA	R_p , i_{Corr} e I_{Galv}	Laboratorio (solución de Ca(OH) ₂)	Pereira <i>et al.</i> [18]
Sensor galvánico	Consiste en un par galvánico cobre-acero al carbono	ZRA	i_{Galv}	Laboratorio (solución de Ca(OH) ₂ con NaCl)	Yoo <i>et al.</i> [19]
Sensor multifuncional	El dispositivo tiene integrado un ER de Ti/IrO ₂ como sensor de pH, otro ER de Ag/AgCl como sensor de cloruro y MnO ₂ como ER para las medidas de polarización. También tiene un ET de acero al carbono	PCA y RPL	$[Cl^-]$, pH, E_{Corr} , i_{Corr}	Laboratorio e in situ	Dong <i>et al.</i> [84]

	y EA de acero Inox. Usa las siguientes expresiones para determinar el pH y $[Cl^-]$: $E_{ECS} = 670,3 - 8,4pH$ y $E_{ECS} = 11,8 - 49,1\log[Cl^-]$				
Sensor de corrosión multiparámetro	Usa como ET una configuración multi-electrodos de acero al carbono, un alambre de Ag/AgCl como medidor de $[Cl^-]$, un sensor de pH, tiene un ER y 4 pines de acero Inox (para medir la resistividad por método Wenner)	PCA y RPL	$[Cl^-]$, pH, E_{Corr} , i_{Corr}	Laboratorio	Yu y Caseres [93]
MCS (Multi-Cell Sensor)	Sensor constituido por 6 ánodos, un cátodo de Ti/MMO (titanio recubierto de óxidos metálicos mixtos), un ER de Ti/MnO ₂ y tres sensores de cloruro de polvo de Ag y AgCl compactado. Se usó la relación $E = -78,028\log[Cl^-] + 190,75$ para determinar la $[Cl^-]$ en función del potencial medido. Además establecieron una relación de i_{Corr} en función de $[Cl^-]$ y R_s $\ln i_{Corr} = 4,55 + 0,78\ln[Cl^-] - 0,73 \times 10^{-3} R_s$	PCA, EIE, RPL	E_{Corr} , R_p , i_{Galv} , $[Cl^-]$ y p	Laboratorio (sensor embebido en mortero con NaCl)	Lu y Ba [20]
Sensor de corrosión	El sistema está conformado por un ET de acero al carbono, un EA de acero Inox. 316, un p-pseudo ER de titanio y una termocupla.	PCA, PC y RPL	E_{Corr} , i_{Corr} , p y T	Laboratorio (sensor embebido en probetas de mortero expuesto a diferentes condiciones)	Jeong <i>et al.</i> [97]
Monlcorr ^{Pat.}	Usa el sensor MonlCorr, determinando parámetros de corrosión como E_{Corr} a partir del electrodo de referencia de grafito.	PCA, RPL y	E_{Corr} , R_p	Laboratorio (probetas de mortero con NaCl)	Romano <i>et al.</i> [98]
Sensor de corrosión basado en una celda electroquímica de tres electrodos	Sensor está constituido por 4 ET de acero Q235, 2 EA de acero Inox. y como ER 4 electrodos de titanio. Usa la expresión $I_{Corr} = 0,671 I_a$ para determinar la i_{Corr} a partir de la corriente medida por polarización anódica	PA, RPL y PCA	i_{Corr} , E_{Corr} , i_a	Laboratorio (Probetas mortero expuesto a una solución de NaCl)	Xu <i>et al.</i> [99]
Sensor de potencial y corrosión	Se usa un sensor de MnO ₂ para determinar el potencial y un sensor embebido formado por un EA de acero Inox, un ER de MnO ₂ y ET de acero al carbono	PCA, CPP y RPL	E_{Corr} , i_{Corr}	Laboratorio (probetas de mortero donde se varia el contenido de Cl^-)	Karthick <i>et al.</i> [12]

Sensor galvánico combinado con la técnica de resistencia electrónica	Sensor formado por un par acero inoxidable-acero al carbono. Cuenta con 2 electrodos de acero y un electrodo de acero inoxidable. Además cuenta con un EA de platino y se midieron los potenciales respecto al electrodo de calomel saturado. Se establece la siguiente relación: $i_{Corr} = 10,86 i_{Galv} - 10^{-5}$	RPL, CPP y ZRA	I_{Galv} , E_{Corr} , i_{Corr} , V_{Corr}	Laboratorio (soluciones de poro de Ca(OH) ₂ con diferente cantidad de NaCl y pH)	Xu <i>et al.</i> [21]
FCME (Fabricated Corrosion rate Monitoring Electrode)	El sensor es una celda de 3 electrodos, formado por un ER de NiCe _{0,5} Fe _{1,5} O ₄ y EA de acero Inox 316, conectado con barras de refuerzo de acero al carbono	PCA, EIS y CPP	E_{Corr} , i_{Corr} y V_{Corr}	Laboratorio (Solución simulada de poro y probetas de mortero, ambas con cloruro)	Karthick <i>et al.</i> [100]
Sensor pasivo inalámbrico	Determina el potencial entre dos electrodos, como ánodo un electrodo de Ag/AgCl y como cátodo uno de platino. Usa una expresión basada en la ecuación de Nernst para determinar [Cl ⁻]: $E = E_0 - 59,21 \cdot \log[Cl^-]$	PCA	E	Laboratorio (probetas de mortero con NaCl)	Zhou, <i>et al.</i> [101]
Sensor electroquímico basado en un electrodo serigrafiado	El dispositivo es un p-seudo electrodo de Ag con grafito y una tinta aislante, el cual se pone en contacto con el hormigón con una electrolito polimérico de gel de Agar. Establece la probabilidad de corrosión del acero por medición del potencial respecto al electrodo de Ag	PCA	E_{Corr}	Laboratorio (probetas de mortero con CaCl ₂ y NaHCO ₃)	Sassolini <i>et al.</i> [102]

*ET: Electrodo de trabajo, EA: electrodo auxiliar y ER: Electrodo de referencia

**PCA: Potencial a circuito abierto, RPL: resistencia a la polarización lineal, EIE: Espectroscopia de impedancia electroquímica, PG: Pulso galvanostático, PP: pulso potencioestático, ZRA: Zero resistance ammeter, PA: polarización anódica, PC: polarización catódica, CPP: Curva polarización potenciodinámica.

***E: Potencial, i Densidad de corriente, i_{Corr} : Densidad de corriente de corrosión, E_{Corr} : Potencial de corrosión, ρ resistividad eléctrica del hormigón, R_s resistencia eléctrica del hormigón [Cl⁻] concentración de cloruro, [O₂] concentración de oxígeno, i_a : corriente medida por polarización anódica y V_{Corr} velocidad de corrosión.

1.1.4.3 Sensor de par galvánico

Los sensores de pares galvánicos usados como método para determinar la velocidad de corrosión, son dispositivos relativamente sencillos, ya que están constituidos por un par galvánico formado por dos metales con características electroquímicas diferentes, conectadas eléctricamente e inmersas en un medio conductor (electrolito). Debido a la fuerza impulsora o a la diferencia de potencial entre los potenciales de corrosión de cada metal por separado (como se discutió en la sección 1.1.3.3) el par galvánico tiene tendencia a sufrir corrosión galvánica y, por lo tanto, se generará un flujo de corriente. La medición de esta corriente no requiere instrumentación muy complicada y la duración de las medidas son relativamente cortas (segundos o minutos).

Este tipo de sensores ha sido usado en otras áreas diferentes a la industria de la construcción. Choi *et al.* [103–105] presentaron un trabajo en donde demuestran la viabilidad del uso de este tipo de sensores en la determinación de la corrosión de tuberías de transporte de agua subterránea. Agarwala [106] reportó el uso de pares galvánicos de Cd-Au y Ni-Au para analizar el nivel de corrosión de algunos componentes en bases militares, cubierta de vuelos en portaaviones, incluso en zonas de almacenamiento de aviones y armas. También McSpadden y Kelley [107] emplearon el par acero-latón para el estudio de la corrosión de algunos componentes usados en el procesamiento de petróleo, como sistemas de almacenamiento e inyección de gas, tanques de colección de gas y fluidos de perforación, entre otros; donde el ambiente corrosivo puede ser muy agresivo debido a la presencia de agentes químicos como ácido acético, H_2S , CO_2 , aguas contaminadas y líquidos de perforación, etc. Sin embargo, existen pocos trabajos de investigación respecto al desarrollo y uso de este tipo de sensores en la determinación de la corrosión del acero de refuerzo [13–21].

En 1997 Gulikers [13] demostró la viabilidad del uso del principio de par galvánico como método de monitoreo *in situ* de la corrosión, si se solucionan algunos problemas operacionales, como por ejemplo, una selección apropiada de los electrodos del par, conexiones eléctricas confiables, equipamiento de medición adecuados y un control de factores externos que pueden afectar el comportamiento del par, como corrientes parásitas, campos electromagnéticos, entre otros. Feliu *et al.* [14] encontraron una buena relación entre la i_{corr} del acero calculado a partir de R_p y la ecuación de Stern-Geary con la i_{Galv} de dos pares galvánicos Zn-Cu y Zn-Fe, embebidos en mortero. Raupach y Schielßl [15] estudiaron el ingreso de Cl^- y CO_2 mediante la medición de la corriente en un par acero al carbono-acero inoxidable

embebido en mortero, demostrando que es posible detectar el cambio de estado del acero, de pasivo a activo, ya que la corriente presenta un incremento abrupto cuando se alcanzan las condiciones de depasivación en la superficie del ánodo. Yoo *et al.* [16] y Park *et al.* [17] estudiaron el comportamiento de los pares cobre-acero al carbono y acero inoxidable 304-acero al carbono en solución simulada de poros y en mortero; y obtuvieron en solución de poros una buena correlación entre i_{Corr} con la I_{Galv} en el par acero inoxidable-acero al carbono en comparación con el par cobre-acero al carbono; por el contrario, el comportamiento en mortero fue diferente, pues el cobre-acero al carbono evidenció una correlación entre i_{Corr} e I_{Galv} mientras que el par acero inoxidable-acero al carbono no. Pereira *et al.* [18] estudiaron el comportamiento del par acero inoxidable-acero al carbono en solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ modificando la concentración de CO_2 , de cloruro y de oxígeno; y determinaron una correlación entre la corriente galvánica en estas condiciones y encontraron factible el uso del par para detectar cambios de estado del acero, estableciendo que el acero se encuentra en estado pasivo con valores de $I_{\text{Galv}} < 1,4 \times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ y en estado activo con $I_{\text{Galv}} > 1 \times 10^{-3} \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Yoo *et al.* [19] analizaron la posibilidad del uso de sensores galvánicos como procedimiento para monitorear la corrosión del acero de refuerzo en sistemas con protección catódica o por la inclusión de corrientes parásitas; y encontraron que el sensor con el par cobre-acero al carbono es sensible a los cambios de corriente debido al sistema de protección, permitiendo establecer si el acero está correctamente protegido o no. Lu y Ba [20] midieron la I_{Galv} de un par formado por un ánodo de acero y un cátodo de titanio/mezcla de óxidos para correlacionar la corriente de la celda con el riesgo de corrosión del acero; estableciendo que a mayor I_{Galv} mayor riesgo de corrosión debido al aumento de la concentración de cloruro en el mortero; lo que indica que mediante el uso de par galvánico y midiendo la corriente es posible determinar el tiempo de iniciación de la corrosión. Finalmente, Xu *et al.* [21] estudiaron el comportamiento del par formado por acero inoxidable-acero al carbono en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. En solución sin Cl^- obtuvieron I_{Galv} negativas lo que indica que debido a la pasividad del acero la polaridad del par cambia, es decir, que el acero al carbono pasa de ser el ánodo al cátodo del par, ya que el potencial de corrosión del acero al carbono pasa a ser mayor que el potencial del acero inoxidable. Sin embargo, cuando la solución contiene Cl^- la capa pasiva del acero se ve afectada lo que genera una disminución del potencial del AC, a valores inferiores al potencial del acero inoxidable, generando un aumento de la I_{Galv} y midiendo valores positivos, lo que hace que el acero al carbono vuelva a ser el ánodo. También

demonstraron que mediante el uso del par galvánico y la medición de I_{Galv} se puede identificar el momento de la depasivación del acero influenciada por la presencia de cloruro.

En base en todo lo anterior, en el presente trabajo de investigación se estudiará la viabilidad de usar el principio del par galvánico para el desarrollo de sensores de corrosión que sirvan como método sencillo de monitoreo del nivel de degradación de las armaduras en cualquier estructura de hormigón armado. Para esto se estudiaran diferentes materiales para seleccionar el par galvánico que mejor represente el comportamiento corrosivo del acero de refuerzo, para así determinar la densidad de corriente o velocidad de corrosión mediante una sencilla medición de corriente galvánica por la técnica ZRA. Este sensor debe estar conformado por el par más efectivo y quedaría embebido dentro de la estructura real, expuesto a las mismas condiciones de las armaduras (ver Figura 1-19) reflejando, con los cambios de corriente galvánica, cualquier cambio de estado del acero.

La implementación de este tipo de principios en el control/monitoreo de la corrosión tiene algunas ventajas en comparación con otros dispositivos comerciales, entre ellas está la fácil medición e interpretación de la única variable a analizar (I_{Galv}), la no utilización de fuentes externas de corriente evitando que los electrodos del par se polaricen, manteniendo los potenciales cercanos a un estado estacionario o estado estable evitando un incremento innecesario del deterioro del ánodo y el cátodo. También son de fácil construcción, manipulación y de bajo costo; ya que la celda estaría constituida por dos electrodos únicamente, el ánodo sería del mismo acero usado en las armaduras y el cátodo de un material a seleccionar.

Para realizar este estudio, inicialmente se realizó una caracterización electroquímica tanto del acero al carbono (AC) como de los metales propuestos como posibles cátodos del par embebidos en probetas de mortero y expuestos a diferentes condiciones medioambientales. Los metales candidatos a ser cátodos son el acero inoxidable AISI 304 (SS), cobre (Cu) y titanio (Ti) de pureza comercial. Posteriormente, se fabricaron probetas de mortero con los diferentes metales embebidos formando pares galvánicos con el acero al carbono, con el fin de establecer una relación entre la corriente galvánica de los pares formados y la densidad de corriente de corrosión del acero. El aporte de este trabajo se enfoca en analizar la factibilidad del principio del par galvánico como método de evaluación de la corrosión del acero en diferentes condiciones ambientales, es por esto que fueron evaluados en 6 medios diferentes,

que incluyen a los ambientes más comunes a los que cualquier tipo de estructura de hormigón armado puede estar expuesto.

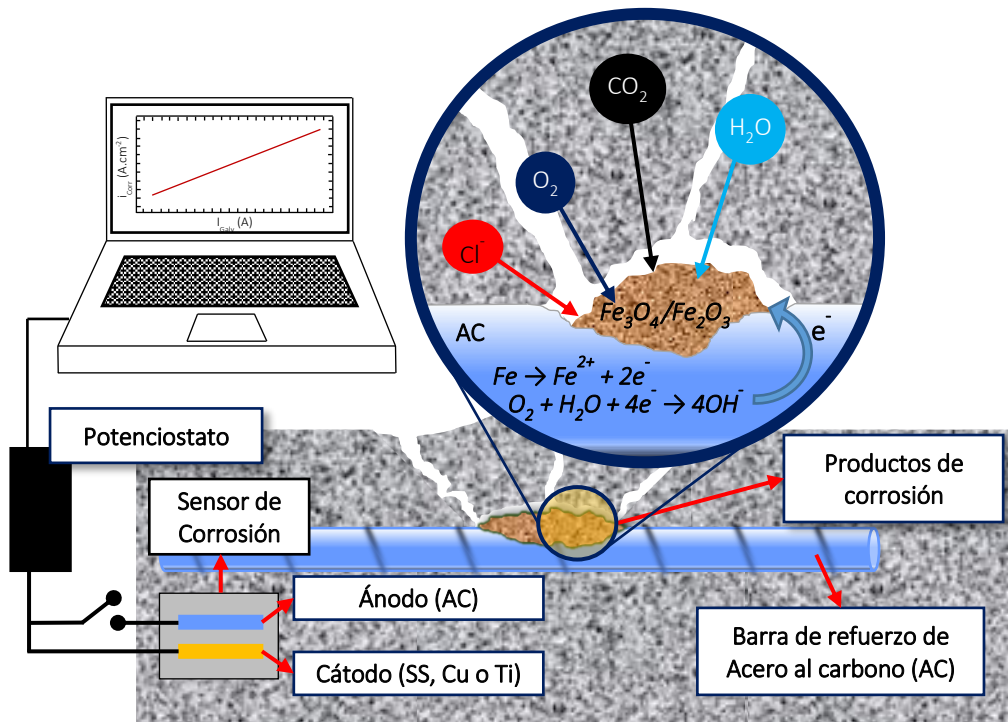


Figura 1-19. Sensor de corrosión para estructuras de hormigón armado, basado en el principio de par galvánico.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En presente capítulo se describirán los materiales y metodologías empleadas durante el desarrollo de la tesis.

2.1 MATERIALES

2.1.1 Materiales metálicos

En este trabajo de investigación se emplearon cuatro materiales metálicos diferentes para estudiar su comportamiento electroquímico cuando están embebidos en mortero y al formar pares galvánicos. Los metales usados fueron acero al carbono SAE 1040 (AC), de composición similar al material usado como material de refuerzo en estructuras de hormigón armado [108,109], acero inoxidable AISI 304 (SS, por sus siglas en inglés *Stainless Steel*), cobre puro (Cu) y titanio puro (Ti) (ver Figura 2-1). La composición química de los materiales se muestra en la Tabla 2-1.

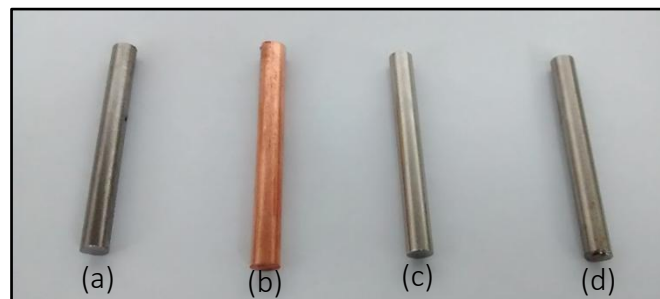


Figura 2-1. Barras metálicas usadas en el presente trabajo: (a) acero al carbono SAE 1040 (AC), (b) cobre puro (Cu), (c) acero inoxidable AISI 304 (SS) y (d) titanio puro (Ti).

Tabla 2-1. Composición química de los materiales usados.

Material	Composición elemental (% P/p)				
	Fe	C	Cr	Si	Ni
Acero al carbono SAE 1040 (AC)	Balance	0,39	0,04	0,3	0,02
Acero inoxidable AISI 304 (SS)	Fe	C	Cr	Ni	Mo
	Balance	0,06	18,9	8,3	0,37
Cobre puro (Cu)	Cu	Fe	Ni	Ti	Mn
	Balance	0,015	0,012	<0,03	<0,004
Titanio puro (Ti)	Ti	Fe	Si	Ni	Cr
	Balance	0,04	0,23	0,02	0,01

Los cuatro metales, en forma de barras de 0,6 cm de diámetro, se cortaron en segmentos de 6 cm de longitud. Las barras fueron usadas en condiciones *as-received*; y cada barra fue desengrasada con acetato de etilo en un baño ultrasónico durante 15 min, antes de ser embebida en mortero.

2.1.2 Mortero

El mortero fue fabricado con una relación de cemento/arena/agua de 1:3:0,6. El cemento usado fue cemento portland normal (CPN 40ARS, Loma NegraTM), cuya composición química se muestra en la Tabla 2-2. La arena empleada cumple las especificaciones técnicas de la norma ASTM C778-06 [110] (ver Tabla 2-3).

Tabla 2-2. Composición química del cemento portland normal (CPN 40ARS, Loma NegraTM).

Composición química (%)	
Oxido de calcio (CaO)	63,82
Dióxido de silicio (SiO ₂)	19,86
Oxido férrico (Fe ₂ O ₃)	4,19
Oxido de aluminio (Al ₂ O ₃)	4,11
Trióxido de azufre (SO ₃)	1,73
Oxido de magnesio (MgO)	1,6
Oxido de potasio (K ₂ O)	0,93
Oxido de sodio (Na ₂ O)	0,01
Cloruro (Cl ⁻)	0,03
Perdida por calcinación	0,87
Residuo insoluble	2,65

Tabla 2-3. Caracterización de la granulometría de la arena [110].

Tamiz	Pasante (%)	
	Arena de trabajo	Norma ASTM C778
1,18 mm (No. 16)	97	100
600 µm (No. 30)	84	96-100
300 µm (No. 50)	20	20-30
150 µm (No. 100)	1	0-4

El mortero se fabricó de acuerdo al procedimiento indicado en la norma ASTM C305-99 [111]. Se usó una mezcladora COSACOV, cuyas especificaciones técnicas cumplen con los requisitos mencionados en la norma. El procedimiento de mezcla del cemento, arena y agua,

se realizó en ambiente de laboratorio a temperatura de 25 °C y una humedad relativa (HR) del 60% aproximadamente. El procedimiento de mezclado fue el siguiente:

1. Se depositó agua desmineralizada (de alta pureza) en el recipiente de la mezcladora.
2. El material cementíceo se agregó al recipiente con agua y se mezcló a baja velocidad (62 rpm), durante 30 s.
3. Posteriormente, la arena se adicionó durante 30 s, mientras se seguía mezclando a baja velocidad.
4. Finalizada la adición de la arena, se aumentó la velocidad de mezcla a una velocidad media (125 rpm), manteniendo la velocidad durante 30 s.
5. La mezcla se dejó reposar durante 90 s. En los primeros 15 s se desprendió el mortero adherido en las paredes del recipiente de la mezcladora.
6. Finalmente, se volvió a agitar la mezcla a velocidad media durante 60 s.

Durante el proceso de fabricación de las probetas de mortero, a algunas probetas se les adicionó 5% en peso, respecto al peso del cemento, de ion Cl^- (por adición de NaCl). Una vez finalizado el proceso de mezclado y obtenido un mortero con una distribución homogénea de sus componentes, se vertió en moldes metálicos previamente acondicionados con la configuración final de las barras metálicas. Se realizó el proceso de varillado como método de compactación y eliminación de burbujas del mortero. Posteriormente, los moldes metálicos con el mortero colado fueron cubiertos con una película plástica para evitar la evaporación de agua, durante 24 h de fraguado en ambiente de laboratorio. Pasado ese periodo, las probetas de mortero se desmoldaron y se identificaron; luego se dispusieron en cámaras de humedad controlada durante 28 días con HR de 98% (curado húmedo). Este porcentaje de humedad es alcanzada usando una solución saturada de sulfato de potasio la cual tiene una solubilidad de 12 g.L^{-1} [112,113]. Finalmente, después del curado, las probetas de mortero se expusieron a los ambientes de interés (ver Figura 2-2).

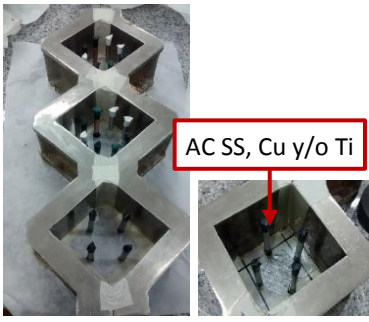
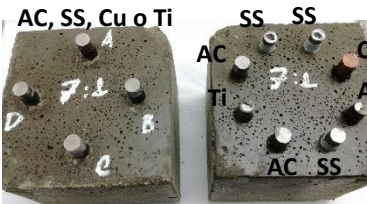
		
a. Preparación del mortero.	b. Acondicionamiento de moldes	c. Colada del mortero en los moldes
		
d. Desmolde e identificación de probetas.	e. Curado húmedo durante 28 días	f. Exposición de las probetas en cada condición.

Figura 2-2. Procedimiento para la preparación de las probetas de mortero con las barras embebidas.

2.1.3 Condiciones de exposición para las probetas de mortero.

Luego del curado húmedo, las probetas de mortero se expusieron a las siguientes condiciones ambientales:

- Ambiente de laboratorio: unas probetas fueron expuestas al ambiente de laboratorio, con temperatura y humedad relativa de 20 ± 6 °C y 66 ± 17 %, respectivamente.
- Ambiente con alto % de HR: algunas probetas fueron expuestas a humedad controlada del 98%; este porcentaje de humedad relativa se logró usando una solución saturada de sulfato de potasio [112,113].
- Soluciones de inmersión: otras probetas fueron sumergidas parcialmente en agua pura y en una solución acuosa de NaCl al 3,5 % en peso, la cual simula el contenido de cloruro en el agua de mar [114].

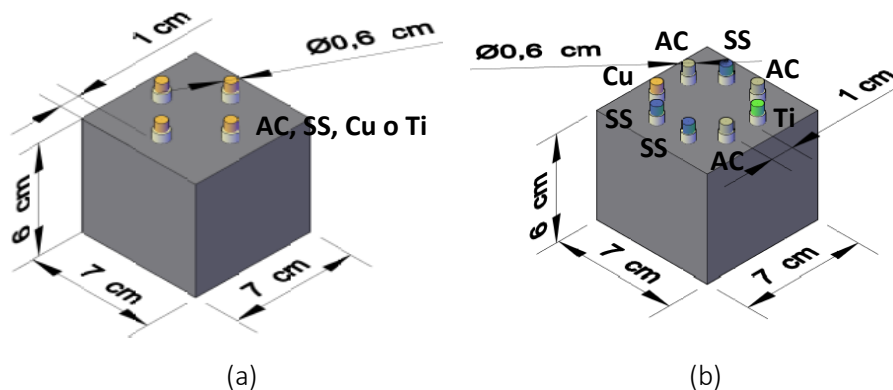
En la Tabla 2-4 se pueden ver las condiciones a las que se expusieron las probetas de mortero y la notación usada en la presentación de los resultados a lo largo de este trabajo.

Tabla 2-4. Variables ambientales a las que fueron expuestas las probetas de mortero.

Condición de exposición	Notación	Abreviatura
1. Probetas de mortero sin Cl^- expuestas en HR de laboratorio	$0\%\text{Cl}^-$ HR lab	CD1
2. Probetas de mortero con $5\%\text{Cl}^-$ expuestas en HR de laboratorio	$5\%\text{Cl}^-$ HR lab	CD2
3. Probetas de mortero sin Cl^- expuestas en ambiente de 98% HR	$0\%\text{Cl}^-$ 98%HR	CD3
4. Probetas de mortero con $5\%\text{Cl}^-$ expuestas en ambiente de 98%HR	$5\%\text{Cl}^-$ 98%HR	CD4
5. Probetas de mortero sin Cl^- inmersas en H_2O sin Cl^-	$0\%\text{Cl}^-$ H_2O	CD5
6. Probetas de mortero sin Cl^- inmersas en $\text{H}_2\text{O} + 3,5\%\text{Cl}^-$	$0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O} + 3,5\%$	CD6

2.1.4 Configuración de las probetas de trabajo

Se usaron probetas prismáticas de mortero de dimensiones de $7 \times 7 \times 6 \text{ cm}^3$, con las diferentes barras metálicas embebidas a una distancia de la superficie de 1 cm (espesor de recubrimiento), como se muestra en la Figura 2-3. Adicionalmente, las zonas de la barra metálica en la interfaz mortero/aire y los extremos de cada barra se aislaron con una cinta adhesiva de PVC, resistente a especies corrosivas alcalinas, para evitar corrosión por rendijas y para delimitar un área superficial en contacto directo con el mortero.

**Figura 2-3.** Probetas de mortero (a) Tipo I y (b) Tipo II.

Se fabricaron dos tipos de probetas (Ver Figura 2-3):

✓ **Probetas tipo I:** Probetas con cuatro barras del mismo metal (AC, SS, Cu o Ti) embebidas en mortero (Figura 2-3-a). Se usaron para evaluar el comportamiento electroquímico de los cuatro metales propuestos y determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del AC en las diferentes condiciones.

Probeta tipo II: Probetas con ocho barras embebidas, formando pares: acero inoxidable-acero al carbono (SS-AC), cobre-acero al carbono (Cu-AC), titanio-acero al carbono (Ti-AC) y acero inoxidable-acero inoxidable (SS-SS), cada una (Figura 2-3-b). Las probetas tipo II se usaron para medir la corriente galvánica (I_{Galv}) que fluye entre las barras de AC y los otros

metales en los tres pares galvánicos considerados. Además, se agregó un par SS-SS para medir el flujo de oxígeno y la resistividad del mortero en cada condición ambiental. Se fabricaron probetas tipo II con dos diferentes relaciones de áreas entre el ánodo y cátodo (A:C): una con igualdad de área anódica y catódica (1:1) (área de 5,65 cm²) (ver Figura 2-4-a) y otra con relación A:C de 1:7, esta última se logró disminuyendo el área del ánodo (de 5,65 a 0,94 cm²) e incrementando el área del cátodo (desde 5,65 a 6,6 cm²) (ver Figura 2-4-b). Esto se realizó para estudiar la influencia del cambio de área de los electrodos en las mediciones de I_{Galv} .

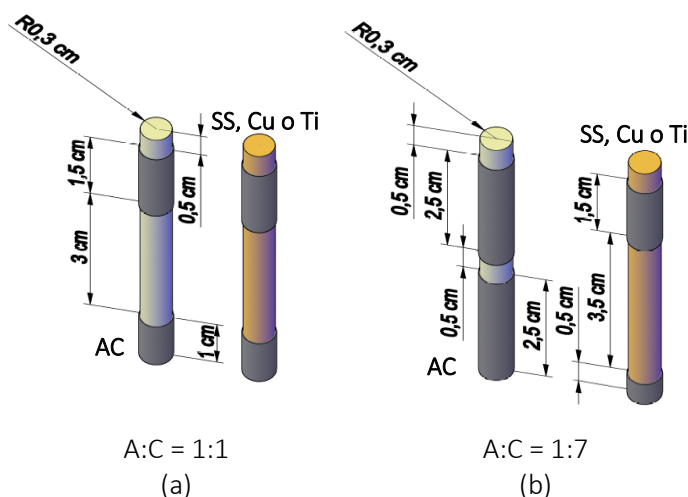


Figura 2-4. Relación A:C de los electrodos: (a) 1:1 y (b) 1:7

Después de llevar a cabo el monitoreo de las principales variables electroquímicas de las probetas con los pares galvánicos con relación A:C de 1:1 y 1:7 durante 730 días, y como se verá en el capítulo de resultados y discusión (Capítulo 3), se decidió fabricar probetas con relación A:C de 1:15 (ver Figura 2-5). Estas probetas están constituidas únicamente por dos pares Cu-AC para medir I_{Galv} , un par SS-SS y dos barras de AC que sirvieron para medir la i_{Corr} . El incremento de la relación A:C está justificada por el hecho de que se quiso corroborar si existe un mejor ajuste entre i_{Corr} e I_{Galv} con el cambio de relación A:C, siendo éste el motivo por el cual el periodo de monitoreo de estas probetas fue menor al de las probetas con relación 1:1 y 1:7. Los pares con relación 1:15 se monitorearon durante 430 días.

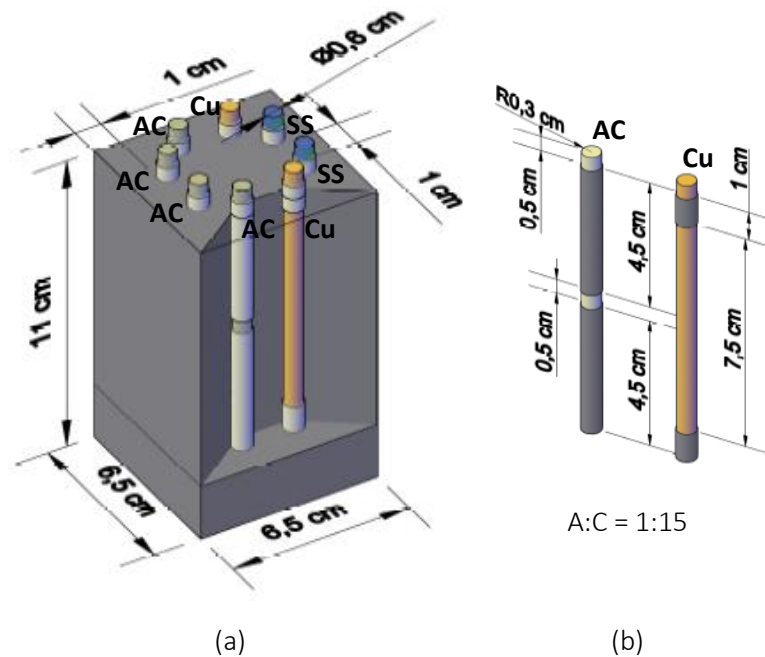
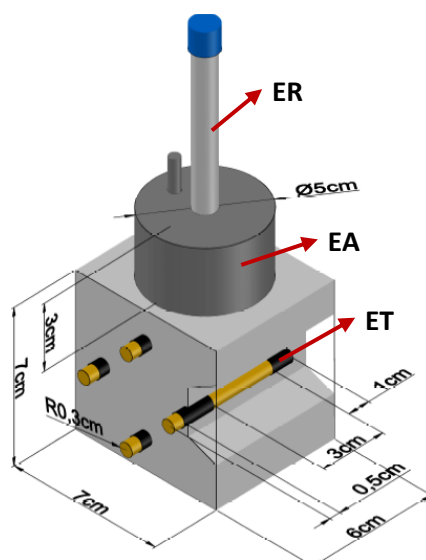


Figura 2-5. Configuración de las probetas de (a) mortero para el par galvánico (b) Cu-AC con relación A:C de 1:15.

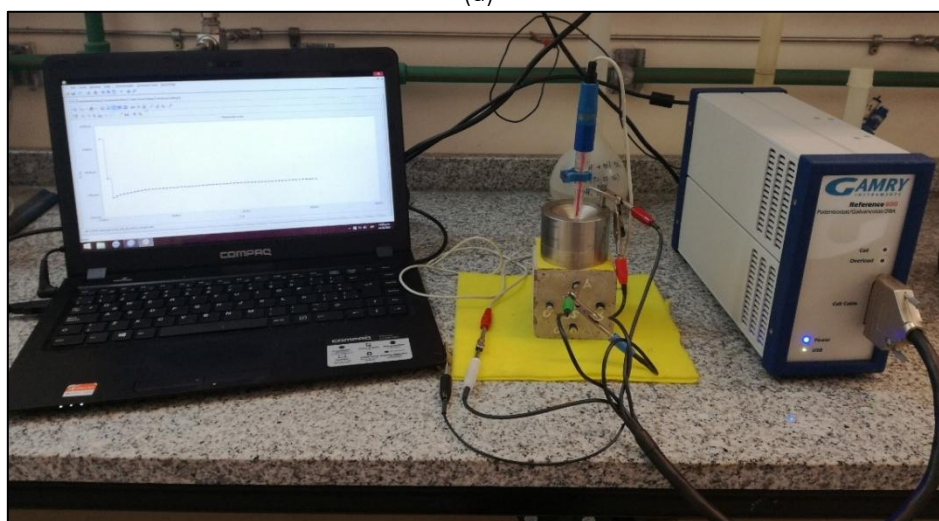
Además, se fabricaron probetas tipo I y II (ver Figura 2-4) con relación A:C de 1:7, para estudiar el tiempo necesario para que se alcance la pasividad de las barras de acero al carbono y el comportamiento de los pares galvánicos durante los 28 días del curado húmedo de las probetas. Este tipo de probetas se empleó también para monitorear el comportamiento de la I_{Galv} de los pares y la i_{Corr} de las barras AC cuando a una misma probeta se le hace variar el porcentaje de HR del ambiente, presentando ciclos de HR entre 98 % y humedad del laboratorio ($66 \pm 17 \% \text{HR}$).

2.1.5 Caracterización del comportamiento electroquímico de los metales

La caracterización electroquímica de los cuatro metales (AC, SS, Cu y Ti) se realizó en probetas tipo I, con cuatro barras del mismo metal, después de 28 días de curado y 30 días de exposición en cada uno de los ambientes seleccionados (Tabla 2-4). Para los ensayos electroquímicos se usó un potenciostato-galvanostato Gamry Reference 600. Se utilizó como electrodo de referencia (ER) a un electrodo de calomel saturado (ECS), como electrodo auxiliar o contraelectrodo (EA) un cilindro de 5 cm de diámetro de acero inoxidable ferrítico y como electrodos de trabajo (ET) cada una de las barras metálicas embebidas en el mortero (ver Figura 2-6).



(a)



(b)

Figura 2-6. Montaje para las pruebas electroquímicas: (a) electrodos usados en las medidas y (b) montaje en el laboratorio.

2.1.5.1 Técnicas de caracterización electroquímica

Cada prueba realizada en la caracterización se llevó a cabo por cuadruplicado para comprobar la repetitividad de los resultados. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron:

❖ Medición del Potencial a circuito abierto (PCA): Esta medida se realizó para ver la variación del potencial en función del tiempo, usando la configuración mostrada en la Figura 2-6, durante una hora aproximadamente. Los valores de los potenciales medidos en este trabajo son presentados respecto al potencial del electrodo referencia de calomel saturado (ECS).

❖ Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE): la EIE fue usada después de obtener un valor de E_{Corr} estable (medida por PCA), para determinar la resistencia eléctrica del mortero (R_s) y poder realizar corrección por caída óhmica de las curvas de polarización

potenciodinámicas. Para ello, se aplicó una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud en cada barra metálica, realizándose un barrido de frecuencia entre 10^5 y 10^2 Hz, midiéndose la impedancia real a 1 kHz. Este procedimiento se implementó, y se empleó para el análisis el circuito equivalente de Randles (ver Figura 1-14, página 35). La consideración de este circuito se basa en que a altas frecuencias la resistencia pura (R_s) es equivalente a la resistencia de la solución, siendo en este caso la resistencia eléctrica del mortero. Los valores de resistencia fueron tomados a altas frecuencias en donde el ángulo de fase es cercano a cero y el módulo de la impedancia es independiente de la frecuencia.

❖ Curva de polarización potenciodinámica cíclica (CPP): Las CPP se usaron para caracterizar el comportamiento electroquímico de cada metal en todos los sistemas propuestos (Tabla 2-4). El trazado de las CPP se realizó, posterior a las mediciones de PCA y EIE, a una velocidad de barrido de $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ desde un potencial inicial de $-0,3 \text{ V}$ (E_{inicial}) respecto al E_{Corr} , hasta un potencial final (E_{final}) de $+1,5 \text{ V}$ o una densidad límite de corriente de 10 mA.cm^{-2} , donde se inició el barrido inverso en sentido catódico, hasta el E_{inicial} . Cada CPP medida fue corregida para compensar la caída óhmica usando la siguiente ecuación:

$$E_{\text{Real}} = E_{\text{aplic.}} - IR_s \quad (30)$$

donde I es la corriente y E_{aplic} el potencial aplicado por el potencióstato, R_s es la resistencia eléctrica del mortero en cada condición, medida por EIE a una frecuencia de 1 kHz y E_{real} es el potencial corregido. Debido a las correcciones por caída óhmica, en algunos casos, los rangos de las CPP presentadas en este trabajo, no coinciden con los parámetros usados para su medición.

Los valores de i_{Corr} se obtuvieron a partir de la resistencia a la polarización (R_p) determinada al linealizar la CPP a potenciales de $\pm 10 \text{ mV}$ respecto E_{Corr} , como lo sugiere la norma ASTM G-102 [115]. Los valores de las constantes de proporcionalidad de Stern-Geary (B) usados para los cálculos fueron: para el acero al carbono $0,052 \text{ V}$ y $0,026 \text{ V}$ para el estado pasivo y activo de las barras, respectivamente [9]; para el cobre $0,01 \text{ V}$, para el acero inoxidable $0,0077 \text{ V}$ [116] y para el titanio $0,015 \text{ V}$. Este último se calculó a partir de las pendientes de Tafel anódica y catódica de las curvas de polarización [115].

Una vez finalizado el trazado de las curvas de polarización, se procedió a romper las probetas de mortero para extraer las diferentes barras metálicas, a efectos de caracterizar los productos de corrosión formados, así como también la morfología del daño superficial sufrido

en cada barra influenciado por el medio al que fueron expuestas. Para este análisis, las probetas fueron observadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) SEM-FEI Quanta 200. Inicialmente, las barras metálicas fueron analizadas inmediatamente extraídas del mortero. Posterior a esto, cada barra fue decapada con el objetivo de retirar cualquier residuo de mortero y óxidos indeseables sobre la superficie para volver a analizar la superficie de los metales por MEB. Para esto se usaron las soluciones sugeridas en la norma ASTM G1-03 [117], la cual propone soluciones de decapado (ver Tabla 2-5) que minimizan la remoción del metal base según sea el caso.

Tabla 2-5. Soluciones de decapado usadas para limpiar las barras metálicas [117].

Material	Designación	Solución	Tiempo	Temperatura
Cobre y aleaciones	C 2.1	0,5 L de HCl + H ₂ O para preparar 1 L de solución	3 min	Temperatura ambiente
Hierro y aceros	C 3.1	1 L de HCl + 20 g de Sb ₂ O ₃ + 50 g de SnCl ₂	2 min	Temperatura ambiente
Acero inoxidable	C 7.1	0,1 L de HNO ₃ + H ₂ O para preparar 1 L de solución	20 min	60 °C
Titanio y aleaciones	C 8.2	50 ml de HCl + H ₂ O para preparar 1 L de solución	10 min	Temperatura ambiente

Adicionalmente, algunas condiciones en particular fueron seleccionadas para realizar otro tipo de análisis como complemento para determinar los productos de corrosión formados. Las técnicas empleadas para estos análisis complementarios fueron: Espectroscopía Raman, la cual se realizó en un espectrómetro LabRAM HR Raman (Horiba Jovin Yvon) equipado con doble monocromador, con una resolución espectral de 1,5 cm⁻¹ y fuente de laser de He-Ne de 632 nm y laser de Ar de 514,5 nm; y espectroscopia Mössbauer, la cual se llevó a cabo con un espectrómetro convencional en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de 57 Co. Los barridos fueron hechos en el rango de velocidades entre -10 y 10 mm.s⁻¹ a temperatura ambiente. El uso de estas dos últimas técnicas estuvo limitada a las condiciones en las cuales se logró obtener una cantidad mínima de material requerida para el análisis de los productos de corrosión. La técnica de Mössbauer solo es aplicable a materiales base hierro, por lo cual solo se pudo realizar en las barras de acero al carbono embebido en mortero y expuesto al ambiente más agresivo, en donde se logró obtener la mínima cantidad de material requerido (30 mg).

2.1.6 Mediciones de la corriente en los pares galvánicos (I_{Galv}) y de la i_{Corr} del acero al carbono

Para analizar el comportamiento de los cuatro metales al formar pares galvánicos (SS-AC, Cu-AC y Ti-AC) se usaron los dos tipos de probetas (ver Figura 2-3) de la siguiente manera:

- ✓ Probetas tipo I (Figura 2-3-a), únicamente con barras de AC embebidas. Para determinar la i_{Corr} del AC.
- ✓ Probeta tipo II (Figura 2-3-b), para medir la corriente galvánica que fluye entre los electrodos de cada par galvánico. Adicionalmente, el par SS-SS en las probetas tipo II sirvió para evaluar la resistencia eléctrica del mortero (R_s) y el flujo de oxígeno o corriente límite de oxígeno (i_{O_2}) en el mortero durante el tiempo de exposición de las probetas en cada medio analizado.

Esto se realizó con el fin de correlacionar las medidas de i_{Corr} del AC y las I_{Galv} de los tres pares galvánicos, así como también con las medidas de i_{O_2} y R_s medidos en el par SS-SS, cuando los dos tipos de probetas se expusieron a cada condición ambiental durante el mismo periodo. El tiempo de monitoreo de las variables fueron 730 días aproximadamente. Por cada condición se prepararon dos probetas de mortero tipo II, con los pares embebidos y una probeta tipo I con barras de AC embebidas. Por lo tanto, las medidas de los parámetros I_{Galv} , i_{O_2} y R_s se realizaron por duplicado, mientras que E_{Corr} e i_{Corr} por cuadruplicado.

Los parámetros electroquímicos se determinaron usando las siguientes técnicas:

- Medición del potencial a circuito abierto: Al igual que en la caracterización electroquímica de los metales, el PCA fue usado para observar la variación de potencial en función del tiempo, pero esta vez solo en barras de AC en las probetas tipo I. Este parámetro fue medido por 10 min o hasta que se tuviera un valor estable de potencial.
- Espectroscopia de impedancia electroquímica: Esta técnica fue usada para determinar la resistencia eléctrica (o resistividad eléctrica) del mortero. La resistencia eléctrica del mortero fue medida en el par SS-SS (con una distancia entre electrodos de 1 cm), usando una barra de acero inoxidable como electrodo de referencia y auxiliar; y la otra barra de SS como electrodo de trabajo (ver Figura 2-7). Los parámetros de medición fueron iguales a los usados en la caracterización electroquímica de los metales descritos anteriormente.

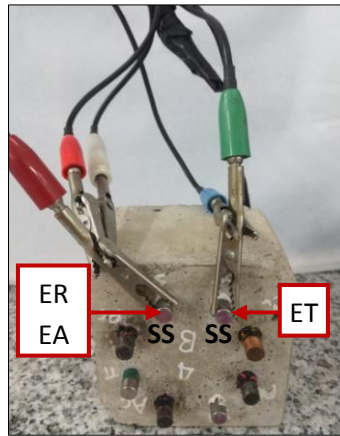


Figura 2-7. Medición de la resistencia eléctrica del mortero en las probetas con los pares galvánicos embebidos.

La resistencia eléctrica del mortero, medida entre los electrodos del par SS-SS, se considera igual a la que hay entre las barras de los pares galvánicos. Para correlacionar la resistencia eléctrica del mortero con la resistividad (ρ) y a su vez con la conductividad del mortero, se correlacionaron los valores de R_s , con valores de resistividad eléctrica de un patrón, siendo en este caso una solución de KCl (R_{KCl}), sugerida por la norma ASTM D1125-95 [80].

La resistividad del mortero fue calculada a partir de la siguiente ecuación,

$$\rho = K R_s \quad (31)$$

donde K es el factor geométrico relacionado con la configuración de las probetas, la cual se determinó a partir de mediciones de EIE, considerando los parámetros de medición anteriormente especificados, en una celda electroquímica de vidrio con la misma geometría y configuración de los electrodos descrita para las probetas tipo II (ver Figura 2-8) y utilizando una solución acuosa de KCl en su interior, a diferentes concentraciones con valores de conductividad conocidos (ver Tabla 2-6) [80].

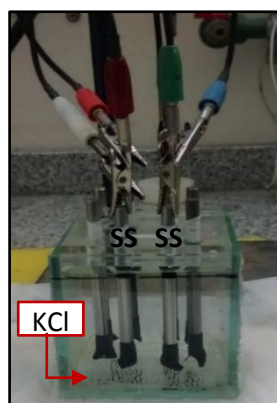
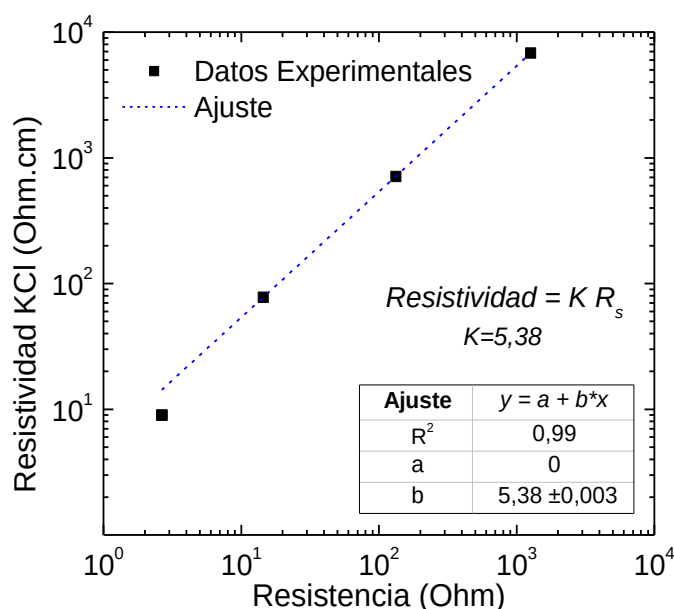


Figura 2-8. Celda de vidrio para la medición de la resistividad eléctrica en solución de KCl.

Tabla 2-6. Datos de la solución de KCl usada para el ajuste y obtención del factor K [80].

Normalidad de la solución de KCl		R_{KCl} (Ω)	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Conductividad ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) a 25°C
A	1	2,66	8,98	0,11134
B	0,1	14,48	77,75	0,01286
C	0,01	133,04	709,82	0,00141
D	0,001	1265,67	6805,96	0,00015

En la Figura 2-9 se graficaron los valores de R_{KCl} , medidos por EIE, en la celda de vidrio para cada concentración de la solución, en función de sus respectivos valores de resistividad. La pendiente del ajuste lineal de los datos obtenidos es el factor geométrico, K de la celda para las probetas tipo II.

**Figura 2-9.** Ajuste lineal entre los valores de resistencia medidos por EIE en relación con la resistividad de la solución de KCl.

▪ Pulso galvanostático (PG): Esta técnica fue usada para evaluar periódicamente la densidad de corriente de corrosión o velocidad de corrosión, en las probetas tipo I. Los valores de R_p se calcularon aplicando un pulso transitorio de corriente constante, en un rango entre 0,1 y 10 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ durante 60 s (a modo de ejemplo ver Figura 2-10). Dicho valor fue seleccionado con el fin de no polarizar la muestra más de 20 mV. Mediante la expresión de Stern-Geary (ecuación 27) se calcularon los valores de i_{Corr} a partir de R_p , usando como constantes de proporcionalidad (B) los valores de 0,052 y 0,026 V para el estado pasivo y activo de las barras, respectivamente [9].

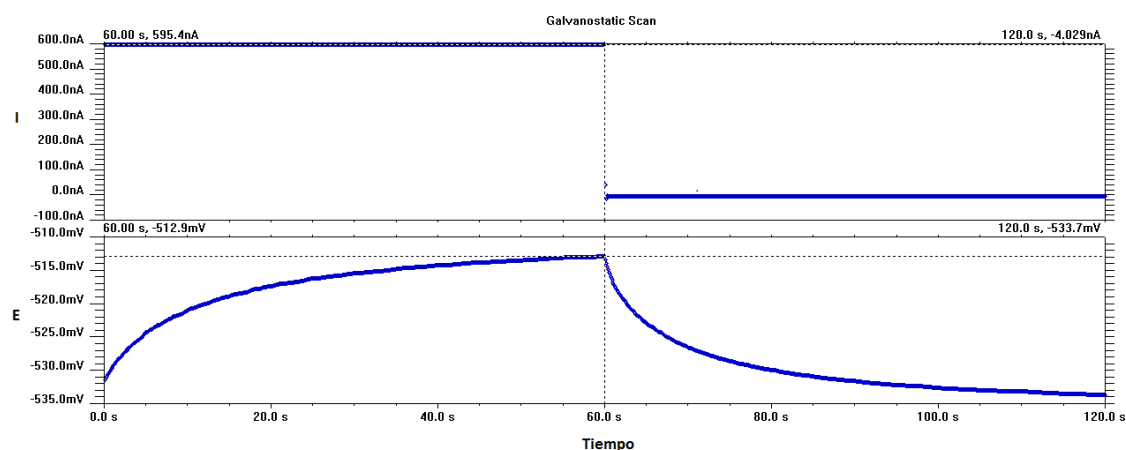


Figura 2-10. Medición experimental de pulso galvanostático durante 60 segundos.

- **Pulso potencioestático (PP):** las mediciones de PP fueron usadas en las probetas tipo II para determinar dos parámetros electroquímicos. Para medir la i_{O_2} , usando el par formado por SS-SS (ver Figura 2-7), se aplicó un pulso de potencial constante de $-1,05 V_{ECS}$ durante 60 s y se midió la corriente que circula. El valor de potencial de $-1,05 V_{ECS}$ fue determinado experimentalmente haciendo un barrido de potencial en la zona catódica de las CPP e identificando la zona donde la densidad de corriente es constante, atribuyendo este valor a la densidad de corriente límite de oxígeno [81,89]. Para medir I_{Galv} , se usó la técnica de ZRA, la cual permite medir el flujo de corriente cuando impone un potencial de 0 V entre los electrodos del par galvánico. La duración de la medida de I_{Galv} fue de 120 s (a modo de ejemplo ver Figura 2-11), en donde el electrodo de AC fue el ET y los otros metales (Cu, SS y Ti) actuaron como EA y ER (ver Figura 2-12).

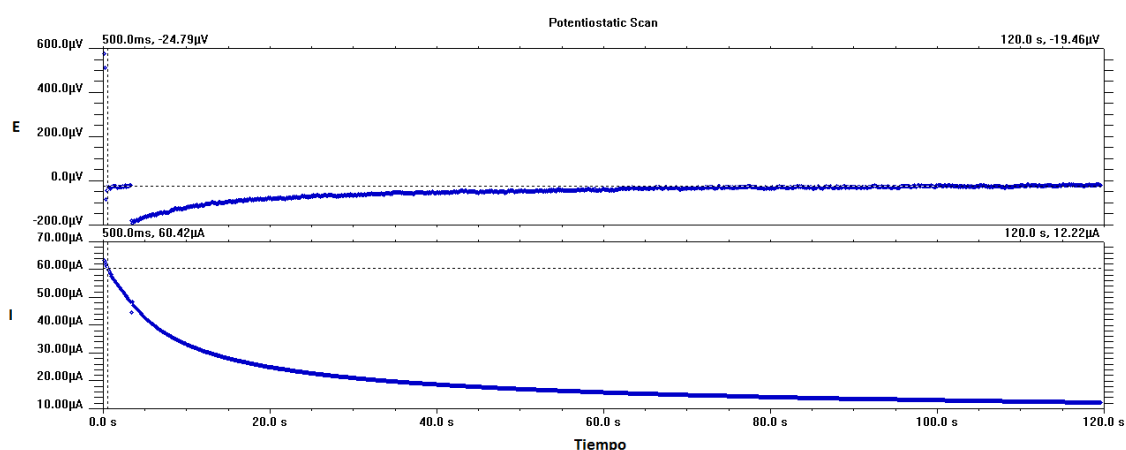


Figura 2-11. Medición experimental de pulso potencioestático durante 120 segundos.

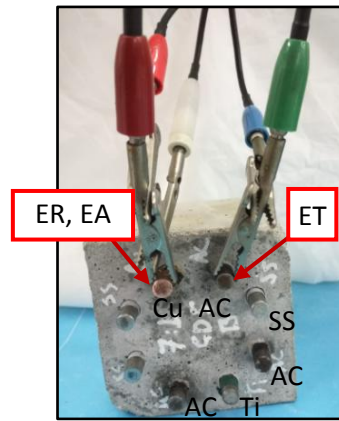


Figura 2-12. Configuración de los electrodos para la medición de la corriente galvánica (I_{Galv}). Ejemplo par galvánico Cu-AC.

2.1.7 Validación de resultados en comparación con otros métodos de medición empleando probetas de hormigón armado

Para establecer la confiabilidad de la i_{Corr} del acero de refuerzo determinada a partir de la I_{Galv} de un par galvánico; se fabricaron probetas de hormigón (Tipo III), con cloruro en la mezcla, y con barras embebidas de acero al carbono SAE 1040. Estas probetas de hormigón sirvieron para determinar la velocidad de corrosión de las barras de acero mediante tres técnicas diferentes. Se usó el sensor diseñado por Duffó y Farina [83] (para hacer referencia a este sensor se usa la notación *sensor D-F*); también se usó el dispositivo comercial GECOR y finalmente se empleó un par galvánico para calcular i_{Corr} . Las dimensiones de estas probetas fueron de 25x44x11 cm³. Las probetas contenían cuatro barras de acero al carbono embebidas (ver Figura 2-13). Esta configuración fue usada para determinar i_{Corr} , en las barras de acero (2) y (3) a partir del sensor D-F y el par galvánico que presentó mejores resultados. Adicionalmente, se determinó la i_{Corr} a partir del dispositivo GECOR en todas las barras.

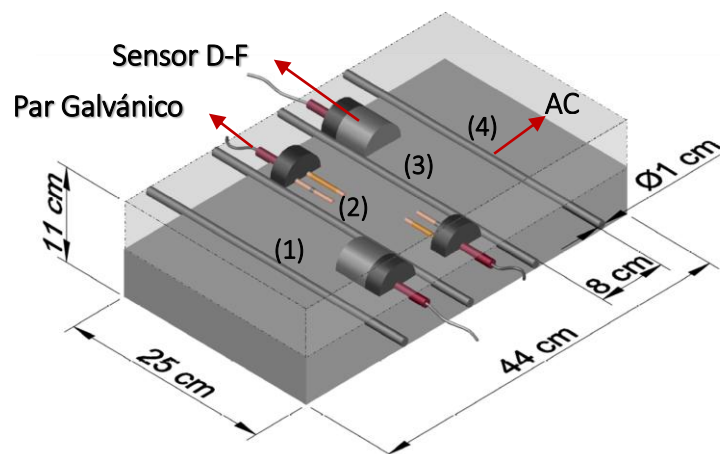


Figura 2-13. Probeta de hormigón tipo III usada para determinar i_{Corr} del acero de refuerzo a partir de tres técnicas diferentes.

En total se fabricaron dos probetas de hormigón, con las barras de AC y los sensores. El hormigón usado fue preparado con relación agua/cemento de 0,62 y un contenido de arena, agregado fino y grueso de 628, 274 y 970 kg por m^3 de hormigón, respectivamente. Se adicionó 5% de Cl^- respecto al peso del cemento de la mezcla, para inducir el estado activo del acero influenciado por la presencia de este ion. En total se fabricaron 4 sensores D-F y 4 pares galvánicos.

El sensor D-F de corrosión fue fabricado con dos barras de acero inoxidable SAE 304L como contra electrodos o auxiliares, para determinar resistividad eléctrica del mortero y el flujo de oxígeno; una termocupla de referencia Pt100 con resistencia de platino para medir la temperatura del hormigón, un electrodo de acero al carbono SAE 1040 como electrodo de trabajo (ver Tabla 2-1) y un electrodo de referencia del tipo metal-óxido-metal de titanio activado (MMO) de 3 mm de diámetro, cuyo potencial respecto al electrodo de referencia normal de hidrógeno (ENH) es de $+0,150 V_{\text{ENH}}$ [87] (ver Figura 2-14). Con estos electrodos se pudieron medir los siguientes parámetros: resistividad del mortero, flujo de oxígeno, potencial a circuito abierto o E_{Corr} y la i_{Corr} del acero. Todos los valores de potencial medidos por el sensor D-F fueron convertidos y presentados respecto al electrodo referencia de calomel saturado (V_{ECS}). Las mediciones por este sensor se realizaron por cuadruplicado (dos sensores por probeta de hormigón).

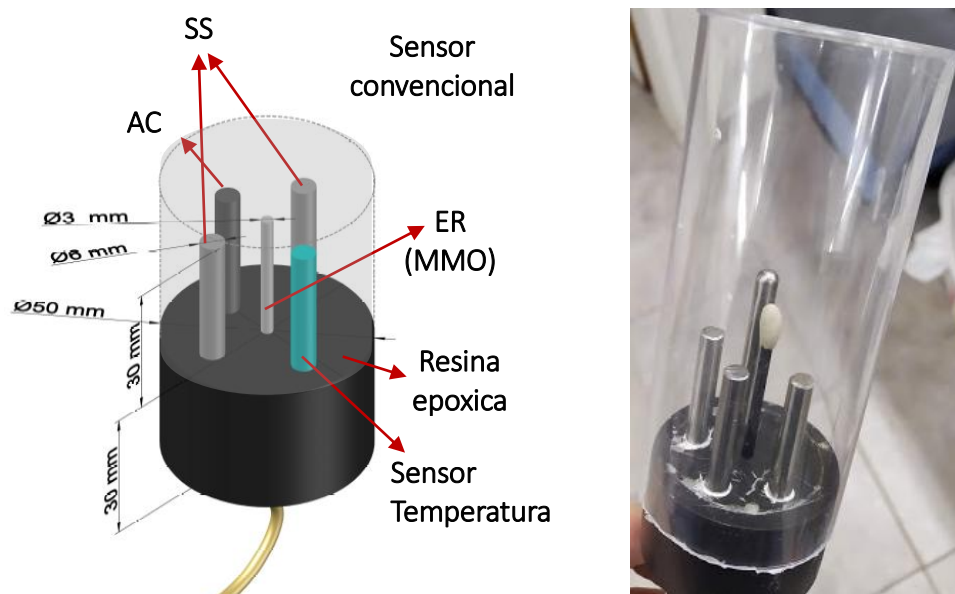


Figura 2-14. Sensor D-F para determinar E_{Corr} , i_{Corr} , i_{O_2} , ρ y T .

En base a los resultados obtenidos de los diferentes pares galvánicos (como se discutirá en el capítulo 3 de RESULTADOS Y DISCUSIÓN), se procedió a fabricar un par galvánico formado por el par Cu-AC con relación A:C de 1:7 (ver Figura 2-15). El uso de este par permite medir

I_{Galv} que fluye entre los electrodos y convertirlo a i_{Corr} del AC. Las mediciones de I_{Galv} se realizaron por cuadruplicado (dos pares galvánicos por probeta de hormigón).

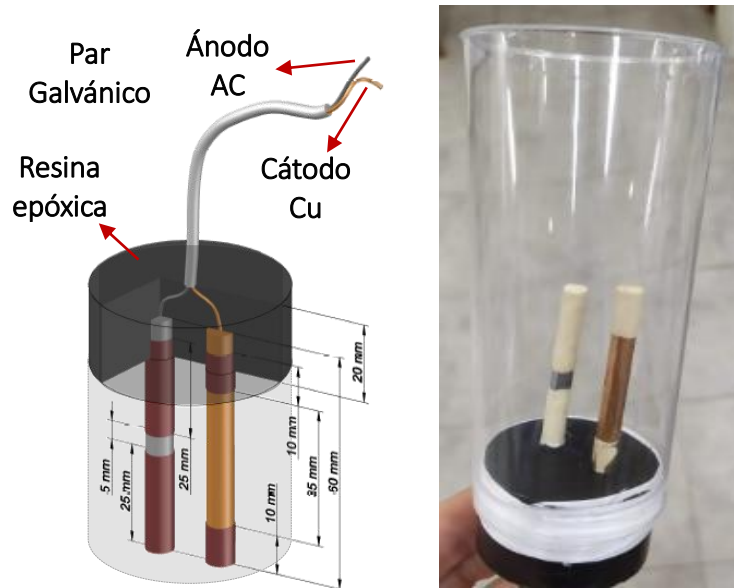
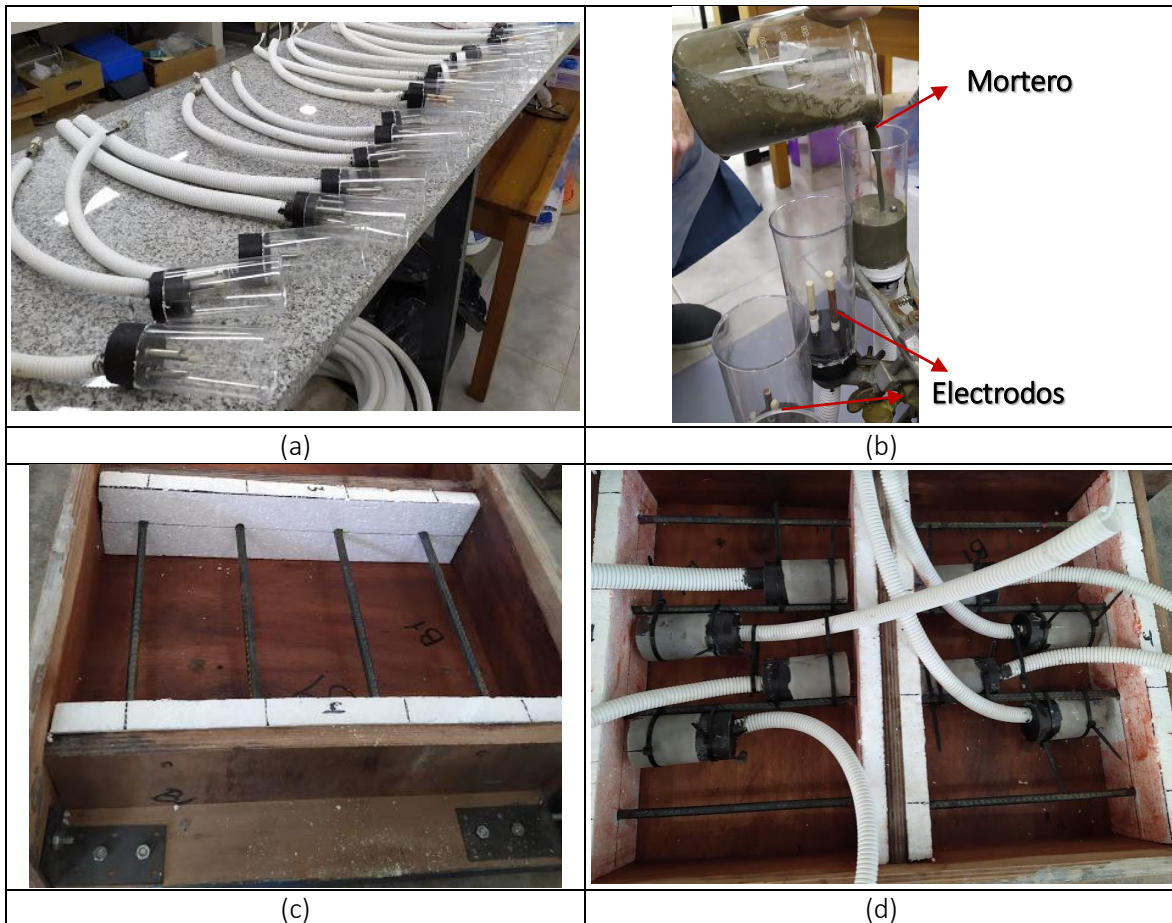


Figura 2-15. Celda galvánica con el par Cu-AC con relación A:C de 1:7.

Las mediciones con el dispositivo GECOR se llevaron a cabo tomando en cuenta las sugerencias del manual y se realizaron un total de 8 mediciones (una medición por barra para un total de 4 por cada probeta).

En la Figura 2-16 se muestra el procedimiento de fabricación de las probetas de hormigón con los sensores embebidos. Los contactos eléctricos de los dispositivos mencionados se encapsularon en resina epoxi para protegerlos de la influencia del hormigón (ver Figura 2-16-a). Posteriormente, los electrodos fueron embebidos en un mortero altamente poroso (relación agua/cemento de 0,7) con el objetivo de evitar que piedras u otro tipo de material arenoso de gran tamaño, presentes en la materia prima, se incrusten entre los electrodos, dificultando las mediciones y arrojando datos erróneos (ver Figura 2-16-b). Además, con esta relación de agua/cemento se asegura tener un material con buena permeabilidad y conectividad de poros, facilitando la difusión de los agentes presentes en el hormigón, permitiendo que se alcance rápidamente un equilibrio químico entre los sensores y el hormigón que lo rodea. Una vez acondicionado el encofrado (Figura 2-16-c), los sensores adosados a las barras de acero (armaduras), según se muestra en la Figura 2-13, con determinada orientación de tal manera que los electrodos de AC de los sensores queden lo más cerca posible y de forma paralela a las barras de acero de refuerzo (Figura 2-16-d). Finalmente se procedió a colar el hormigón en el molde con los sensores, asegurándose de que no quede espacio vacío entre los sensores, con ayuda de varillado y el uso de una mesa

vibratoria (ver Figura 2-16-e). Después de un día de secado, las probetas de hormigón se desmoldaron y se llevaron a una cámara de curado con 98% de HR aproximadamente, durante 28 días. Luego se pintaron las caras en donde sobresalían las barras de acero, para minimizar la corrosión en zonas críticas y se dispusieron las probetas en una ubicación final en donde se realizó un monitoreo periódico de la velocidad de corrosión del acero por medio de tres procedimientos diferentes (ver Figura 2-16-f). Las probetas se expusieron a un ambiente de laboratorio con temperatura promedio de 22 °C y una humedad relativa de 65 % aproximadamente. Para facilitar la obtención del estado activo de las barras de acero, se procedió a humedecer la superficie de las probetas de hormigón con paños húmedos, dos veces por semana, y recubriéndolos con papel film para minimizar la evaporación del agua; con el objetivo de mantener las condiciones de humedad óptimas para que la corrosión se lleve a cabo.



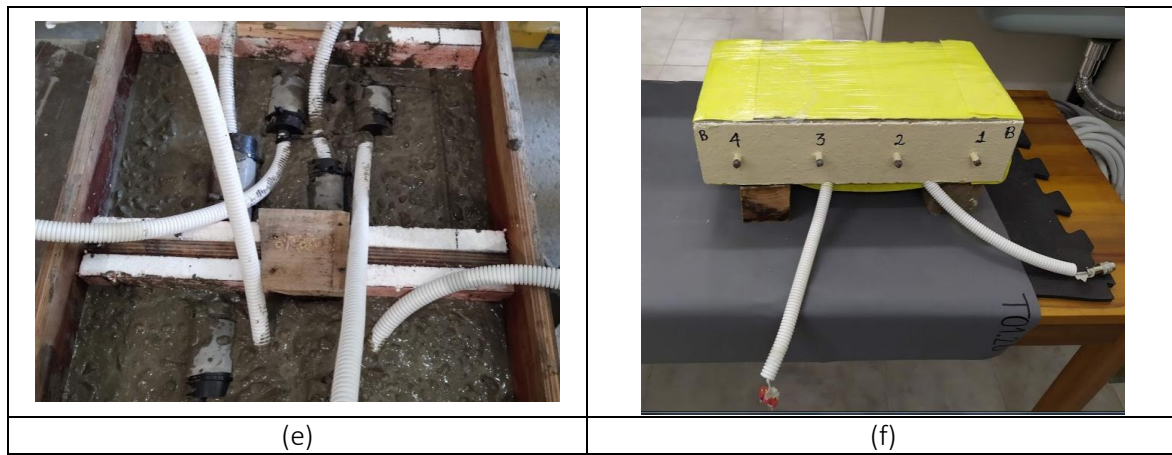


Figura 2-16. Procedimiento de la fabricación de las probetas de mortero con los sensores embebidos. (a) elaboración de sensores, (b) colado de cemento poroso en los sensores, (c) acondicionamiento del encofrado, (d) ubicación de los sensores, (e) colado del hormigón en los moldes y (f) acondicionamiento y ubicación de las probetas con los sensores.

2.1.8 Carbonatación

Para establecer si el efecto del ingreso del CO_2 o la carbonatación del mortero es una variable determinante en la variación de las mediciones de la corriente galvánica o la densidad de corriente de corrosión durante el periodo de monitoreo, se fabricaron probetas cilíndricas de 4 cm de diámetro y 5 cm de alto (Ver Figura 2-17), con el mismo mortero empleado en la fabricación de las diferentes probetas usadas en la caracterización electroquímica y en las que contienen los pares galvánicos embebidos (relación de cemento/arena/agua de 1:3:0,6). En algunos casos se le agregó al mortero 5 % de Cl^- respecto al peso del cemento. Las probetas se distribuyeron entre ambientes con HR del 98 % y de (66 ± 17) , correspondiendo a la HR del laboratorio, todas a temperatura ambiente, la cual varió entre 10 °C en invierno y 40 °C en verano.



Figura 2-17. Probetas para medir carbonatación en los ambientes de humedad de laboratorio y 98% HR.

El avance del frente de carbonatación fue evaluado solo en las condiciones ambientales mencionadas, puesto que en los ambientes donde las probetas están parcialmente sumergidas la carbonatación es nula. La medida de la penetración de la carbonatación se

realizó a los 182, 365, 548 y 730 días de exposición a los ambientes de interés. Se fabricaron un total de dos probetas por condición y para cada tiempo de medición. El monitoreo del avance del frente de carbonatación se realizó por duplicado para cada condición.

En cada probeta de mortero se realizó una entalla con un disco de corte de diamante de una profundidad de 0,5 cm, aproximadamente. Posteriormente, con ayuda de un cincel y un martillo, se golpeó la probeta en la entalla para romper la probeta por la mitad. Inmediatamente las probetas fueron rociadas con una solución de fenolftaleína al 1 % en alcohol etílico. El uso de esta solución de fenolftaleína en alcohol diluido permitió identificar zonas con pH mayores a 8,2 las cuales son teñidas con un color fucsia. Las zonas que no presentaron esta coloración son las zonas cuyo pH es inferior a 8,2 (ver Figura 2-18-a). La penetración del frente de carbonatación se evaluó midiendo la zona incolora (o de pH inferior a 8,2) alrededor de la muestra, obteniendo un valor promedio de espesor (Figura 2-18-b).

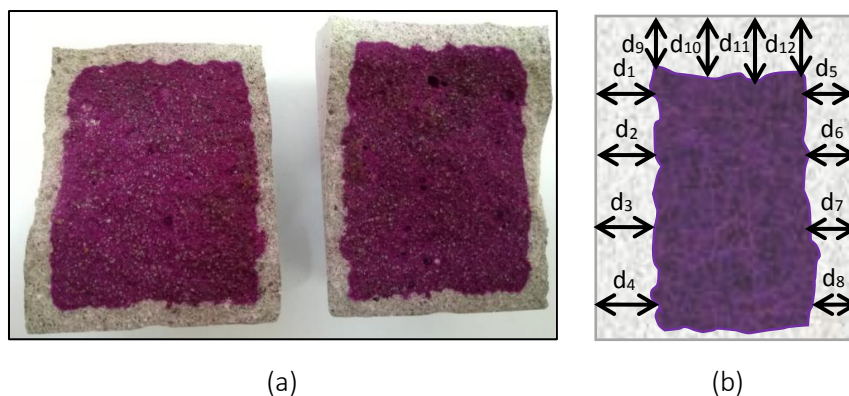


Figura 2-18. a) Frente de carbonatación en las probetas de mortero en ambiente de laboratorio. b) mediciones del avance de la carbonatación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de los cuatro materiales candidatos para conformar el par galvánico del sensor, y en el monitoreo de los principales parámetros electroquímicos usados para evaluar el nivel de corrosión del AC; así como también la evolución de la I_{Galv} de los tres pares embebidos en mortero y expuestos a diferentes condiciones ambientales.

3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS METALES USADOS

En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos en la caracterización del comportamiento electroquímico de los cuatro materiales metálicos (AC, Cu, SS y Ti) embebidos en mortero y expuestos a las seis condiciones ambientales propuestas (ver Tabla 2-4).

Como se describió en el *capítulo 2 - PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*, la caracterización electroquímica se realizó mediante la medición del potencial a circuito abierto (PCA) y el trazado de curvas de polarización (CPP). Debido a la buena repetitividad de los resultados en esta etapa del proyecto, se muestran únicamente una curva representativa de cada medición por cada condición. Por otra parte, a todas las CPP mostradas se les realizó la corrección por caída óhmica, de acuerdo con la ecuación (30). Los valores de resistencia eléctrica del mortero (R_s) fueron determinados por EIE, como se indicó en el capítulo anterior. En la Tabla 3-1 se muestran los valores de R_s promedios determinados en cada condición para cada metal estudiado. Se puede ver que las probetas de mortero que presentan mayor R_s fueron las expuestas a HR de laboratorio ($66 \pm 17\%$ aprox.), seguido de las probetas sumergidas en solución y las expuestas a HR del 98%, cuya diferencia es relativamente baja. Además, se observó una disminución en la R_s con la adición de Cl^- al sistema en las tres condiciones de humedad (HR lab, 98%HR y sumergidas en solución). Esto se debe a que la presencia de Cl^- aumenta la movilidad o transporte iónico por lo que se incrementa la conductividad del mortero. Cabe destacar que, si bien se muestran los valores promedios de R_s en la Tabla 3-1,

se tomaron los valores de R_s correspondientes en cada medida para realizar la corrección de cada CPP.

Tabla 3-1. Valores promedio de la R_s , medidas entre el ET y el ER en las probetas tipo I.

Material	Promedio de Resistencia eléctrica del mortero (R_s)					
	Ohm (Ω)					
	0%Cl ⁻ HR lab CD1	5%Cl ⁻ HR lab CD2	0%Cl ⁻ 98%HR CD3	5%Cl ⁻ 98%HR CD4	0%Cl ⁻ H ₂ O CD5	0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5% CD6
AC	658 ±55	343 ±8	237 ±24	209 ±23	297 ±56	293 ±21
Cu	1124 ±95	444 ±35	304 ±26	228 ±24	301 ±48	415 ±93
SS	726 ±76	371 ±11	248 ±7	227 ±13	539 ±311	328 ±45
Ti	976 ±126	368 ±16	269 ±21	230 ±19	372 ±70	341 ±22
Promedio	871 ±211	382 ±43	264 ±32	224 ±20	377 ±178	344 ±67

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización electroquímica de los cuatro materiales metálicos embebidos en mortero y expuestos a seis condiciones ambientales diferentes. Determinar esta información es crucial, ya que el funcionamiento del sensor de corrosión va a depender del desempeño y comportamiento de cada electrodo (metal).

3.1.1 Acero al carbono SAE 1040

Los resultados de las medidas de E_{PCA} y CPP en el AC embebido en mortero y expuesto a las condiciones ambientales de interés (ver Tabla 2-4) se muestran en la Figura 3-1.

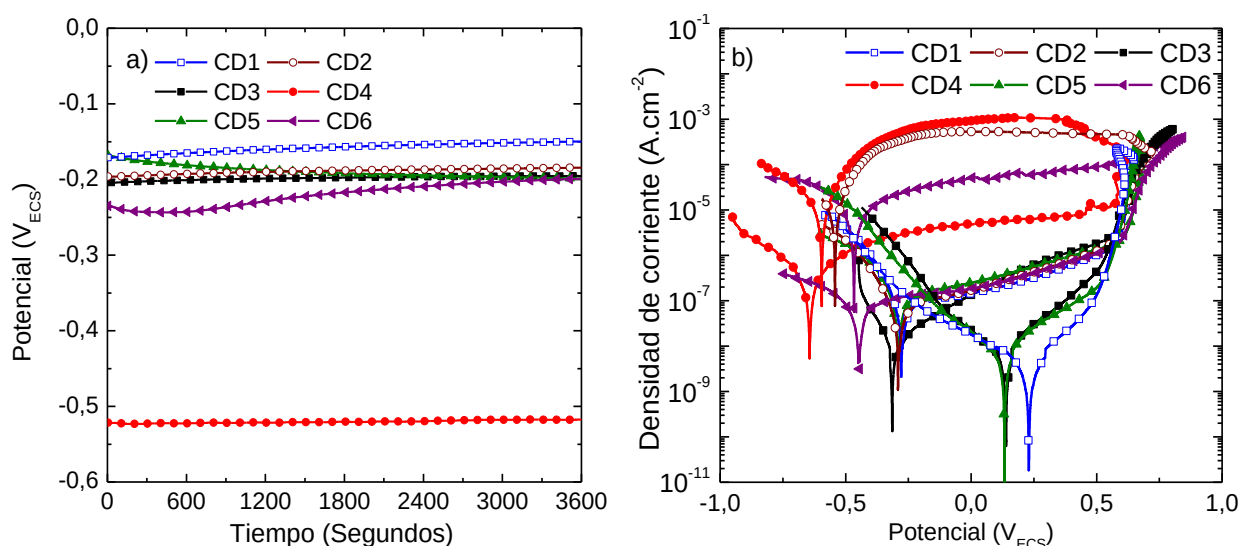


Figura 3-1. (a) PCA y (b) CPP del AC embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.

Como se ve en la Figura 3-1-a, los valores de E_{PCA} medidos a circuito abierto fueron estables durante los 3600 s que duró la medición ya que no se registró una variación de más de 10 mV. El AC presentó valores de E_{PCA} cercanos a -0,20 V_{ECS} en la mayoría de los ambientes, excepto

las medidas realizadas en el ambiente con 5%Cl⁻ 98%HR (CD 4) donde el potencial fue mucho más bajo, del orden de -0,52 V_{ECS} (ver Tabla 3-2). En base a los valores de E_{PCA} que se muestran en la Tabla 3-2, se vio una disminución en el potencial con la inclusión del ion Cl⁻ al sistema. En probetas expuestas a 98%HR el descenso de potencial fue en promedio de 319 mV, mientras que en las probetas expuestas a HR lab y sumergidas en solución fue de 12 y 7 mV, respectivamente.

Tabla 3-2. Valores promedio de E_{PCA} medidos en el AC embebidas en mortero expuestas a los diferentes medios.

Condición	E _{PCA} (V _{ECS})
0%Cl ⁻ HR lab	-0,177 ±0,033
5%Cl ⁻ HR lab	-0,189 ±0,039
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,200 ±0,016
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,519 ±0,045
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,192 ±0,026
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,199 ±0,014

De acuerdo a los resultados presentados por algunos autores [9] y lo expuesto en la norma ASTM C-876 [70] (ver Tabla 1-8), el AC en la mayoría de las condiciones muestra una probabilidad intermedia de sufrir corrosión; mientras que en el ambiente 5%Cl⁻ 98%HR la probabilidad es mayor con alto riesgo de corrosión localizada, pues en un ambiente con presencia de Cl⁻, alto porcentaje de HR y oxígeno disponible, se generan las condiciones óptimas para la formación de picaduras (ver Tabla 1-9).

Las CPP del AC se pueden ver en la Figura 3-1-b. Al igual que los valores de E_{PCA}, se observa una disminución de los valores de E_{Corr} del AC con la adición del Cl⁻ al sistema. El valor de E_{Corr} más bajo fue medido en el ambiente con 5%Cl⁻ 98%HR, seguido del ambiente 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻; esto sugiere que el AC tiene una alta probabilidad de sufrir corrosión (> 90% de riesgo). Este aumento de la agresividad del medio se debe a la disminución de la resistividad del mortero por el alto porcentaje de saturación de agua de los poros, lo que facilita la difusión de Cl⁻ a la interfaz AC/mortero y modifica la condición de pasividad del AC propiciando el rompimiento de la capa de óxido que lo protege [70,118]. Cabe destacar que los valores de E_{Corr} son diferentes a los valores de E_{PCA}, ya que los datos obtenidos a partir de las CPP son medidos en condiciones no estacionarias, incluso si se usa una velocidad de barrido muy pequeña (0,2 mV.s⁻¹).

El AC presentó un comportamiento característico de un material pasivo, como se puede ver en las CPP de las Figura 3-1-b y 3-2. En las mismas se pueden identificar tres zonas: activa, pasiva y transpasiva. Estas tres zonas están limitadas por algunos potenciales particulares que se puede ver en la Figura 3-2, en donde se muestra, a modo de ejemplo, las CPP del AC en los ambientes $0\%\text{Cl}^-$ 98%HR (CD 3) y $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR (CD 4). En las Figura 3-1-b y la Figura 3-2 se ve que la densidad de corriente aumenta con el barrido de potencial en sentido anódico, desde E_{Corr} hasta E_{Pa} , en donde la pendiente de crecimiento de la densidad de corriente disminuye. Esta disminución de la pendiente se da cuando se completa la formación de una capa pasiva estable sobre la superficie del AC. La región comprendida entre E_{Corr} y E_{Pa} corresponde a la región activa del AC. A potenciales mayores a E_{Pa} la densidad de corriente se estabiliza, alcanzando valores del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ en casi todas las condiciones, excepto en el medio con $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR en donde alcanza valores de $3 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. Esta estabilidad se mantiene hasta valores de potencial de $+0,56 \text{ V}_{\text{ECS}}$ aproximadamente, en donde la densidad de corriente se incrementa considerablemente. Este valor de potencial corresponde al potencial de transpasivación (E_{Tr}). La región comprendida entre E_{Pa} y E_{Tr} corresponde a la zona pasiva. A potenciales mayores a E_{Tr} se evidencia el incremento de la densidad de corriente hasta el potencial de inversión (E_{Inv}) de la CPP, en donde se inicia el barrido de potenciales en sentido catódico. La región de potenciales mayores a E_{Tr} corresponde a la zona de transpasivación. El E_{Inv} fue definido previo al trazado de la CPP (potencial final de $+1,5 \text{ V}_{\text{ECS}}$ o una densidad límite de corriente de $1 \times 10^{-2} \text{ A.cm}^{-2}$).

Cuando se realizó barrido de potencial en sentido catódico desde E_{Inv} se observaron dos comportamientos diferentes (ver Figura 3-2). Cuando hay Cl^- en el sistema se observa histéresis, es decir, se miden valores de densidad de corriente más altos al realizar el barrido de potencial en sentido catódico que cuando se hizo en sentido anódico, lo que sugiere que el aumento de la densidad de corriente en E_{Tr} se debe a la ruptura de la pasividad del AC y la iniciación del picado. Por lo tanto, el E_{Tr} corresponde al potencial de picado (E_{p}). Además, la densidad de corriente registrada en el barrido de potencial en sentido catódico fue mayor en el ambiente de $5\%\text{Cl}^-$ 98%HR, seguido por $5\%\text{Cl}^-$ HR lab; mientras que el menor valor se observó en el ambiente de $0\%\text{Cl}^- \text{ H}_2\text{O} + 3,5\%\text{Cl}^-$, lo que sugiere que el AC en ambientes en donde no están sumergidas las probetas en solución presentan mayor susceptibilidad a la ruptura de la capa pasiva, probablemente debido a que el ion Cl^- que ingresa a la probeta por difusión, no alcanzó una alta concentración en las inmediaciones de las barras de acero. A medida que el potencial disminuye la densidad de corriente decrece, hasta el punto de intersecar la curva

anódica. Este punto corresponde al potencial de repasivación (E_{Rep}) y equivale al valor de potencial en donde la capa pasiva podría volverse a formar. Por otro lado, el AC en ambientes libres de Cl^- no presenta histéresis, lo que indica que el aumento de la densidad de corriente a potenciales mayores a E_{Tr} , corresponde a la reacción de descomposición de la solución; por lo tanto E_{Tr} corresponde al potencial de evolución de oxígeno (E_{O_2}) [44,119–123], cuya reacción es la siguiente:

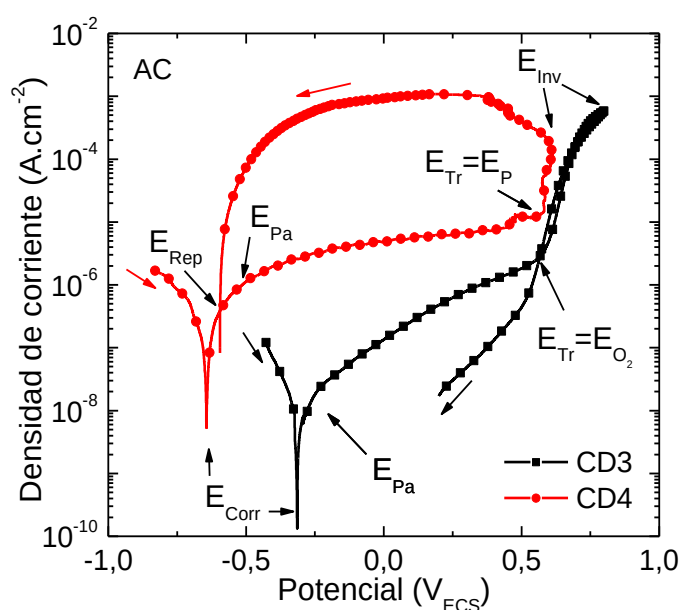


Figura 3-2. CPP medidas en el AC embebidas en mortero y expuesta a las condiciones 0%Cl⁻ 98%HR (negra) y 5%Cl⁻ 98%HR (roja).

En la Tabla 3-3 se pueden ver los valores de E_{Corr} , E_{Pa} , E_{Tr} (ya sea E_{O_2} o E_p), E_{Rep} e i_{Corr} . El procedimiento de estimación de estos parámetros se detallan en el Anexo A. En base a los valores de i_{Corr} se puede deducir que el AC en los medios sin cloruro (0%Cl⁻ 98%HR, 0%Cl⁻ HR lab y 0%Cl⁻ H₂O) se encontraba en estado pasivo o con velocidad de corrosión despreciable ($i_{Corr} < 1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$). Por otro lado, en las condiciones donde se observó histéresis (ambientes con Cl⁻) los valores de i_{Corr} mostraron que el AC tuvo velocidad de corrosión baja ($i_{Corr} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$) o un estado intermedio de corrosión. El ambiente más agresivo fue en el que se adicionó 5%Cl⁻ al mortero y fue expuesto a 98%HR. Esto se ve reflejado en la CPP del AC en este último ambiente, pues en general la densidad de corriente medida fue la más alta y los valores de E_{Corr} y E_p fueron los más bajos en ambientes con Cl⁻. Este tipo de comportamiento fue referenciado por otros autores [119]. Los otros dos medios con Cl⁻ fueron menos agresivos, ya que en el expuesto a HR lab, la falta de humedad en los poros dificulta el proceso de corrosión; mientras que en las probetas sumergidas en solución con Cl⁻, el ion debe

difundir desde la superficie, por lo que probablemente al momento de realizar el trazado de la CPP la concentración de Cl^- en la interfaz AC/mortero sea baja en comparación al medio con 5% Cl^- 98%HR [16,41,122,124]. La agresividad del medio en la corrosión del AC se puede ordenar de la siguiente manera: 5% Cl^- 98%HR > 5% Cl^- HR Lab > 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^- > las otras tres condiciones.

Tabla 3-3. Valores de potencial de corrosión (E_{Corr}), pasivación (E_{Pa}), picado (E_{p}), evolución de oxígeno (E_{O_2}) y densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), calculados en las CPP del AC en los seis ambientes.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	E_{Pa}	E_{O_2}	E_{p}	E_{Rep}
	(V_{ECS})	$\times 10^{-6}$ ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	(V _{ECS})			
0% Cl^- HR lab	-0,290	0,072	-0,279	+0,549	---	+0,526
5% Cl^- HR lab	-0,298	0,102	-0,283	---	+0,571	-0,535
0% Cl^- 98%HR	-0,292	0,019	-0,288	+0,580	---	+0,561
5% Cl^- 98%HR	-0,659	0,172	-0,643	---	+0,464	-0,600
0% Cl^- H_2O	-0,409	0,084	-0,390	+0,618	---	+0,587
0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^-	-0,618	0,141	-0,597	---	+0,601	-0,446

Por otro lado, se ha estudiado el efecto del Cl^- en el comportamiento electroquímico del AC en soluciones simuladas de poro [120], y se ha determinado que con el aumento de la concentración de Cl^- la región pasiva disminuye o en algunos casos desaparece. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo (ver Tabla 3-3) se encontró que el Cl^- modifica no solo el E_{Corr} , sino también el E_{Pa} y E_{Tr} por lo que la región pasiva se ve afectada por la variación de todos estos parámetros. No obstante, si se define la extensión de la región pasiva como la diferencia ($\Delta E_{\text{Pasivación}}$) entre el E_{Tr} y el E_{Pa} , se obtienen los resultados mostrados en la Figura 3-3-a. El $\Delta E_{\text{Pasivación}}$ indica el rango de potenciales en donde el AC puede pasivarse o repasivarse una vez que la capa pasiva haya sido destruida. En principio se observó un leve incremento del $\Delta E_{\text{Pasivación}}$ con la adición de Cl^- respecto al mismo medio sin el ion, contradiciendo los resultados obtenidos por otros autores [120], ya que se observa que el ion ejerce una influencia más importante en los cambios del E_{Corr} en comparación a los E_{p} . Esto deja la discusión abierta sobre la diferencia entre las mediciones realizadas en solución simulada de poro y en mortero.

Además, el hecho de tener mayor $\Delta E_{\text{Pasivación}}$ no implica que el AC se repasive con mayor facilidad. En la Figura 3-3-b se graficaron los valores de E_{Corr} y E_{Rep} del AC en todas las condiciones. Se puede ver que con la adición de Cl^- el E_{Rep} disminuyó en todos los casos. Como se mencionó anteriormente (sección 1.1.3.2) si el $E_{\text{Rep}} < E_{\text{Corr}}$ el AC no se repasiva y se favorece

el crecimiento de las picaduras ya formadas. Esto sucede en la condición 5%Cl⁻ HR lab, ya que al depasivarse el AC no cuenta con las condiciones necesarias para volver a formar la capa, haciendo especial énfasis en la disminución de humedad en los poros del mortero. Así mismo, en los ambientes de 98%HR y sumergidos en H₂O+3,5%Cl⁻, el E_{Rep} baja hasta valores ligeramente mayores al E_{Corr}, indicando que el AC tiene la posibilidad de repasivarse.

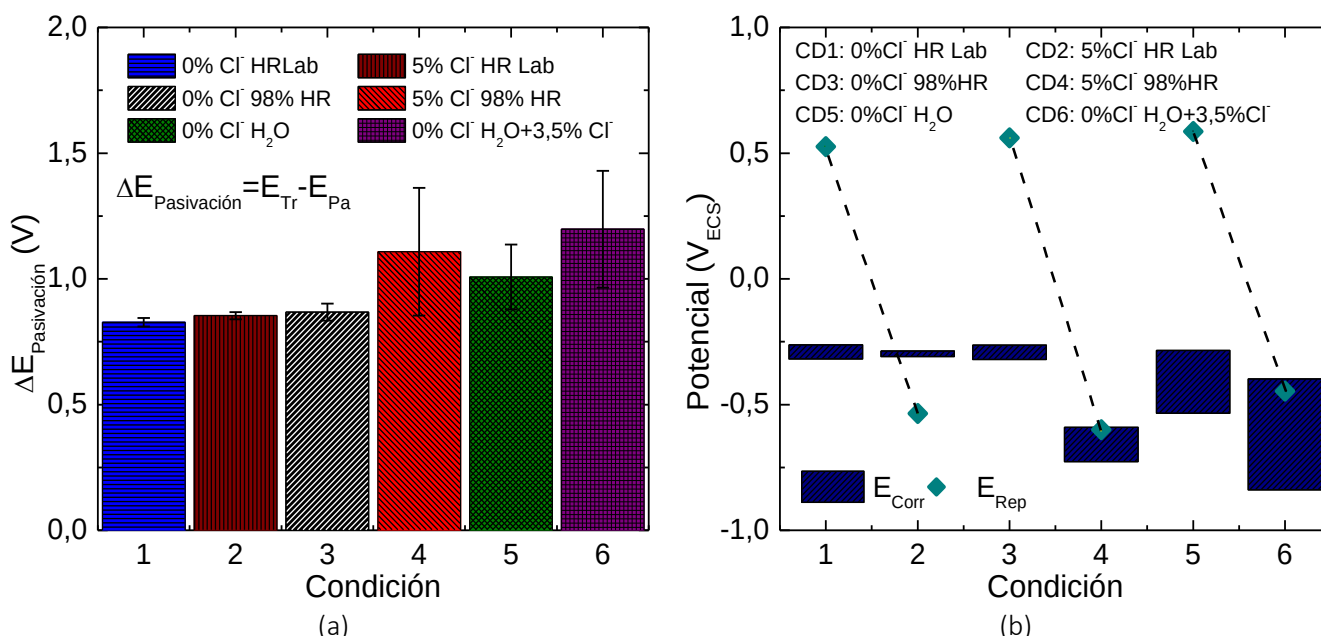


Figura 3-3. Influencia del ion Cl⁻ en la variación de la (a) region de pasivación o $\Delta E_{Pasivación}$ y (b) E_{Rep}.

Una vez trazada las CPP, se procedió a romper las probetas de mortero, se extrajeron las barras de AC y se las observó en el microscopio electrónico de barrido. En la Figura 3-4 se pueden observar las micrografías tomadas en la superficie de las barras metálicas extraídas del mortero. Se puede ver que en los ambientes sin Cl⁻ (Figura 3-4-a, c y e) el daño superficial en el AC fue despreciable, siendo esto consistente con las mediciones de la V_{Corr} o i_{Corr}, ya que en estas condiciones el AC se encontraba en estado pasivo. Por el contrario, en ambientes con Cl⁻ (Figura 3-4-b, d y f) el daño superficial fue considerable. En la condición 5%Cl⁻ 98%HR el AC presentó mayor daño, con corrosión más sectorizada en comparación con los otros dos ambientes con Cl⁻, pues en este ambiente fue en el que se midió la mayor i_{Corr} de todos.

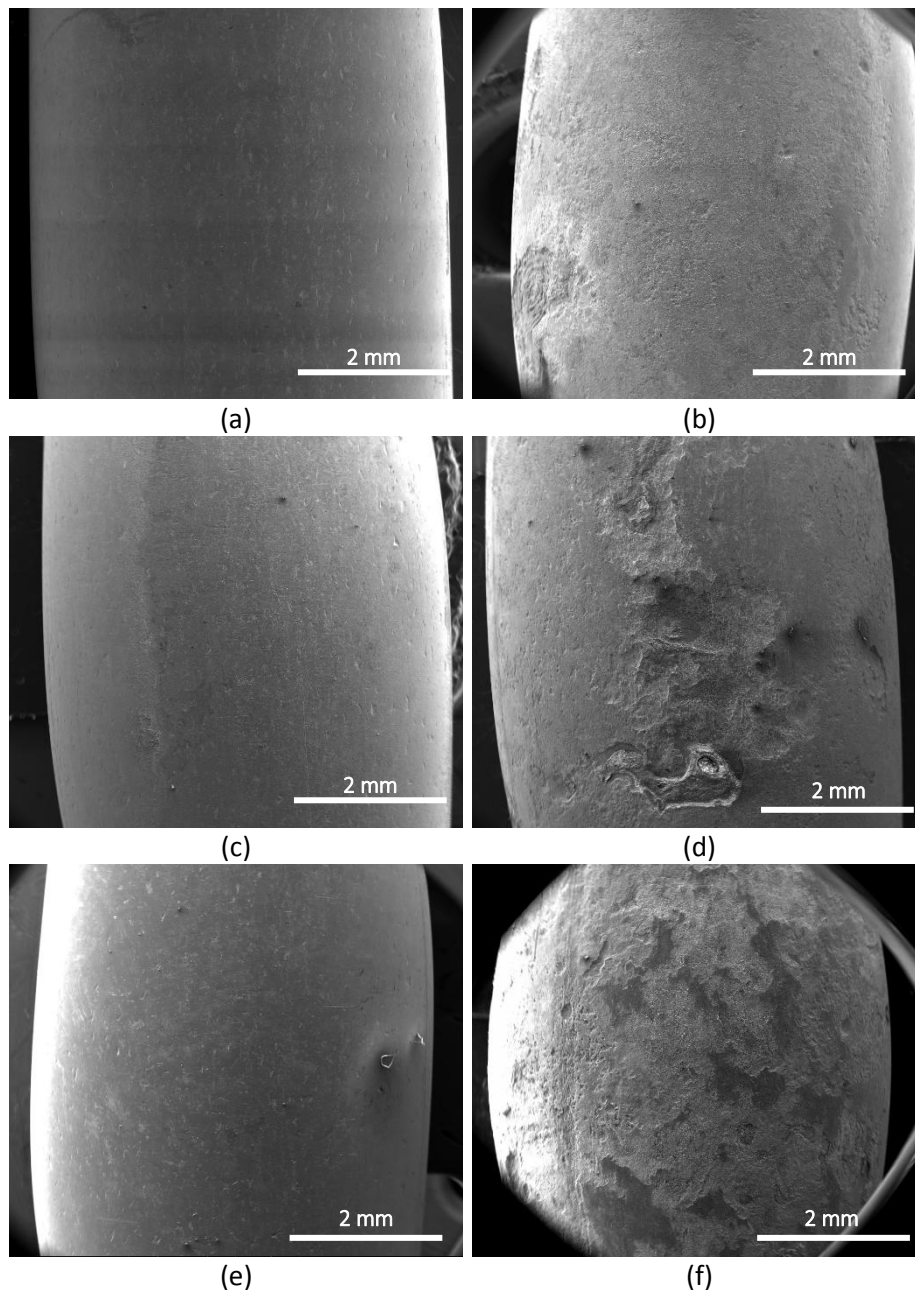


Figura 3-4. Micrografía MEB de la superficie del AC decapada luego de trazar las CPP en: (a) 0%Cl⁻ HR Lab, (b) 5%Cl⁻ HR Lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

En la condición 5%Cl⁻ HR lab se evidenció la formación de picaduras de distintos tamaños en la superficie de las barras de AC, como se puede ver en la Figura 3-5. Usando el software *ImageJ*, se estableció que el tamaño estimado de las picaduras estaba comprendido en un rango entre 10 y 150 μm , con un tamaño promedio de 39 μm . En la Figura 3-5-d se puede ver la distribución del tamaño de las picaduras. La mayor cantidad de picaduras tuvo un tamaño entre 30 y 50 μm .

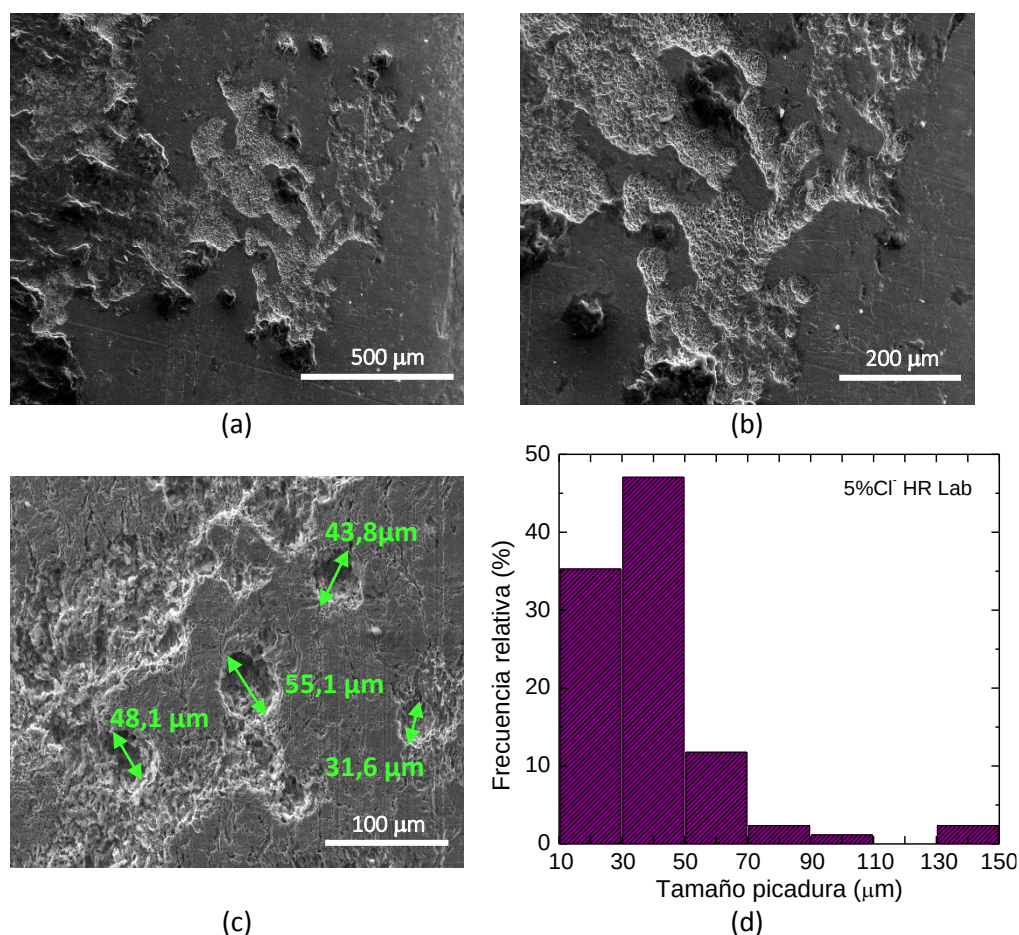
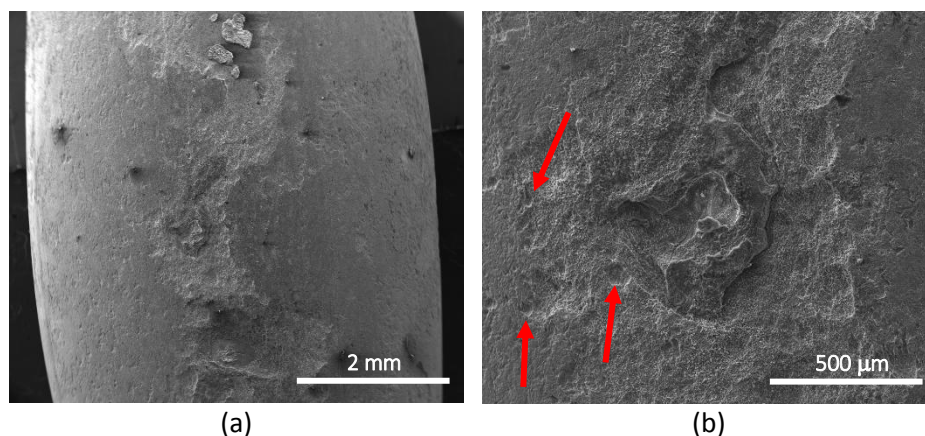


Figura 3-5. Micrografías MEB de la superficie del AC luego de trazar las CPP en 5%Cl⁻ HR Lab: (a), (b), (c) a distintas magnificaciones y (d) distribución del tamaño de las picaduras.

El AC en el medio con 5%Cl⁻ 98%HR, las CPP arrojaron información de la formación de corrosión localizada, pero cuando se observó la superficie del AC en el MEB a mayores aumentos, no se encontró formación clara de picaduras, como se ve en la Figura 3-6. El daño observado se pudo generar por la nucleación, crecimiento, propagación y unión de picaduras. Además, mediante EDX, se encontraron productos con alto contenido de Fe, Cl, Na y O en el interior de las zonas corroídas (ver Figura 3-6-c). También hay evidencia de formación de algunos productos ricos en Fe y O alrededor de la zona afectada (ver Figura 3-6-d).



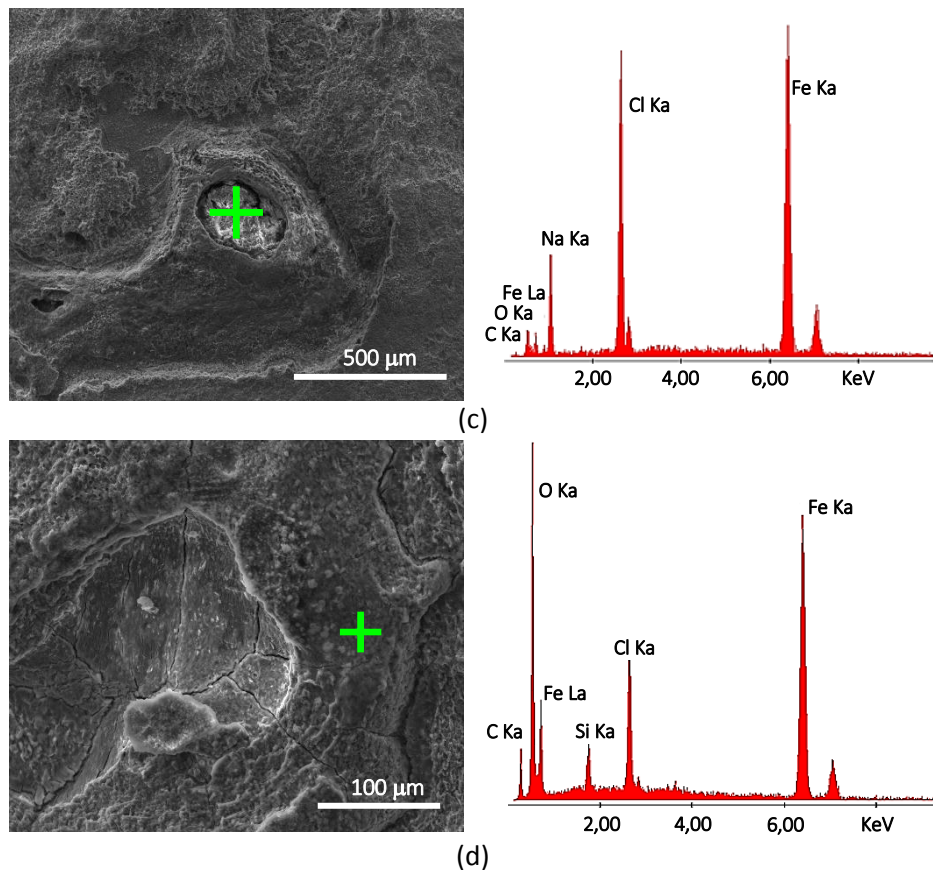
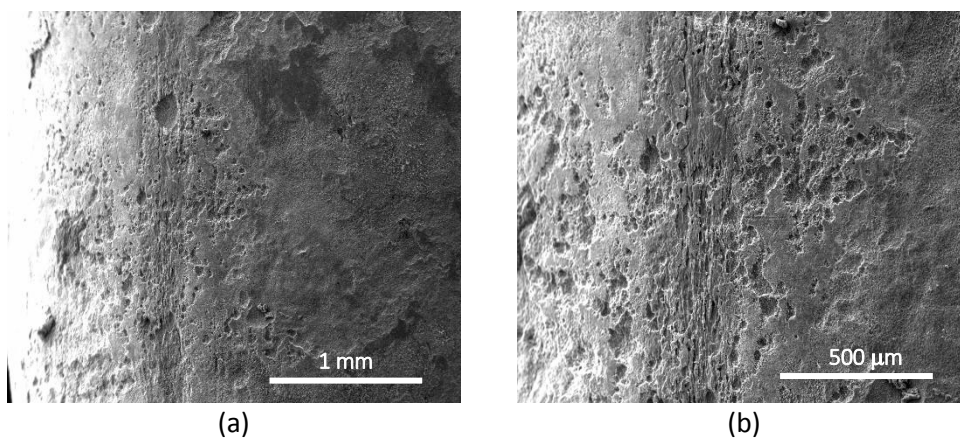


Figura 3-6. Micrografías MEB de la superficie del AC luego de trazadas las CPP en 5%Cl⁻ 98%HR: (a), (b), (c), y (d) a distintas magnificaciones.

En las probetas de AC sumergidas en H₂O+3,5%Cl⁻, también se encontraron picaduras en la superficie del metal, como se puede ver en la Figura 3-7. Las picaduras tienen diámetro comprendido en el rango entre 10 y 250 μm (ver Figura 3-7-d). Esto corrobora la información extraída de la CPP del AC en cuanto a la susceptibilidad a la corrosión localizada.



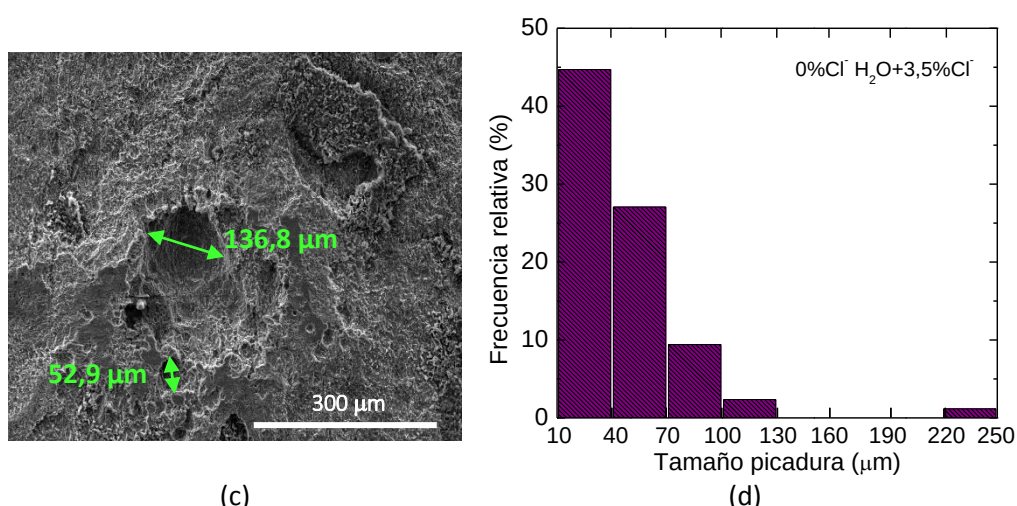


Figura 3-7. Micrografías MEB de la superficie del AC luego de trazadas las CPP en 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^- : (a), (b), (c) a distintas magnificaciones y (d) distribución del tamaño de las picaduras.

La formación de picaduras sobre la superficie del AC con altas concentraciones de Cl^- fue también observado por Moreno *et al.* [120], quienes determinaron que la corrosión localizada se genera a concentraciones de Cl^- mayores o iguales a 3% y 0,05% Cl^- en solución de NaOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente.

Para complementar la caracterización morfológica se decidió recurrir a otras técnicas que permiten identificar los compuestos formados como productos de corrosión. En la Figura 3-8 se pueden ver los espectros Raman medidos sobre la superficie del AC luego de trazadas las CPP en el ambiente más agresivo (5% Cl^- 98%HR). Se realizaron seis mediciones a lo largo de la superficie del AC en las zonas corroídas. Se identificaron dos tipos de compuestos: maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y maghemita-lepidocrocita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-FeOOH}$). Los espectros medidos fueron comparados con patrones de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-FeOOH}$ obtenidos de la base de datos RRUFF™. Estos resultados son consistentes con lo observado por Schulz [116] en probetas de AC que fueron embebidas en mortero, y por Ghods *et al.* [52], A. Poursaee [58] y Chen *et al.* [125] en probetas expuestas a soluciones simuladas de poro.

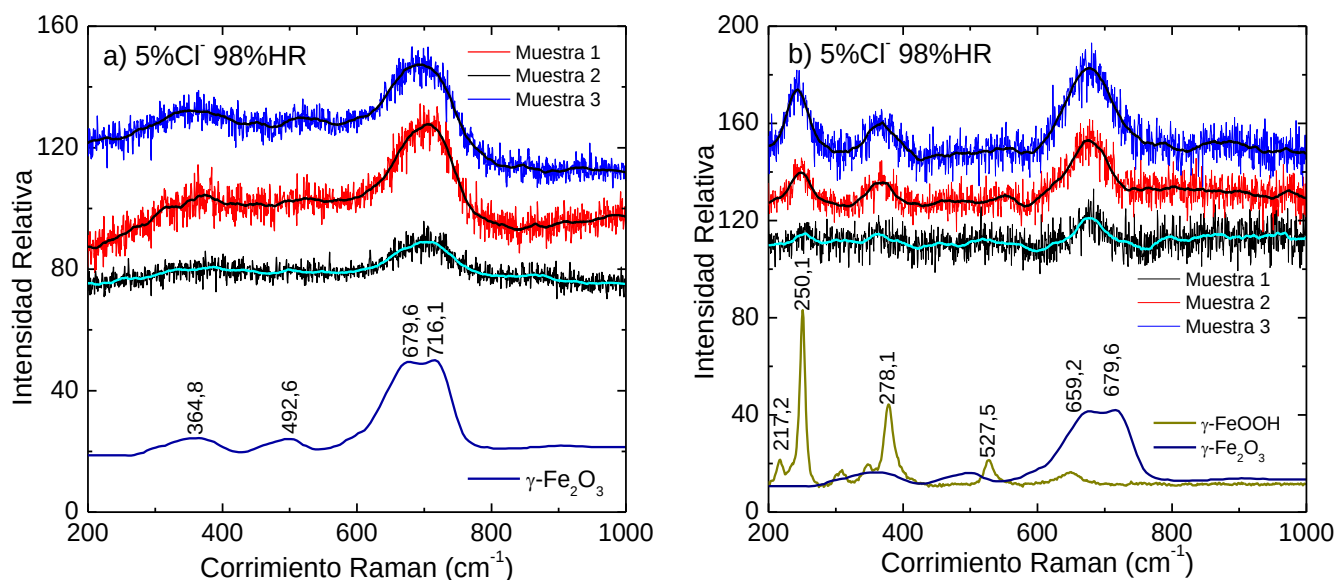


Figura 3-8. Espectro Raman de productos de corrosión formados en la superficie del AC luego de trazadas las CPP en 5%Cl⁻ en 98%HR, en donde se observa la formación de (a) maghemita y (b) lepidocrocita + maghemita.

Adicionalmente, se completó la caracterización de los productos de corrosión por medio de la técnica de Espectroscopia Mössbauer. Se realizó un ajuste de las medidas obtenidas con dos dobletes (azul y rojo) y cuyos parámetros de ajuste se pueden ver en Tabla 3-4.

Tabla 3-4. Parámetros obtenidos mediante el ajuste del espectro Mössbauer.

Subespectros	Cl	DC	% Relativo
	mm.s ⁻¹		
Azul	0,35	0,99	37
Rojo	0,36	0,57	63

Los espectros de Mössbauer obtenidos sobre el AC luego de trazada la CPP en 5%Cl⁻ 98%HR se puede ver en la Figura 3-9. Según el ajuste, se encontró que los óxidos también están formados por akaganeita paramagnética (β -FeOOH), compuesto que sólo es estable en ambientes con cloruros [126]. Sin embargo, esos dobletes no son sólo característicos de β -FeOOH, sino también de otros minerales de Fe³⁺; por eso no se puede descartar una eventual contribución de lepidocrocita y/o ferrihidrita.

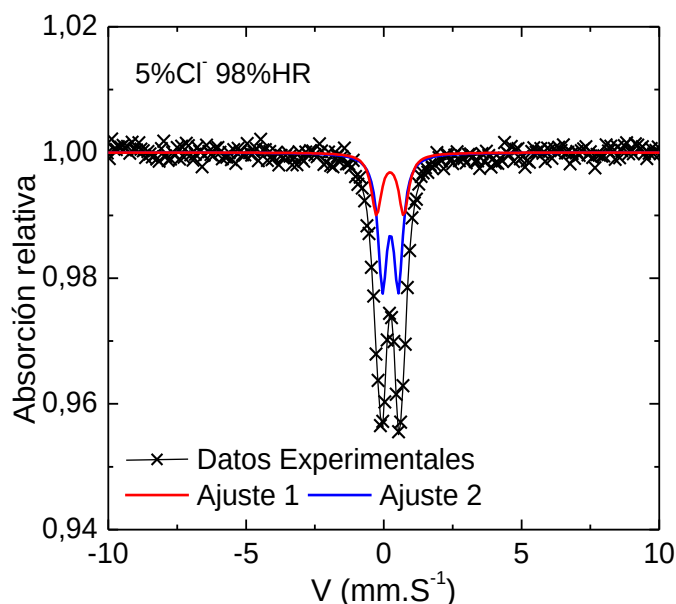


Figura 3-9. Análisis por espectroscopia Mössbauer de los productos de corrosión formados en la superficie del AC luego de trazada la CPP en 5%Cl⁻ en 98%HR.

3.1.2 Cobre

En la Figura 3-10 se muestran los resultados de las medidas de E_{PCA} y las CPP del Cu en todos los ambientes.

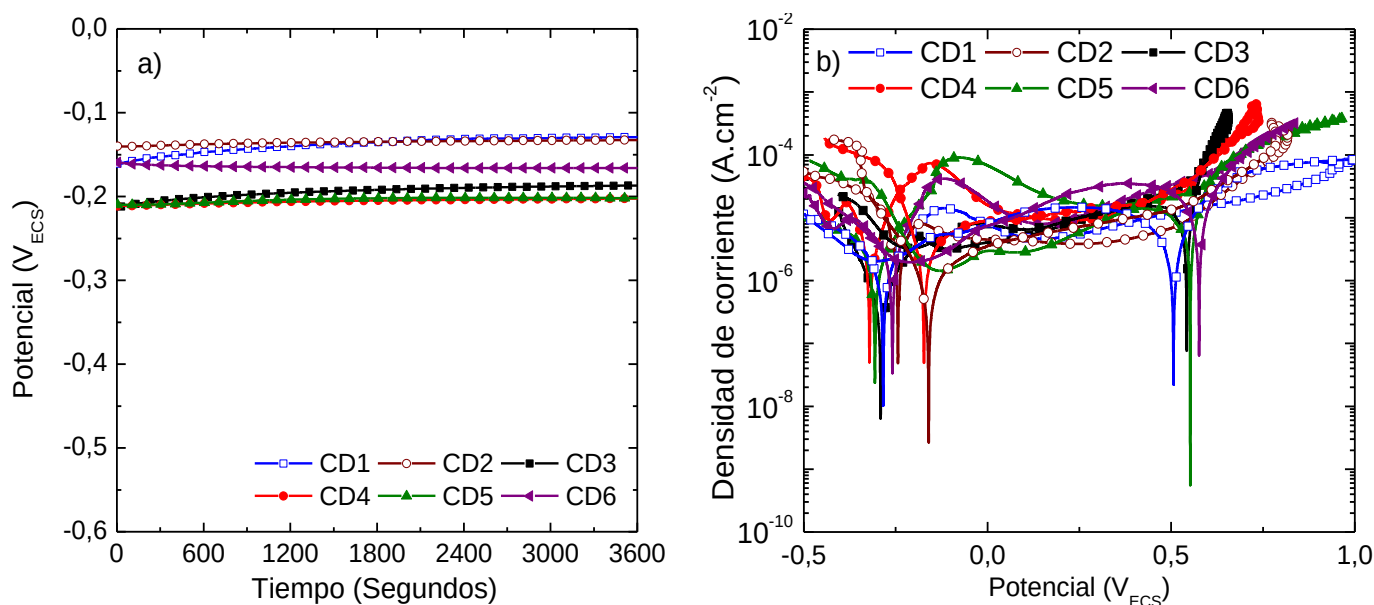


Figura 3-10. (a) PCA y (b) CPP del Cu embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.

Los valores de E_{PCA} (ver Figura 3-10-a) presentaron buena estabilidad durante el ensayo, al igual que el AC. Los valores de E_{PCA} del cobre en todos los ambientes estuvieron en el rango entre -0,210 y -0,130 V_{ECS} , aproximadamente. En la Tabla 3-5 se presentan los valores promedio y las desviaciones estándar de los E_{PCA} del Cu. Se puede ver que en las probetas expuestas a HR lab y 98%HR hubo una pequeña disminución de E_{PCA} con la inclusión del Cl⁻ (de 4 y 20 mV respectivamente); mientras que en las probetas sumergidas en solución sucedió lo

contrario, pues en solución con Cl^- el E_{PCA} es mayor que en el caso de probetas sumergidas en H_2O sin el ion (52 mV mayor aproximadamente).

Tabla 3-5. Valores promedio de E_{PCA} medidos en Cu embebido en mortero, expuesto a los diferentes medios.

Condición	E_{PCA} (V_{ECS})
0% Cl^- HR lab	-0,131 $\pm$ 0,025
5% Cl^- HR lab	-0,135 $\pm$ 0,032
0% Cl^- 98%HR	-0,183 $\pm$ 0,046
5% Cl^- 98%HR	-0,203 $\pm$ 0,016
0% Cl^- H_2O	-0,209 $\pm$ 0,016
0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^-	-0,157 $\pm$ 0,026

De las CPP del Cu (Figura 3-10-b) se puede ver que los valores de E_{Corr} se mantuvieron en un rango similar a los valores de E_{PCA} . El E_{Corr} del Cu en el ambiente 5% Cl^- HR lab fue 4 mV mayor que en el medio 0% Cl^- HR Lab; mientras que los E_{Corr} en los ambientes de 98%HR y sumergidos en solución con Cl^- fueron 40 mV menos que los valores registrados en los ambientes sin Cl^- .

Adicionalmente, el Cu tiene CPP características de un material que se pasiva, es decir con transición activo-pasivo [39,61]. En las CPP del Cu también se identifican las tres zonas: activa, pasiva y transpasiva. Al igual que en el AC, en las CPP del Cu se pueden identificar algunos valores de potencial y densidad de corriente particulares (ver Figura 3-11, en donde se muestra, a modo de ejemplo, las CPP del Cu en los ambientes 0% Cl^- 98%HR y 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^-). Con el barrido de potencial en sentido anódico desde el E_{Corr} , la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar un valor máximo o crítico ($i_{\text{Crít}}$), del orden de $4 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$, a potenciales ($E_{\text{Crít}}$) entre -0,2 y -0,1 V_{ECS} . La región activa está comprendida entre E_{Corr} y $E_{\text{Crít}}$. Posteriormente, la densidad de corriente disminuyó progresivamente hasta alcanzar un mínimo de densidad de corriente ($i_{\text{Pa-Mín}}$), del orden de $7 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, debido a la pasivación del Cu. A potenciales de +0,55 V_{ECS} aproximadamente se observó un incremento abrupto de la densidad de corriente. Este potencial corresponde al E_{Tr} . La región pasiva está delimitada por $E_{\text{Crít}}$ y E_{Tr} , y la región transpasiva inicia en el E_{Tr} . El crecimiento de la densidad de corriente se mantuvo hasta llevar a E_{Inv} . En ningún caso se observó histéresis, lo que indica que el Cu no es susceptible a la corrosión localizada y el aumento de la densidad de corriente corresponde a la reacción de evolución de oxígeno (reacción 32) y el E_{Tr} es igual a E_{O_2} [127,128].

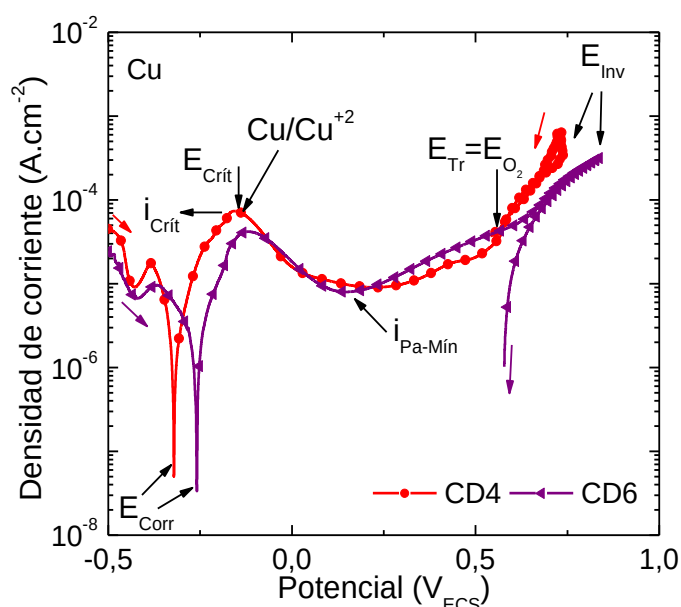


Figura 3-11. CPP medidas en Cu embebido en mortero y expuesto a las condiciones 5%Cl⁻ 98%HR (rojo) y 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ (violeta).

El pico de densidad de corriente a $E_{\text{Crít}}$, tuvo variación de intensidad sin relación con el medio de exposición. Por ejemplo, los picos de mayor intensidad fueron medidos en condiciones muy diferentes: 5%Cl⁻ 98%HR y en 0%Cl⁻ H₂O. Sin embargo, los picos de menor intensidad se presentaron en los ambientes más secos 5%Cl⁻ HR lab y 0%Cl⁻ HR lab. Este pico está asociado a la oxidación del cobre metálico formando especies Cu^{+2} [127–129]. De acuerdo con King [127], en ausencia de Cl⁻, la naturaleza del pico y el mecanismo de formación de estas especies son inciertas. Sin embargo, Brisard *et al.* [130] proponen que el mecanismo de formación de óxidos puede estar dado por las siguientes reacciones:



donde la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y/o CuO permiten la pasivación del Cu [127]. Además, el diagrama de Pourbaix del Cu [47] indica que el CuO es la especie termodinámicamente más estable, pero la formación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es cinéticamente más favorable. Adicionalmente, la película de Cu^{+2} se puede formar directamente de la oxidación del Cu metálico y la oxidación de la película de Cu_2O ; las dos reacciones dependen principalmente del pH. Además, en presencia de Cl⁻, Kear [131] sugiere que la precipitación de Cu_2O puede ser favorecida sobre la deposición de CuCl . También indica que, con el tiempo, el Cu_2O puede oxidarse formando otros productos que también constituirían la capa pasiva del Cu.

En la Tabla 3-6 se pueden ver los valores promedios de E_{Corr} , i_{Corr} , $E_{\text{Crít}}$, $i_{\text{Crít}}$, $i_{\text{Pa-Mín}}$ y E_{O_2} del Cu en todas las condiciones. Teniendo en cuenta los valores de i_{Corr} , se observa que el Cu sufrió mayor corrosión en ambientes con Cl^- . En los ambientes con Cl^- en 98%HR y sumergidas en solución, la magnitud de i_{Corr} fue tres veces mayor que en los mismos ambientes sin Cl^- . En 98%HR, la i_{Corr} fue de $4,8 \times 10^{-7}$ y $1,4 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, en condiciones sin y con Cl^- , respectivamente; mientras que en los ambientes donde las probetas estuvieron sumergidas la i_{Corr} fue $6,5 \times 10^{-7}$ y $1,9 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$, en condiciones sin y con Cl^- , respectivamente. En HR lab la diferencia fue cuatro veces mayor. Por lo tanto, la agresividad del medio en la corrosión del Cu se clasifica según el siguiente orden: $5\% \text{Cl}^- \text{ HR lab} > 0\% \text{Cl}^- \text{ H}_2\text{O} + 3,5\% \text{Cl}^- > 5\% \text{Cl}^- \text{ 98\%HR} >$ las otras tres condiciones.

Tabla 3-6. Valores de potencial de corrosión (E_{Corr}), potencial crítico ($E_{\text{Crít}}$), densidad de corriente crítica ($i_{\text{Crít}}$), corriente mínima de pasivación ($i_{\text{Pa-Mín}}$), potencial de evolución de oxígeno (E_{O_2}) y densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), calculados en las CPP del Cu en los seis ambientes.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	$E_{\text{Crít}}$	$i_{\text{Crít}}$	$i_{\text{Pa-Mín}}$	E_{O_2}
	V_{ECS}	$\times 10^{-6} (\text{A.cm}^{-2})$	V_{ECS}	$\times 10^{-6} (\text{A.cm}^{-2})$		V_{ECS}
0% Cl^- HR lab	-0,250	0,58	-0,104	15,85	4,34	+0,564
5% Cl^- HR lab	-0,246	2,23	-0,186	7,79	3,41	+0,517
0% Cl^- 98%HR	-0,291	0,48	-0,179	27,42	4,99	+0,562
5% Cl^- 98%HR	-0,331	1,31	-0,164	55,04	8,39	+0,545
0% Cl^- H_2O	-0,291	0,65	-0,104	68,41	10,04	+0,594
0% Cl^- $\text{H}_2\text{O} + 3,5\% \text{Cl}^-$	-0,330	1,95	-0,191	40,22	11,51	+0,634

Con el objetivo de corroborar la información extraída de las CPP y analizar la morfología del daño superficial del Cu, las barras metálicas fueron extraídas y observadas en el MEB. En la Figura 3-12 se pueden ver micrográficas del Cu después de ser extraídas y limpiadas de cualquier rastro de mortero (decapadas). Se observa que en los medios sin Cl^- el daño superficial es bajo en comparación a los medios me mayor agresividad que contienen Cl^- .

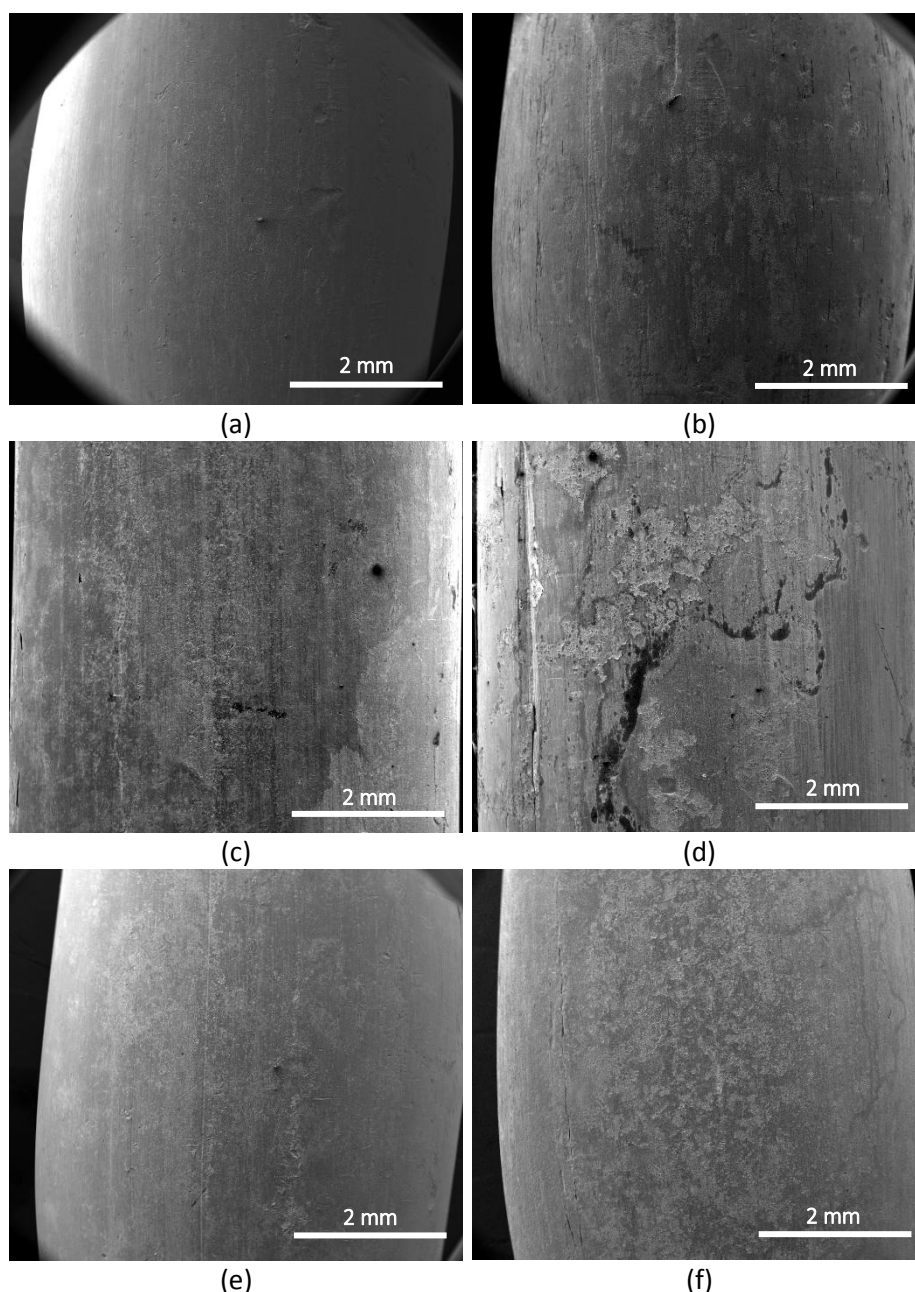


Figura 3-12. Micrografía MEB de la superficie del Cu decapada luego de trazar las CPP en: (a) 0%Cl⁻ HR Lab, (b) 5%Cl⁻ HR Lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

Por otro lado, si se analiza la superficie del Cu antes de ser decapado (recién extraídas del mortero), se pueden ver diferentes regiones. En la Figura 3-13 se muestran micrografías de probetas extraídas de las condiciones 0%Cl⁻ HR lab, 0%Cl⁻ 98%HR y 0%Cl⁻ H₂O. En el caso de las barras de Cu extraídas del mortero sin Cl⁻ y expuestas a HR lab (Figura 3-13-a), se ven productos de corrosión que recubren toda la superficie y que contienen pequeñas regiones más oscuras con forma redondeada. El análisis por EDX indica que los puntos oscuros serían óxidos de cobre, como lo muestra la Figura 3-13-b, en donde los principales elementos químicos presentes fueron Cu y O. Por otra parte, la región más clara está compuesta por muchos más elementos, en donde se observa la presencia de Ca, por lo que se puede asociar

esto a material remanente del mortero. Lo mismo sucede en los ambientes sin Cl^- en el mortero en 98%HR (Figura 3-13-b) y sumergidas en H_2O (Figura 3-13-c). Si bien, en las micrografías mostradas aún hay mucho material remanente del mortero, el análisis por EDX en la zona oscura fue parecido al obtenido en la condición expuesta a la HR de laboratorio.

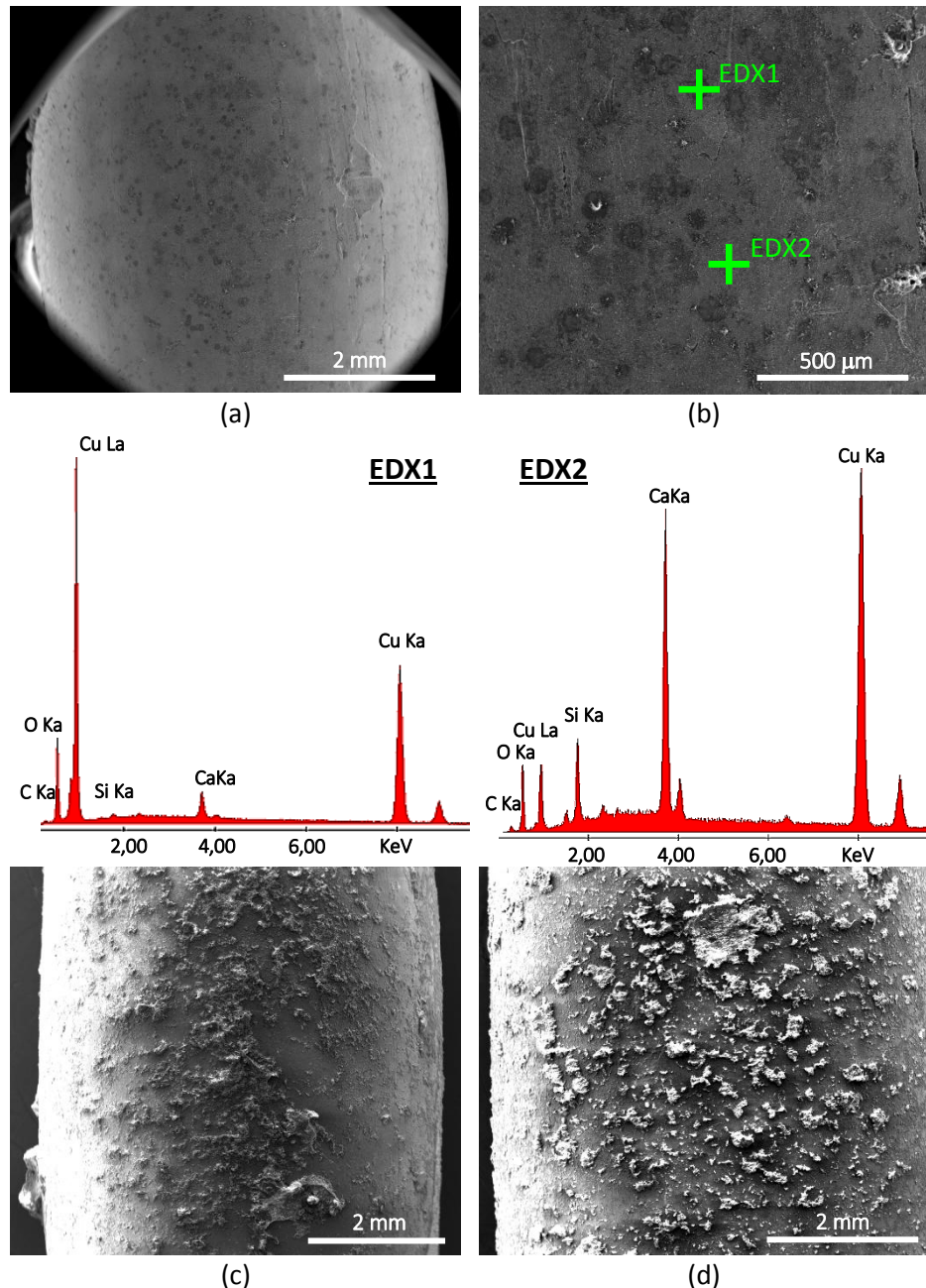
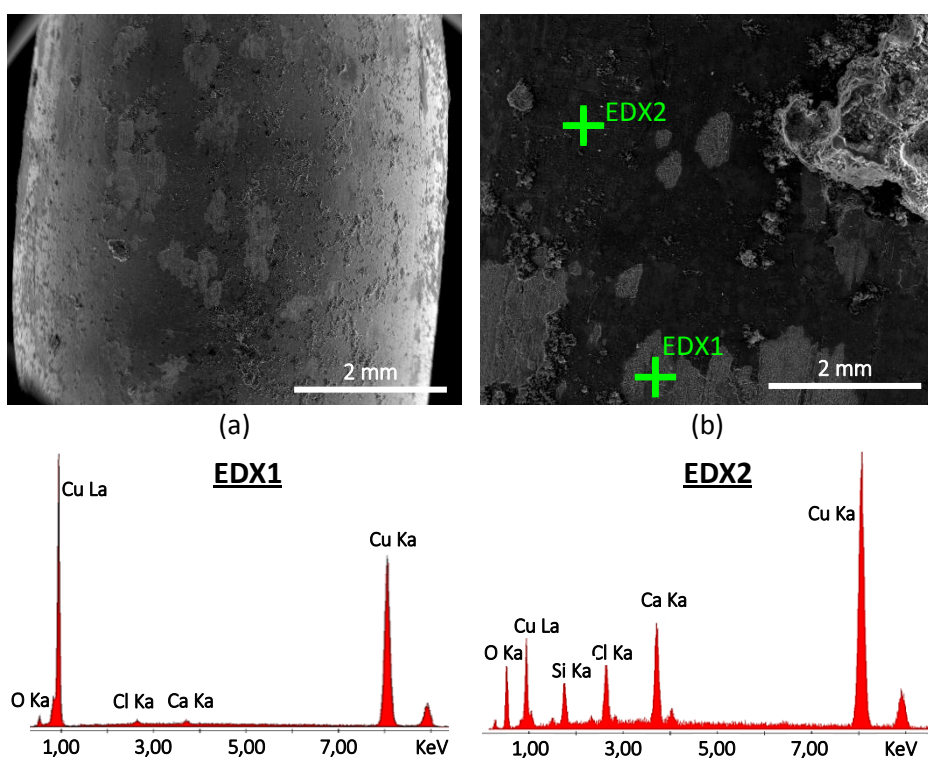


Figura 3-13. Micrografías de la superficie del Cu luego de trazadas las CPP en: (a), (b) 0%Cl⁻ HR Lab a distintas magnificaciones, (c) 0%Cl⁻ 98%HR y (d) 0%Cl⁻ H_2O .

La superficie de las barras de Cu sin decapar y que fueron expuestas a ambientes con Cl^- se pueden ver en la Figura 3-14. En el Cu expuesto a 5%Cl⁻ HR lab (Figura 3-14-a) también se ve una región oscura que recubre la mayor parte de la superficie de la barra con zonas más claras de forma irregular y de diferentes tamaños. Un análisis de EDX en las dos regiones mostró que la zona clara (ver EDX1 de la Figura 3-14-b) es una mezcla principalmente de Cu con muy poco

oxígeno y otros elementos; lo que sugiere que esta región corresponde al metal base contaminado con elementos del mortero; mientras que en la zona oscura (ver EDX2 de la Figura 3-14-b) los picos de oxígeno, silicio, calcio y cloro son de mayor intensidad, indicando que esta región está conformada por óxidos de cobre y material remanente del mortero. Esto es consistente con los altos valores de i_{Corr} en el ambiente 5%Cl⁻ HR lab ($i_{\text{Corr}} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) pues existen pequeñas zonas activas de Cu rodeadas por grandes regiones de óxidos de Cu en donde ocurre la reacción catódica, lo cual acelera la velocidad de disolución del Cu [39,61]. Lo mismo sucedió en el Cu en el ambiente 5%Cl⁻ 98%HR (ver Figura 3-14-c). El análisis por MEB de la superficie del Cu en el ambiente 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ fue difícil de realizar, debido a la gran cantidad de material cementíceo adherido al metal y que fue imposible de eliminar sin alterar considerablemente la superficie de la muestra. Sin embargo, a grandes aumentos (Figura 3-14-c) se pueden ver dos regiones: una zona lisa conformada por Cu y oxígeno, y otra región oscura de mayor rugosidad constituida por una mezcla de óxidos de Cu y componentes del mortero.



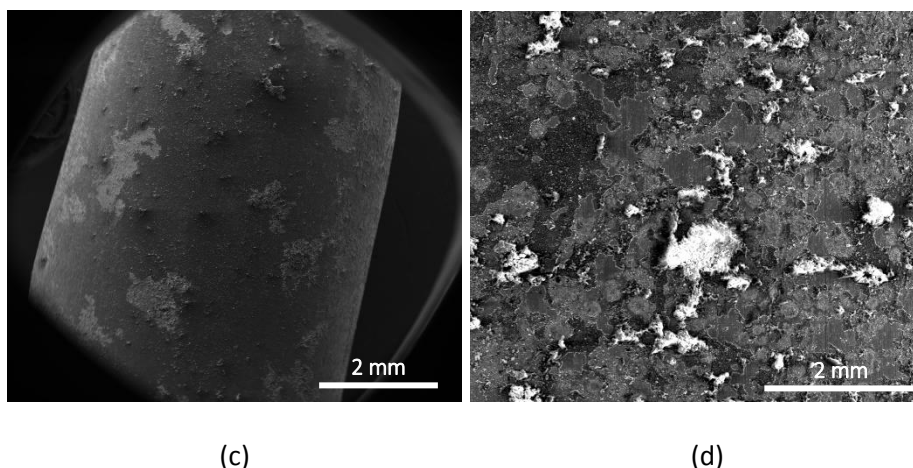


Figura 3-14. Micrografías de la superficie del Cu luego de trazadas las CPP en: (a), (b) 5%Cl⁻ HR Lab a distintas magnificaciones, (c) 5%Cl⁻ 98%HR y (d) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

Para identificar que óxidos se formaron sobre la superficie del Cu, se usó espectroscopia Raman. En la Figura 3-15 se muestran los espectros obtenidos en la superficie del Cu expuesto a los ambientes 0%Cl⁻ y 5%Cl⁻ en 98%HR. El análisis se llevó a cabo en estas probetas porque fueron las únicas en donde se pudo obtener una extensión de superficie representativa libre de componentes del mortero. Se puede ver que en ambos ambientes se obtuvo un espectro compatible con la presencia de tenorita (CuO) y cuprita (Cu₂O). Las mediciones experimentales se compararon con patrones presentados en la base de datos RRUFF™. La formación de estos óxidos corrobora la información extraída de las CPP y complementan los análisis de EDX.

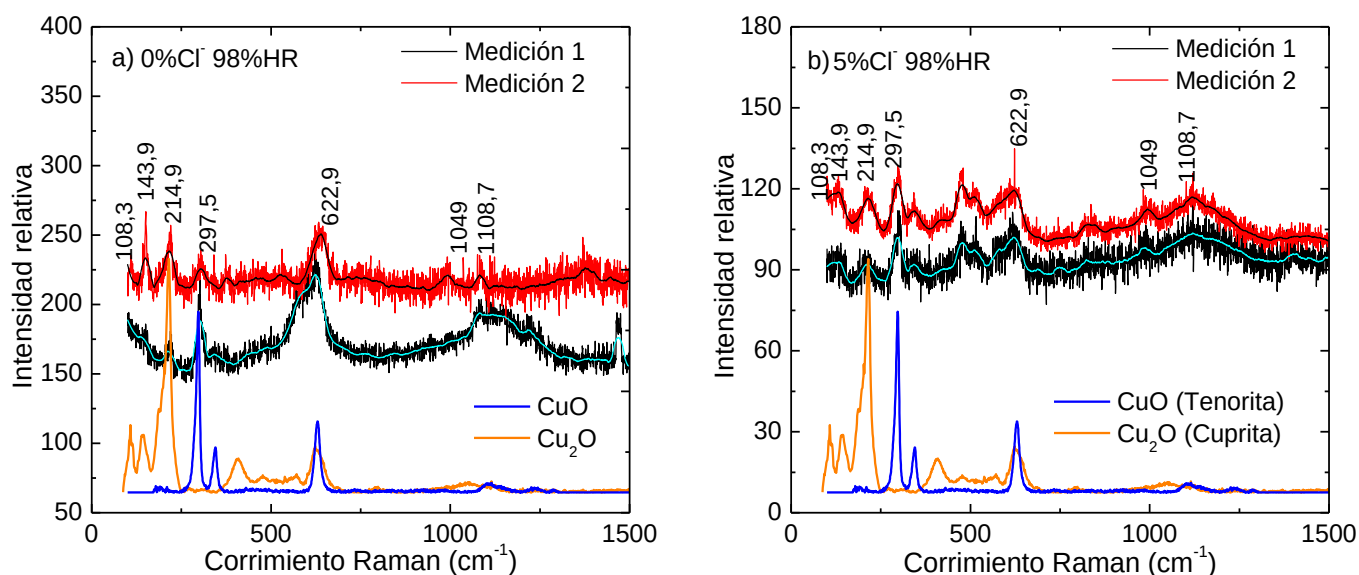


Figura 3-15. Espectros Raman de los productos de corrosión formados en la superficie del Cu en los ambientes (a) 0%Cl⁻ 98%HR y (b) 5%Cl⁻ 98%HR.

A pesar de la formación de CuO y Cu₂O sobre la superficie del Cu, estos óxidos no tienen buenas propiedades pasivantes ya que, como se vio, la capa no es completamente homogénea y deja zonas pequeñas de metal activo lo que acelera la disolución del Cu. El Cu presentó una

i_{corr} con un orden de magnitud mayor a las i_{corr} del AC [130]. Adicionalmente, el Cu no evidenció susceptibilidad a la corrosión localizada (CPP sin histéresis) lo que indica que el Cu es un material óptimo para ser usado como cátodo en medios con Cl^- .

3.1.3 Acero inoxidable AISI 304

En la Figura 3-16 se muestran los resultados de las medidas de E_{PCA} y las CPP del SS en todos los ambientes.

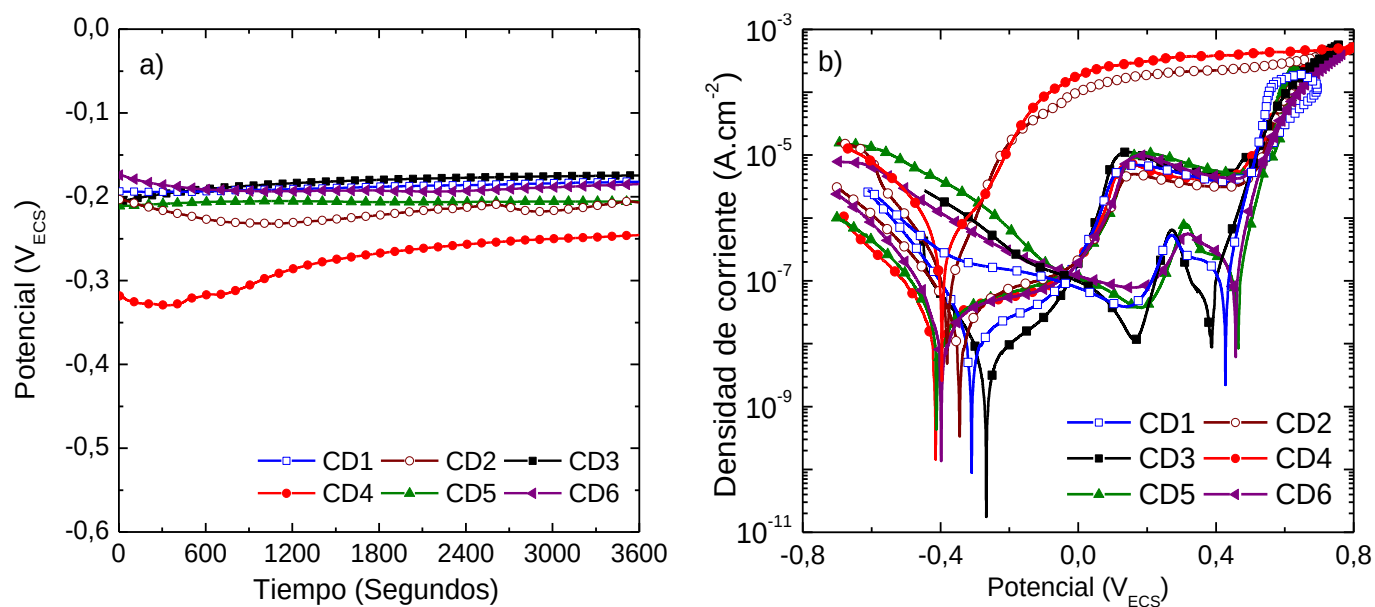


Figura 3-16. (a) PCA y (b) CPP del SS embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.

De las medidas de E_{PCA} (ver Figura 3-16-a) se puede concluir que el SS tuvo un comportamiento constante en casi todos los ambientes, exceptuando en la condición $5\% \text{Cl}^-$ 98%HR, en donde inicialmente partió desde un E_{PCA} del orden de $-0,330 V_{\text{ECS}}$ y aumentó hasta potenciales de alrededor de $-0,240 V_{\text{ECS}}$. Si bien, al final de la medición, el SS presentó valores de E_{PCA} cercanos a $-0,2 V_{\text{ECS}}$, se encontró que el SS mostró los menores valores de E_{PCA} en los ambientes con Cl^- expuestos a humedad del 98% y HR lab; como se puede ver también en la Tabla 3-7. Los valores de E_{PCA} fueron 49 y 93 mV menores en los ambientes $5\% \text{Cl}^-$ HR lab y $5\% \text{Cl}^-$ 98%HR respecto a los mismos ambientes sin Cl^- , respectivamente. Esta diferencia de potencial se debe a que la reactividad del SS aumenta en un medio con Cl^- , donde se supone que el SS es más susceptible a la corrosión. Por el contrario, el SS en el ambiente $0\% \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\% \text{Cl}^-$ tuvo un E_{PCA} 20 mV mayor al potencial registrado en el ambiente sin Cl^- en solución. Los valores del E_{PCA} medidos en solución con Cl^- fueron parecidos a los valores medidos en ambientes sin Cl^- , lo que indica que al momento de realizar la medida de PCA la

difusión de Cl^- desde la solución hasta la interfaz SS/mortero no fue la suficiente para que se alcanzara una concentración tal que corroa el SS.

Tabla 3-7. Valores promedio de E_{PCA} medidos en el SS embebidas en mortero expuestas a los diferentes medios.

Condición	E_{PCA} (V_{ECS})
0% Cl^- HR lab	-0,183 $\pm$ 0,024
5% Cl^- HR lab	-0,232 $\pm$ 0,046
0% Cl^- 98%HR	-0,186 $\pm$ 0,012
5% Cl^- 98%HR	-0,279 $\pm$ 0,106
0% Cl^- H_2O	-0,197 $\pm$ 0,022
0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^-	-0,174 $\pm$ 0,035

En las CPP del SS (ver Figura 3-16-b) se ve que la diferencia entre los E_{Corr} del SS en los seis medios no es considerable. El E_{Corr} en los ambientes 5% Cl^- 98%HR, 0% Cl^- H_2O y 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^- es cercano a -0,4 V_{ECS} , mientras que en los demás medios es levemente mayor. El SS presentó los mayores valores de E_{Corr} en los ambientes sin Cl^- en el mortero en 98%HR y HR lab.

Del mismo modo que el Cu y el AC, el SS mostró aumento de la densidad de corriente con el barrido de potencial en sentido anódico desde E_{Corr} hasta potenciales de pasivación (E_{Pa}) donde la velocidad de crecimiento de la corriente disminuye (Ver Figura 3-17, que muestra únicamente las CPP medidas en el SS en los ambientes 5% Cl^- 98%HR (rojo) y 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^- (violeta)). La caída de la pendiente se dio en promedio a potenciales de -0,3 V_{ECS} en los ambientes 0% Cl^- 98%HR, 0% Cl^- HR lab, 5% Cl^- HR lab; mientras que en los ambientes 5% Cl^- 98%HR, 0% Cl^- H_2O y 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^- a -0,4 V_{ECS} , aproximadamente. A potenciales de -0,07 V_{ECS} la densidad de corriente aumenta nuevamente hasta alcanzar un máximo (dos órdenes de magnitud) a potenciales de +0,16 V_{ECS} . Luego de un pico máximo de densidad de corriente, los valores decrecen gradualmente hasta alcanzar un mínimo del orden de $7 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. A potenciales de transpasivación (E_{Tr}) de +0,52 V_{ECS} aprox., también se observó un incremento en la densidad de corriente, el cual se mantuvo hasta alcanzar valores de E_{Inv} .

Al igual que el AC, el SS presentó dos tendencias diferentes cuando se realizó el barrido de potencial en sentido catódico a partir del E_{Inv} . Cuando se adicionó Cl^- al mortero, las CPP mostraron histéresis indicando que hay rompimiento de la capa pasiva del SS [80,118,121]. En este caso el E_{Tr} sería igual al E_{p} . Adicionalmente, durante el barrido de potencial se observó

que la densidad de corriente medida fue ligeramente mayor en el caso de 5%Cl⁻ 98%HR con respecto al ambiente de 5%Cl⁻ HR lab, lo que indica que existe una mayor susceptibilidad a la ruptura de la capa pasiva. Por otro lado, en las demás condiciones las CPP no mostraron histéresis, indicando que el incremento de la densidad de corriente se debe a la evolución de oxígeno (reacción 32) [80,122]. En estas condiciones el E_{Tr} corresponde al E_{O₂}. Asimismo, el SS embebido en probetas sin Cl⁻ en el mortero y sumergidas parcialmente en H₂O+3,5%Cl⁻ no presentó rompimiento de la pasividad, porque posiblemente el Cl⁻ difundido no ha logrado la concentración necesaria para depasivar al SS.

El aumento de la densidad de corriente a potenciales de +0,16 V_{ECS} (o E_{Cr³⁺/Cr⁶⁺} en la Figura 3-17) se debe a la oxidación del cromo, es decir, del paso de Cr⁺³ a Cr⁺⁶, de acuerdo con la siguiente reacción [116,119,122,124,132,133]:

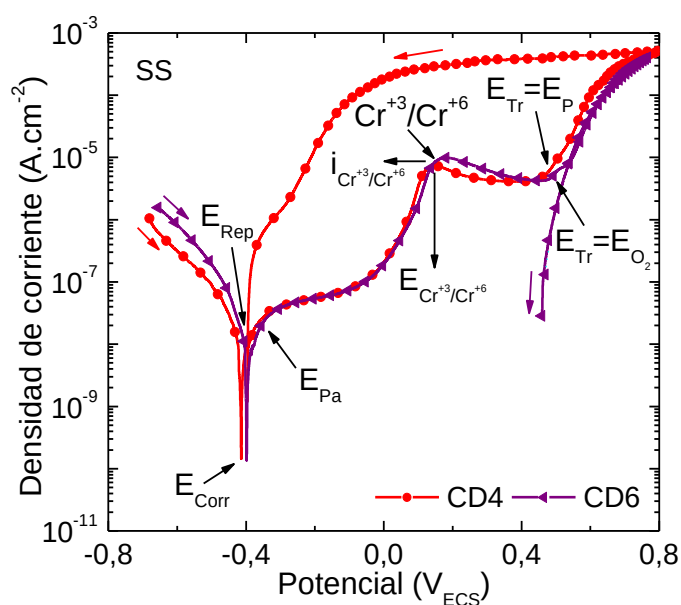


Figura 3-17 CPP medidas en el SS embebidas en mortero y expuesta a las condiciones 5%Cl⁻ 98%HR (rojo) y 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ (violeta).

Al disolverse el óxido de cromo, otros metales presentes en el SS se enriquecen en la interfaz metal/óxido; siendo, en el caso del acero AISI 304, el níquel principalmente, el cual puede generar compuestos poco solubles en soluciones acuosas que ayudan a proteger el metal, estabilizando la densidad de corriente en valores de 10 μA.cm⁻², aproximadamente [116,119,134].

Según Abreu *et al.* [133], el Ni juega un papel muy importante en la pasivación de los SS, pues favorece el enriquecimiento de Cr y la disminución de la cantidad de óxidos de hierro en la capa pasiva (o aumento de la relación Cr/Fe), lo que genera capas dieléctricas de menor espesor. Esto conlleva a un aumento en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable. También estudiaron el comportamiento de varios aceros inoxidables con alto contenido de Ni y Ni puro en solución de NaOH 0,1M. Encontraron que a potenciales entre +0,1 y +0,6 V_{ECS} se lleva a cabo el proceso de oxidación del Ni, es decir, el paso de Ni⁺² a Ni⁺³. En las CPP del SS, en ambientes sin Cl⁻ en el mortero y en las probetas sumergidas en solución con y sin Cl⁻, se observó un pequeño aumento en la densidad de corriente ($\sim 5 \times 10^{-6}$ A.cm⁻²) a potenciales cercanos a +0,46 V_{ECS} como se ve en la Figura 3-18. Este aumento de corriente se debe a la formación del NiO₂ procedente de reacciones químicas de los óxidos de Ni formados en la capa pasiva. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix del Ni [47], a pH básicos (13,5 aprox.) los productos más estables termodinámicamente, a potenciales entre +0,1 y +0,4 V_{ECS}, son el NiO y Ni₃O₄; pero a potenciales de alrededor de +0,4 V_{ECS} se da la formación de NiO₂; lo cual concuerda con el aumento de la corriente a potenciales de alrededor de +0,46 V_{ECS} aproximadamente (E_{NiO₂}). Las reacciones propuestas para la formación de NiO₂ son las siguientes [47,135]:



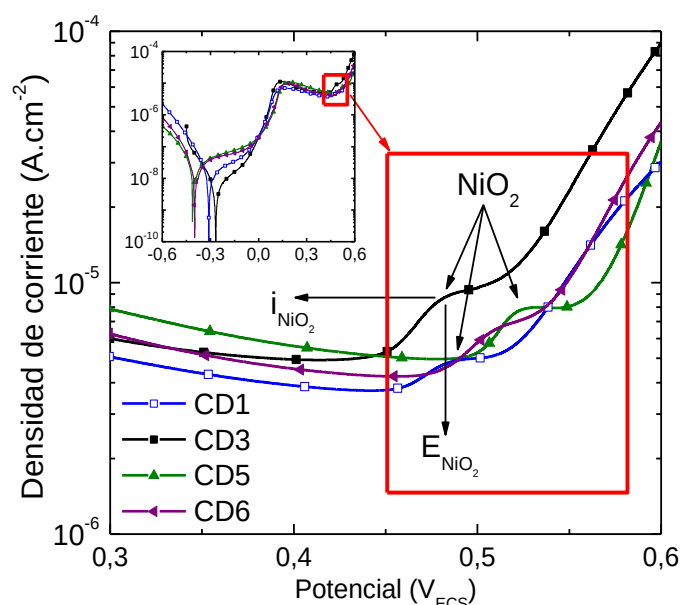


Figura 3-18. Potencial (E_{NiO_2}) y densidad de corriente (i_{NiO_2}) de formación de NiO_2 en probetas de SS en los ambientes 0%Cl⁻ HR lab (CD1), 0%Cl⁻ 98%HR (CD3), 0%Cl⁻ H₂O (CD5) y 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ (CD6).

En las CPP del SS, en donde se observó susceptibilidad a la corrosión localizada (o histéresis) (5%Cl⁻ HR Lab y 5%Cl⁻ 98%HR) no se encontró el aumento de la corriente correspondiente a la formación de NiO_2 .

En la Tabla 3-8 se pueden ver los valores promedios de E_{Corr} , i_{Corr} , E_{Pa} , $E_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$, $i_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$, E_{NiO_2} , E_P , E_{O_2} y E_{Rep} del SS en todas las condiciones. De acuerdo a los valores de i_{Corr} los medios más agresivos para el SS fueron los que tenían Cl⁻ en el mortero, seguido de los medios en que se sumergieron en solución con y sin Cl⁻, y los medios menos agresivos fueron los que no contenían Cl⁻ en el mortero. La adición de 5% de Cl⁻ al mortero se justifica por el hecho de asegurar una alta concentración del ion en la interfaz metal/mortero que garantice las condiciones necesarias para depasivar los metales. Además, se puede ver claramente que el SS, en comparación al AC, presentó mayor resistencia a la corrosión en todos los medios, dado que se obtuvieron valores de i_{Corr} menores a 10^{-8} A.cm⁻² y porque la densidad de corriente en el barrido en sentido catódico fue menor en el SS. Asimismo, en el ambiente en que se sumergieron las probetas en agua con Cl⁻, la concentración de ion alcanzada en zonas aledañas a las barras metálicas no alcanzó el valor crítico necesario para depasivar al SS, aunque sí fue suficiente para depasivar el AC.

Tabla 3-8. Valores medidos del potencial de corrosión (E_{Corr}), de pasivación (E_{Pa}), de oxidación Cr^{+3}/Cr^{+6} ($E_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$), de formación de NiO_2 (E_{NiO_2}), de picado (E_p), de evolución de oxígeno (E_{O_2}), de repasivación (E_{Rep}) y densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), de SS en los diferentes ambientes de exposición.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	E_{Pa}	$E_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$	$i_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$	E_{NiO_2}	E_{O_2}	E_p	E_{Rep}
	V_{ECS}	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	V_{ECS}		$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	V_{ECS}			
0%Cl ⁻ HR lab	-0,320	0,004	-0,312	+0,138	8,42	+0,443	+0,507	---	+0,484
5%Cl ⁻ HR lab	-0,336	0,007	-0,323	+0,166	4,36	---	---	+0,510	-0,373
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,271	0,002	-0,265	+0,135	11,35	+0,449	+0,518	---	+0,522
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,413	0,011	-0,406	+0,144	8,54	---	---	+0,477	-0,361
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,410	0,009	-0,400	+0,195	10,79	+0,500	+0,566	---	+0,536
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,389	0,007	-0,363	+0,182	10,44	+0,481	+0,543	---	+0,538

También se puede ver en la Figura 3-19, que la presencia del Cl⁻ en el mortero en ambientes con HR de lab y de 98%HR, no solo favorece la aparición de histéresis (rompimiento de la capa pasiva) sino que también modifica el E_{Rep} . En el caso del ambiente 5%Cl⁻ HR lab el valor de E_{Rep} se encuentra por debajo del valor de E_{Corr} lo que indica que el SS no se repasiva y las picaduras previamente formadas crecen en tamaño. Por otra parte, en el ambiente 5%Cl⁻ 98%HR el valor de E_{Rep} disminuyó, pero se mantuvo ligeramente mayor al E_{Corr} , lo que da a entender que el SS se puede repasivar. Los valores de E_{Rep} fueron similares a los medidos por Freire *et al.* [132], quienes determinaron que los E_{Rep} de los aceros AISI 304 y 316 en solución de 0,1M NaOH + 0,1M KOH + 3%NaCl⁻ fueron -0,5 y -0,2 V_{ECS} , respectivamente. Finalmente, el E_{Rep} del SS no presentó una variación considerable en las probetas sumergidas en solución con y sin Cl⁻.

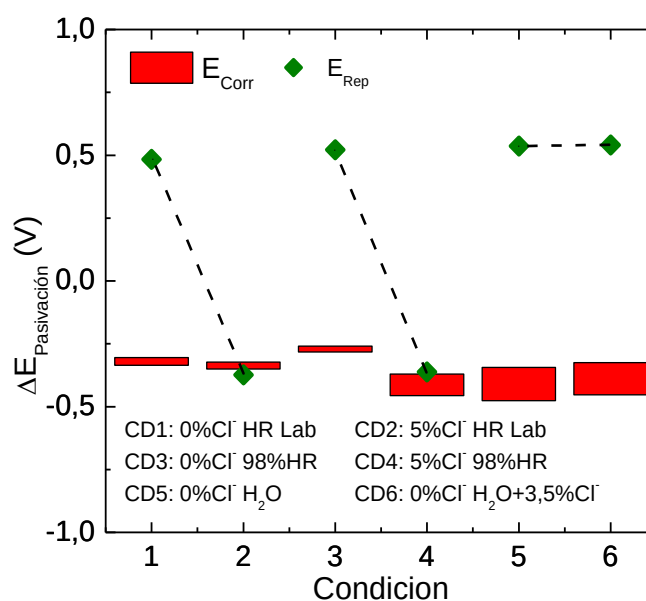


Figura 3-19. Influencia del ion Cl⁻ en la variación del potencial de repasivación (E_{Rep}).

Como complemento a la caracterización electroquímica del SS, se observó con MEB la superficie de las barras extraídas del mortero luego de trazadas las CPP. En la Figura 3-20 se muestran las micrografías de la superficie del metal expuesta a las seis condiciones. Se puede observar que la superficie de las barras embebidas en mortero con Cl^- presenta un daño considerable en comparación a los demás medios.

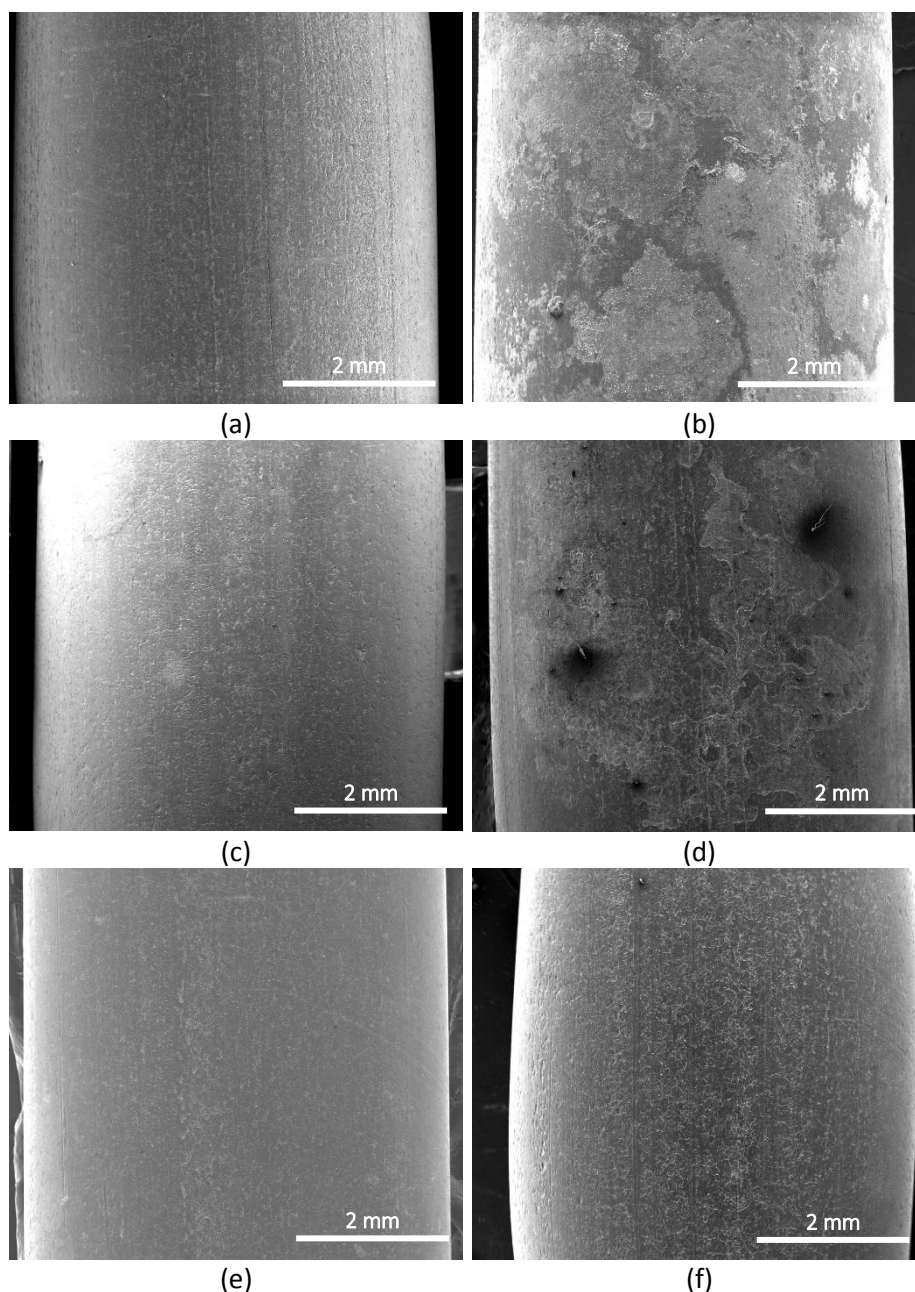


Figura 3-20. Micrografía MEB de la superficie de las probetas de SS decapada luego de trazadas las CPP en: (a) 0% Cl^- HR Lab, (b) 5% Cl^- HR Lab, (c) 0% Cl^- 98%HR, (d) 5% Cl^- 98%HR, (e) 0% Cl^- H_2O y (f) 0% Cl^- $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$.

En las barras de SS extraídas del mortero con Cl^- se observó, a mayores aumentos, la formación de picaduras a lo largo de toda la superficie, como se puede ver en las Figura 3-21 y 3-22. Las picaduras formadas en el ambiente 5% Cl^- HR Lab presentaron un amplio rango de

tamaños, cuyos diámetros estaban comprendidos entre 5 y 250 μm . La mayoría de las picaduras tuvieron un diámetro entre 0 y 25 μm (ver Figura 3-21-c).

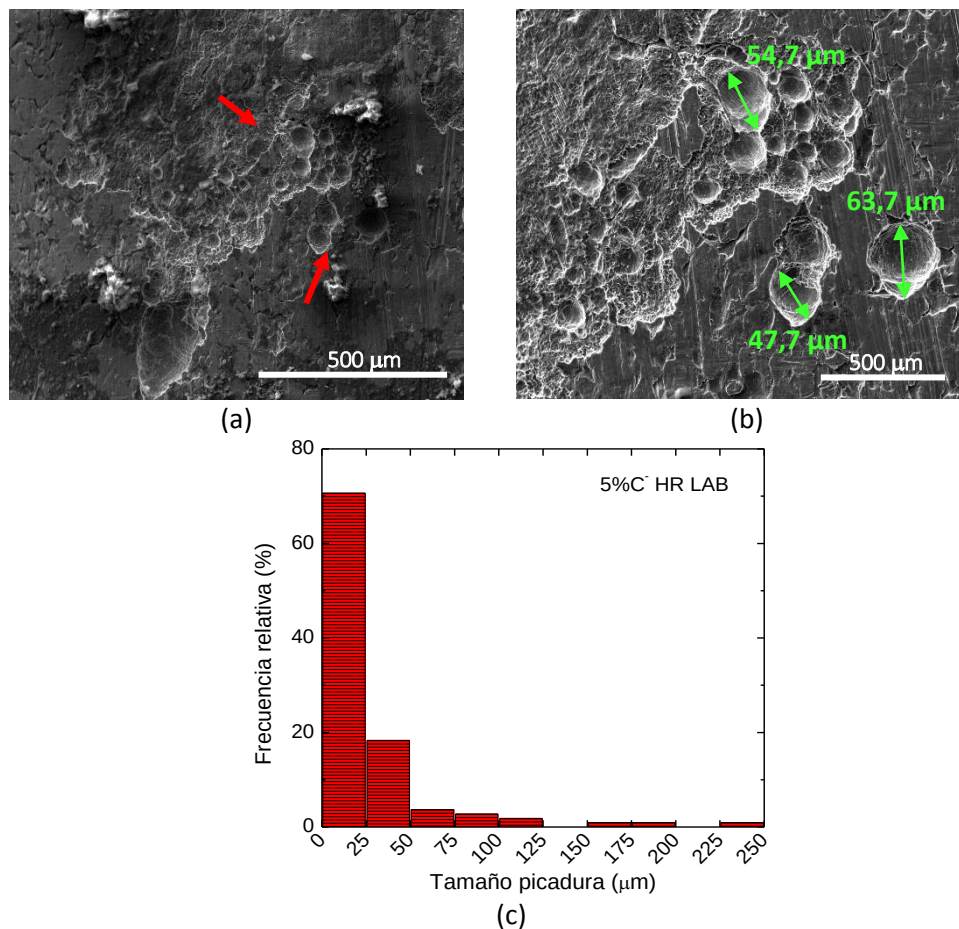


Figura 3-21. Micrografías MEB de la superficie del SS luego de trazadas las CPP en 5%Cl⁻ HR Lab. (a) muestra tal como fue extraída del mortero, (b) muestra después del decapado y (c) distribución del tamaño de las picaduras.

En las probetas de SS que estuvieron embebidas en mortero con Cl⁻ en 98% HR también se evidenciaron picaduras superficiales (ver Figura 3-22). Sin embargo, la cantidad de picaduras fue menor, ya que como se vio anteriormente, en esta condición el SS tiene la posibilidad de repasivarse, mientras que esto no sucedió en el caso de probetas expuestas a HR de laboratorio. Debido a la poca cantidad de picaduras encontradas y al pequeño tamaño de alguna de ellas, no se hizo un histograma de distribución de tamaño de las picaduras, pero las pocas picaduras medidas tenían diámetros comprendidos entre 41 y 330 μm , aprox., con un promedio y desviación de $(135,5 \pm 103,6) \mu\text{m}$.

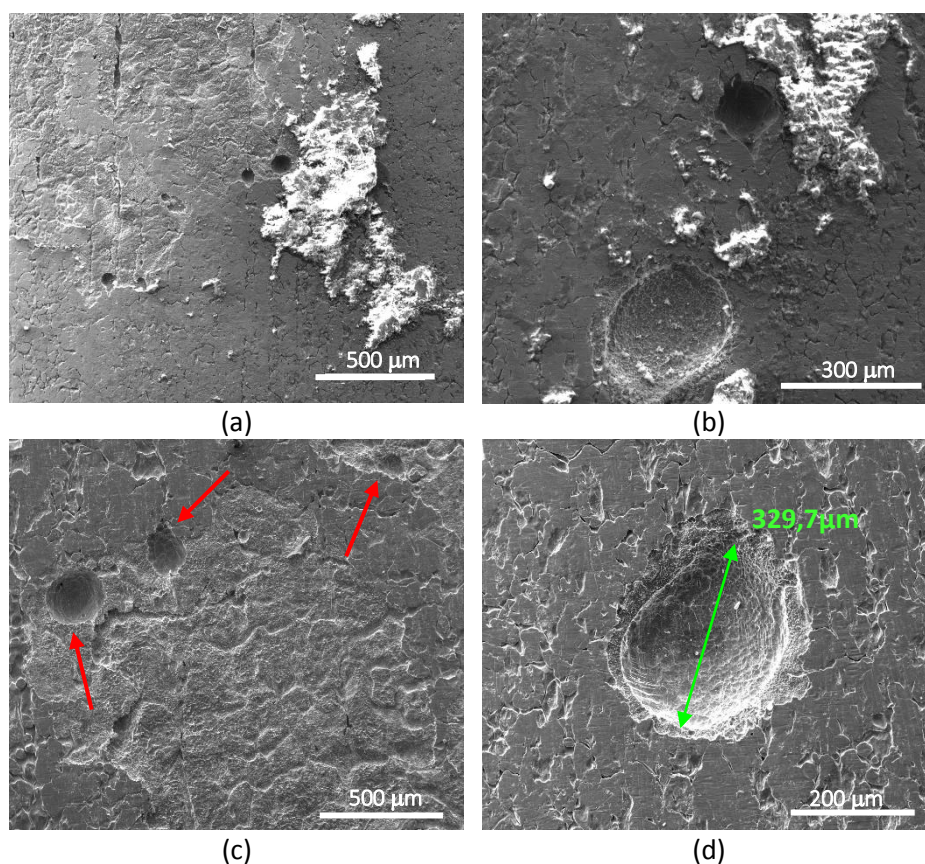


Figura 3-22. Micrografías MEB de la superficie del SS luego de trazadas las CPP en 5%Cl⁻ 98% HR: (a) y (b) muestra tal como fue extraída del mortero, (c) y (d) muestra después del decapado.

3.1.4 Titanio

En la Figura 3-23 se muestran los resultados de las medidas de E_{PCA} y las CPP del Ti en todos los ambientes.

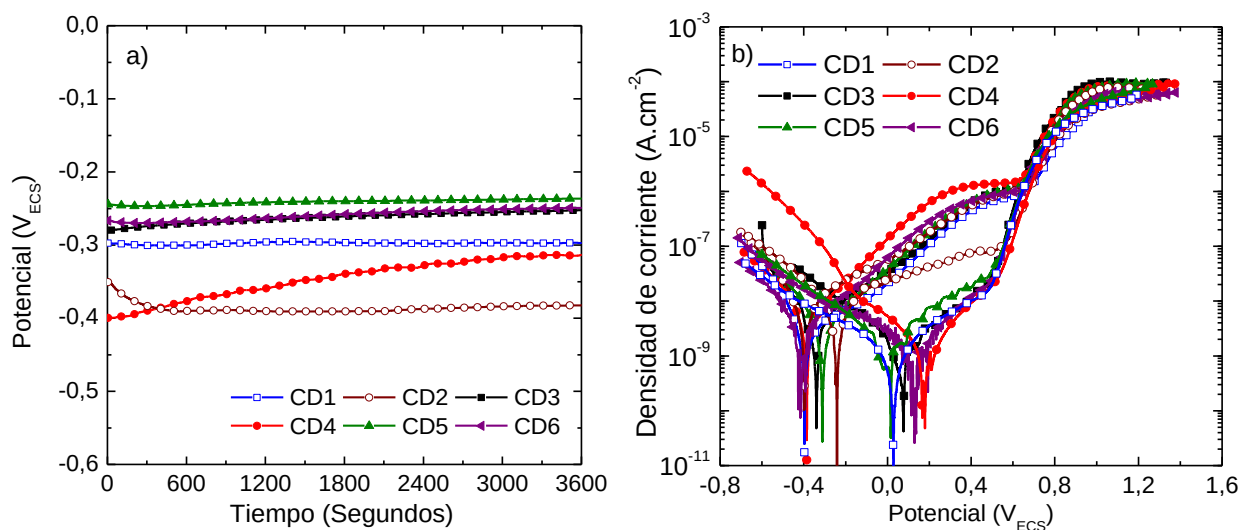


Figura 3-23. (a) PCA y (b) CPP del Ti embebido en mortero y expuesto a los diferentes medios.

De acuerdo con la Figura 3-23-a y los valores de E_{PCA} promedio presentados en la Tabla 3-9, se puede ver que el Ti presentó medidas de PCA estables, pues hubo poca variación en el

tiempo de la medición. También se encontró que los valores de E_{PCA} en ambientes con Cl^- fueron menores en comparación con los valores determinados en ambientes sin el ion. La diferencia entre los valores de E_{PCA} fueron de 87, 61 y 36 mV en los ambientes expuestos a HR de lab, 98%HR y sumergidos en solución, respectivamente.

Tabla 3-9. Valores promedio de E_{PCA} medidos en el Ti embebidas en mortero expuestas a los diferentes medios.

Condición	E_{PCA} (V_{ECS})
0% Cl^- HR lab	-0,292 $\pm$ 0,015
5% Cl^- HR lab	-0,379 $\pm$ 0,044
0% Cl^- 98%HR	-0,251 $\pm$ 0,035
5% Cl^- 98%HR	-0,313 $\pm$ 0,012
0% Cl^- H_2O	-0,231 $\pm$ 0,017
0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^-	-0,267 $\pm$ 0,053

Por otro lado, las CPP del Ti mostraron tendencias parecidas a las CPP del AC (ver Figura 3-23-b), es decir, el Ti presenta curvas con características parecidas a las de un material pasivo. También se identifican las tres regiones: activa, pasiva y transpasiva; cuyos límites están definidos por algunos potenciales característicos que se pueden ver en la Figura 3-24. Como se observa en las CPP del Ti, hay un aumento de la densidad de corriente con el barrido de potencial en sentido anódico, desde E_{Corr} hasta E_{Pa} de alrededor de -0,35 V_{ECS} , donde la velocidad de crecimiento de la densidad de corriente disminuye. La pendiente de crecimiento de la densidad de corriente en función del barrido de potencial se mantiene constante hasta alcanzar valores de aproximadamente +0,67 V_{ECS} , en donde la corriente vuelve a crecer casi dos órdenes de magnitud. Este potencial corresponde al E_{Tr} , y la densidad de corriente crece hasta alcanzar valores de E_{Inv} . Cuando se realizó el barrido en sentido catódico desde E_{Inv} no se observó histéresis, por lo que el $E_{Tr}=E_{O_2}$ y la corriente generada es debida a la evolución de oxígeno (reacción 32).

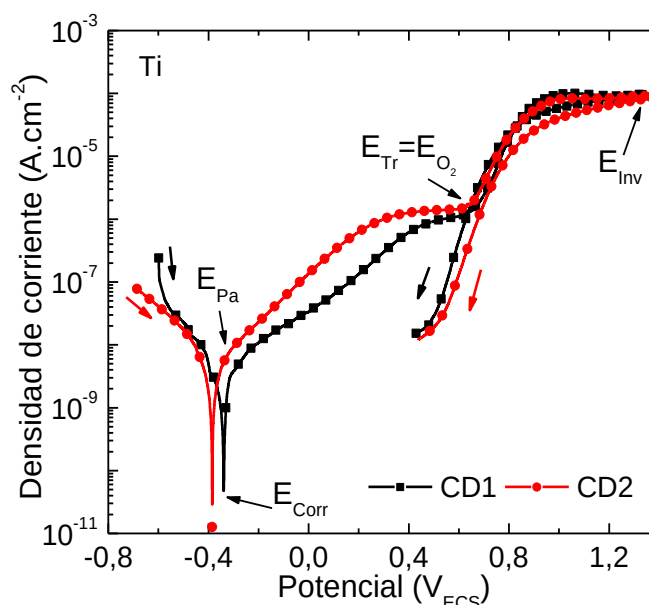


Figura 3-24. CPP medidas en el Ti embebido en mortero y expuesto a las condiciones 0%Cl⁻ HR lab (negro) y 5%Cl⁻ HR lab (rojo).

En la Tabla 3-10 se pueden ver los valores de E_{Corr} , E_{Pa} , E_{Tr} (E_{O_2}) e i_{Corr} medidos y calculados para el Ti en todas las condiciones ensayadas. En base a la discusión anterior y a los valores de i_{Corr} , se puede inferir que el Ti fue el metal que presentó el comportamiento más constante en las diferentes condiciones ensayadas, pues los valores de E_{Corr} e i_{Corr} fueron similares en todas las condiciones (ver Tabla 3-10). Además, se puede ver que el Cl⁻ no generó un impacto considerable en el deterioro del Ti puesto que, si se comparan los valores de i_{Corr} en los ambientes a igual porcentaje de HR, la diferencia entre los dos valores es mínima. Lo mismo sucede en probetas sumergidas en solución. Además, el Ti generó i_{Corr} muy bajas, ya que en el medio más agresivo se calcularon i_{Corr} de 5×10^{-9} A.cm⁻² aproximadamente; lo que equivale a una V_{Corr} de apenas 0,04 μm.año⁻¹. La buena resistencia a la corrosión del Ti se debe a la formación del óxido TiO₂, el cual es un compuesto bastante estable que recubre la superficie del Ti y sirve como barrera protectora.

Tabla 3-10. Valores de potencial de corrosión (E_{Corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{Corr}), potencial de pasivación (E_{Pa}) y potencial de evolución de oxígeno (E_{O_2}), calculados en las CPP del Ti en los seis ambientes.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	E_{Pa}	E_{O_2}
	V_{ECS}	$\times 10^{-6} (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{ECS}	
0%Cl ⁻ HR lab	-0,396	0,001	-0,380	+0,661
5%Cl ⁻ HR lab	-0,401	0,005	-0,378	+0,653
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,346	0,001	-0,326	+0,661
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,404	0,002	-0,384	+0,646
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,291	0,002	-0,271	+0,706
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,391	0,001	-0,338	+0,690

De acuerdo con Sanghi y Visvanathann [136], el incremento de la densidad de corriente en el rango entre E_{Corr} y $+0,7 V_{\text{ECS}}$, es debido a la constante formación de una capa de TiO_2 (anatasa). La formación de TiO_2 , fue corroborada por un análisis de espectroscopia Raman en el ambiente más agresivo, el cual fue 5%Cl⁻ 98%HR. En la Figura 3-25 se puede ver el espectro Raman determinado en la superficie del Ti, el cual corresponde al espectro de anatasa.

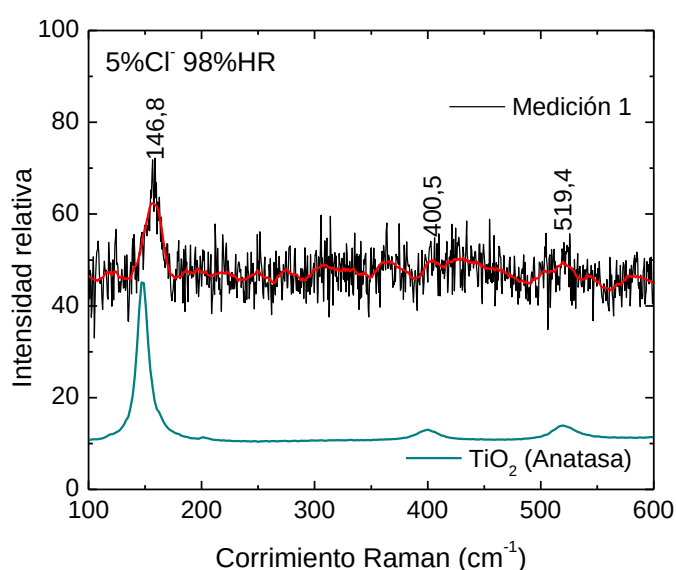


Figura 3-25. Espectro Raman de productos de corrosión formados en la superficie del Ti embebido en mortero con 5%Cl⁻ en 98% HR donde se observa la formación TiO_2 (Anatasa).

Mediante MEB se comprobó que la superficie del Ti no presentó daño superficial representativo, como se puede ver en la Figura 3-26. La superficie se mantuvo prácticamente limpia en todas las condiciones.

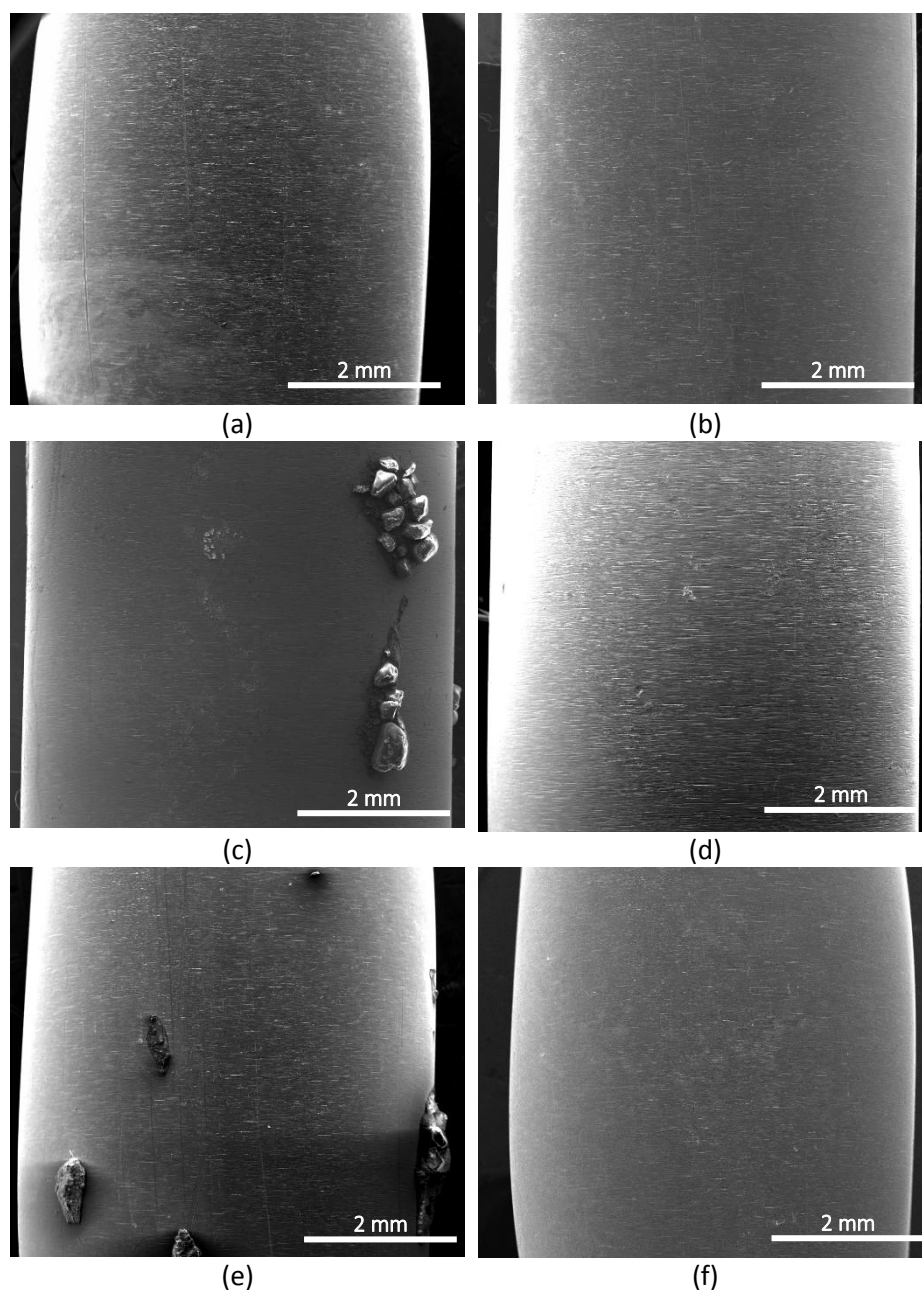


Figura 3-26. Micrografía MEB de las probetas de Ti decapada luego de trazadas las CPP en: (a) 0%Cl⁻ HR Lab, (b) 5%Cl⁻ HR Lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

En base a lo anterior, se puede concluir que, en principio, tanto el Cu como el Ti son metales resistentes a la corrosión localizada influenciada por el Cl⁻, ya que no se evidenció la formación de histéresis en las CPP. Este fenómeno es de gran importancia, ya que estos dos metales podrían ser buenos candidatos para ser el cátodo del par galvánico buscado, especialmente en ambientes con Cl⁻.

3.1.5 Predicción del comportamiento de los pares galvánicos.

Con el objetivo de predecir el comportamiento del AC al formar par galvánico con los otros metales propuestos, se compararon los valores de potencial en estado (E_{PCA}) de los cuatro metales en las seis condiciones ambientales.

Como ya se mencionó anteriormente, la corrosión galvánica se da cuando metales diferentes son conectados eléctricamente en un medio conductor, generando disolución (reacción anódica) del material con menor E_{PCA} (más activo) a causa de las reacciones catódicas que se llevan a cabo en el metal con mayor E_{PCA} (más noble). A su vez, la fuerza impulsora de este proceso corrosivo es la diferencia de potencial (ΔE_{PCA}) entre los materiales involucrados en el par galvánico, por lo que se esperaría que un par galvánico con mayor ΔE_{PCA} genere un flujo de corriente más grande. Cuando el ΔE_{PCA} es bajo, es decir, que los valores de E_{PCA} de los metales involucrados son parecidos, existe baja susceptibilidad a la corrosión galvánica, por lo tanto, se mediría un bajo flujo de corriente (valores bajos de I_{Galv}). [61,64,137]. En el presente trabajo, se define:

$$\Delta E_{PCA} = E_{PCA(SS, Cu o Ti)} - E_{PCA(AC)} \quad (41)$$

Para valores de ΔE_{PCA} positivos la barra de AC actúa como ánodo del par. Por el contrario, si ΔE_{PCA} es negativo la barra de AC pasa a ser el cátodo del par.

En la Figura 3-27 se muestran los rangos de E_{PCA} medidos en cada metal en todos los ambientes. Esta figura se construyó tomando los valores promedio y las desviaciones estándar de las mediciones del E_{PCA} realizadas en el AC (Tabla 3-2), Cu (Tabla 3-5), SS (Tabla 3-7) y Ti (Tabla 3-9) en los seis medios. Se puede ver que en la condición 5%Cl⁻ 98%HR (CD4), el AC tuvo un rango de E_{PCA} muy diferente a los rangos de los otros tres metales. Adicionalmente, de los tres posibles cátodos Cu, SS y Ti, el Cu es el metal que registró los mayores valores de E_{PCA} en la mayoría de las condiciones; mientras que el Ti fue el metal que presentó los valores más bajos de E_{PCA} . El SS tuvo valores de E_{PCA} intermedios a los registrados en el Cu y Ti.

Para tener una primera aproximación de cómo se comportarían los pares galvánicos al conectar eléctricamente el AC con los tres posibles cátodos, se determinaron los ΔE_{PCA} teniendo en cuenta la expresión 41. En la Figura 3-28 se pueden ver los valores de ΔE_{PCA} entre el AC y los otros metales. En la mayoría de las condiciones el ΔE_{PCA} del Cu-AC fue mayor que los ΔE_{PCA} entre el SS-AC y el Ti-AC, por lo que se esperaría que en el par Cu-AC se genere mayor flujo de corriente, y que el sistema tienda a sufrir mayor corrosión galvánica [64,137]. Además, en todos los ambientes, salvo el medio 0%Cl⁻ H₂O, el ΔE_{PCA} del Cu-AC fue mayor a cero, lo que confirma la idea de que el AC se comportaría en todos los casos como ánodo. Cuando se analizaron los ΔE_{Corr} entre el SS-AC y Ti-AC, las únicas condiciones en donde se obtuvo $\Delta E_{Corr} > 0$ fueron en los medios 0%Cl⁻ 98%HR y 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ para el caso SS-AC, y en 5%Cl⁻

98%HR para el Ti-AC. Eso quiere decir que si se unen el AC con el SS o Ti, el AC se comportaría como cátodo en casi todas las condiciones [138]. Esto puede ser justificado por el hecho de que para el AC, cuando se encuentra en estado pasivo, los óxidos formados sobre la superficie del metal modifican el E_{PCA} , obteniéndose valores levemente mayores a los potenciales del SS y Ti. De hecho, Raupach y Schießl [15] encontraron que la I_{Galv} es muy baja en el par SS-AC embebido en mortero (relación agua:cemento 0,7) cuando el AC está en estado pasivo. Por otro lado Park *et al.* [17] obtuvieron comportamientos parecidos en los pares galvánicos Cu-AC y SS-AC embebidos en mortero con relación agua:cemento de 0,5 y sumergido en solución de 3,5% de NaCl. Yunze Xu *et al.* [21] estudiaron, mediante el trazado de CPP, el comportamiento de un AC y un SS AISI 316L en solución de $Ca(OH)_2$ con diferentes concentraciones de Cl^- . Tras un análisis parecido en cuanto a interacción entre las CPP de los metales, determinaron que el AC actúa como cátodo cuando se encuentra en estado pasivo ya que su E_{Corr} es mayor al E_{Corr} del SS. Sin embargo, con la adición de Cl^- a la solución, el AC se depasiva y el E_{Corr} baja alcanzando un potencial más catódico que el E_{Corr} del SS, lo que cambia la polaridad del par haciendo que el AC se comporte como ánodo.

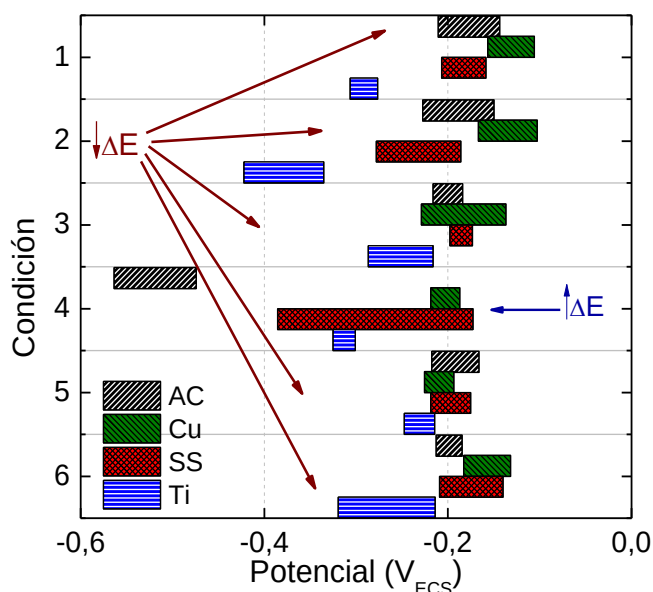


Figura 3-27. Potenciales de circuito abierto (E_{PCA}) del AC, Cu, SS y Ti en todas las condiciones (1) 0% Cl^- HR Lab, (2) 5% Cl^- HR Lab, (3) 0% Cl^- 98%HR, (4) 5% Cl^- 98%HR, (5) 0% Cl^- H_2O y (6) 0% Cl^- H_2O +3,5% Cl^- .

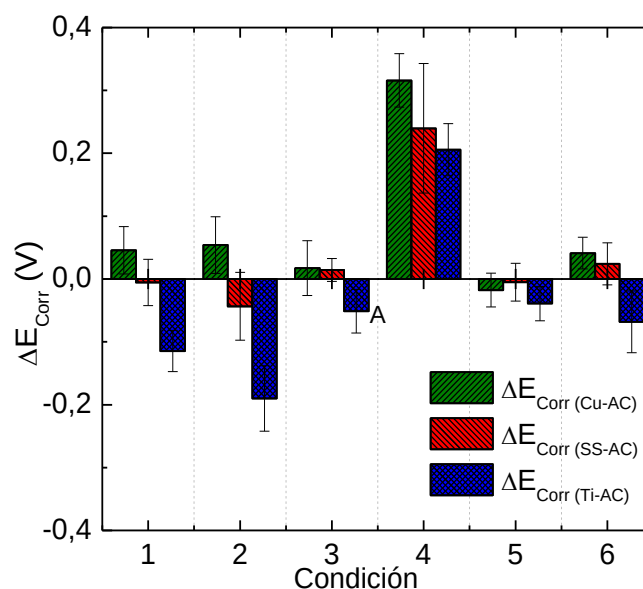


Figura 3-28. Diferencia de potencial (ΔE_{PCA}) entre el AC y cada uno de los metales propuestos como cátodos (Cu, SS y Ti) en todas las condiciones (1) 0%Cl⁻ HR Lab, (2) 5%Cl⁻ HR Lab, (3) 0%Cl⁻ 98%HR, (4) 5%Cl⁻ 98%HR, (5) 0%Cl⁻ H₂O y (6) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

Mediante la superposición de las ramas anódicas y catódicas de las CPP de los cuatro metales, se determinó la corriente galvánica que se podría formar en cada par, la cual corresponde a la densidad de corriente en el punto de intersección de las curvas [21,61,64]. En la Figura 3-29 se representa, a modo de ejemplo, la parte anódica de la CPP del AC y la parte catódica de las CPP del SS, Cu y Ti medidas en el ambiente 5%Cl⁻ 98%HR después de 30 días de exposición (ver sección 2.1.5). En este ejemplo, se puede apreciar que la i_{Galv} generada por el par Cu-AC será mayor que la corriente generada en el par SS-AC y esta a su vez será mayor que la del par Ti-AC. También se ve que ΔE_{Corr} (que no necesariamente coincide con ΔE_{PCA} , aunque son similares) entre el AC y el Ti es mayor que el ΔE_{Corr} entre el AC y el SS, pero la i_{Galv} es más alta en el par SS-AC, lo que refuerza la idea de que el ΔE_{Corr} (o ΔE_{PCA}) es solo una medida de la fuerza impulsora para que ocurra la corrosión galvánica, pero no da cuenta de la corriente neta que fluye en el par.

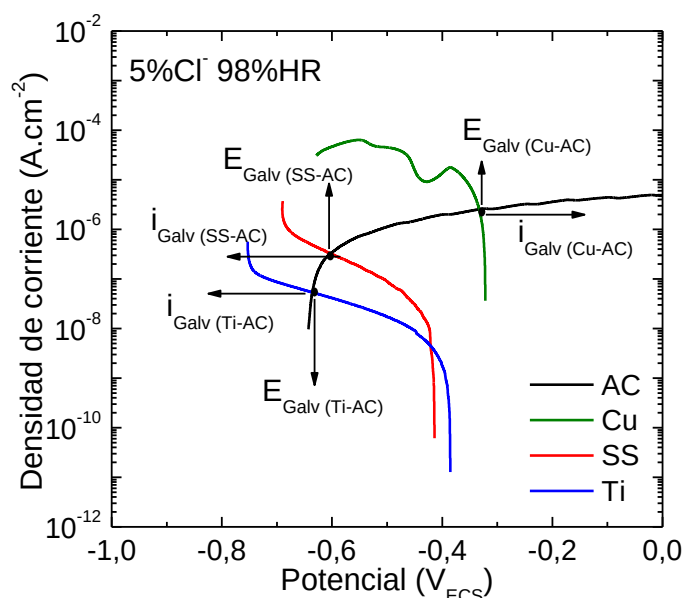


Figura 3-29. Curva de polarización anódica del AC y curvas de polarización catódica del Cu, SS y Ti.

De esta manera, y debido a que las CPP se realizaron por cuadruplicado para cada metal/aleación en cada condición, se determinaron 16 valores de i_{Galv} y E_{Galv} . Los valores promedio y desviaciones estándar de i_{Galv} y E_{Galv} , obtenidos para cada par en cada ambiente se pueden ver en la Tabla 3-11. En la Figura 3-30 se representaron los resultados de i_{Galv} mostrados en la Tabla 3-11. En principio se puede ver que en el par Cu-AC se obtendrían los valores más altos de i_{Galv} , especialmente en ambientes con presencia de Cl^- , en comparación con los otros pares; los cuales generarían corrientes mucho más bajas (incluso negativas) generando un rango de medición de corriente muy limitado. Estas características dan el indicio de que el par Cu-AC tendría más sensibilidad, pues se podrían generar cambios importantes en las mediciones de la i_{Galv} del par las cuales estarían relacionadas con la velocidad de corrosión del AC (ánodo), por lo que se podría establecer cualquier cambio de estado del AC fomentado por la agresividad del medio al que se está expuesto. Sin embargo, al generar mayor i_{Galv} , el par presentaría mayor deterioro del ánodo, reduciendo el tiempo de vida útil del sensor [16].

Tabla 3-11. Valores promedio de i_{Galv} y E_{Galv} obtenidos de la intersección de las CPP anódicas y catódicas para los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC.

Condición	Cu-AC		SS-AC		Ti-AC	
	E_{Galv}	i_{Galv}	E_{Galv}	i_{Galv}	E_{Galv}	i_{Galv}
	(V_{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm $^{-2}$)	(V_{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm $^{-2}$)	(V_{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm $^{-2}$)
0%Cl $^{-}$ HR Lab	-0,25 $\pm$ 0,03	0,03 $\pm$ 0,03	-0,29 $\pm$ 0,02	-0,01 $\pm$ 0,01	-0,29 $\pm$ 0,03	-0,01 $\pm$ 0,001
5%Cl $^{-}$ HR Lab	-0,250 $\pm$ 0,004	0,07 $\pm$ 0,02	-0,31 $\pm$ 0,01	-0,02 $\pm$ 0,01	-0,30 $\pm$ 0,01	-0,02 $\pm$ 0,01
0%Cl $^{-}$ 98%HR	-0,29 $\pm$ 0,001	-0,004 $\pm$ 0,015	-0,28 $\pm$ 0,01	-0,28 $\pm$ 0,02	-0,30 $\pm$ 0,02	-0,004 $\pm$ 0,002
5%Cl $^{-}$ 98%HR	-0,34 $\pm$ 0,01	1,33 $\pm$ 0,74	-0,59 $\pm$ 0,05	0,30 $\pm$ 0,19	-0,64 $\pm$ 0,06	0,08 $\pm$ 0,05
0%Cl $^{-}$ H $_2$ O	-0,29 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,06	-0,39 $\pm$ 0,08	-0,0004 $\pm$ 0,037	-0,35 $\pm$ 0,19	0,01 $\pm$ 0,01
0%Cl $^{-}$ H $_2$ O+3,5%Cl $^{-}$	-0,28 $\pm$ 0,03	0,14 $\pm$ 0,03	-0,45 $\pm$ 0,05	0,07 $\pm$ 0,062	-0,60 $\pm$ 0,18	0,05 $\pm$ 0,06

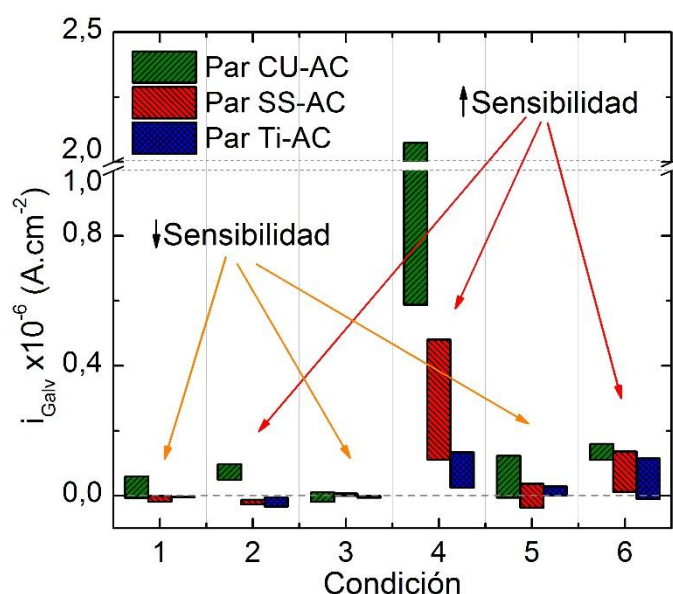


Figura 3-30. Valores promedio de la i_{Galv} obtenida mediante la intersección de la curva anódica del AC y catódica del Cu, SS y Ti en las condiciones: (1) 0%Cl $^{-}$ HR Lab, (2) 5%Cl $^{-}$ HR Lab, (3) 0%Cl $^{-}$ 98%HR, (4) 5%Cl $^{-}$ 98%HR, (5) 0%Cl $^{-}$ H $_2$ O y (6) 0%Cl $^{-}$ H $_2$ O+3,5%Cl $^{-}$.

También se ve que los valores más altos de i_{Galv} obtenidos corresponden a los ambientes con Cl $^{-}$, especialmente al ambiente 5%Cl $^{-}$ 98%HR. En las condiciones sin Cl $^{-}$ los valores de i_{Galv} fueron mucho más bajos en comparación a los calculados en los medios más agresivos, incluso se determinaron muchas corrientes menores a cero. Esto sucedió en los ambientes 0%Cl $^{-}$ HR lab, 5%Cl $^{-}$ HR Lab y 0%Cl $^{-}$ H $_2$ O para el caso SS-AC; y en los ambientes 0%Cl $^{-}$ HR lab, 0% Cl $^{-}$ 98% HR y 5% Cl $^{-}$ HR lab para Ti-AC. Lo anterior se debe a que en esas condiciones el AC estaba en estado pasivo o de muy baja velocidad de corrosión por lo que los óxidos de la capa protectora modifican el potencial, haciendo que el AC actúe como cátodo [64]. El hecho de que el AC sea el cátodo del par, dificulta e imposibilita el uso del principio de par galvánico para estimar la i_{corr} del AC de refuerzo, ya que el proceso de disolución se estará dando en los otros metales.

Por todo lo expuesto, el par Cu-AC sería la combinación que mejor comportamiento presentaría en la mayoría de las condiciones.

No obstante, hay que resaltar que los valores obtenidos fueron calculados en muestras con 30 días de exposición en cada ambiente, por lo que el comportamiento de los tres pares galvánicos puede cambiar a mayor tiempo de exposición en las diferentes condiciones. Por lo que estos cálculos sirven como primera aproximación de lo que puede ocurrir con cada par.

3.2 COMPORTAMIENTO DE PARES GALVÁNICOS EMBEBIDOS EN MORTERO

Para hallar una relación entre la corriente galvánica (I_{Galv}) generada en los distintos pares y la velocidad de corrosión del acero de refuerzo, se deben analizar, en función del tiempo de exposición a los diferentes ambientes, la variación de los principales parámetros electroquímicos usados para evaluar el nivel de riesgo y grado de corrosividad del AC embebido en mortero. Por lo tanto, a continuación, se analizará la variación del E_{Corr} e i_{Corr} del AC, i_{O_2} , ρ , avance del frente de carbonatación en el mortero y, finalmente, la I_{Galv} de los tres pares galvánicos propuestos (a partir de aquí, la E_{Corr} informada del AC corresponde a su E_{PCA}).

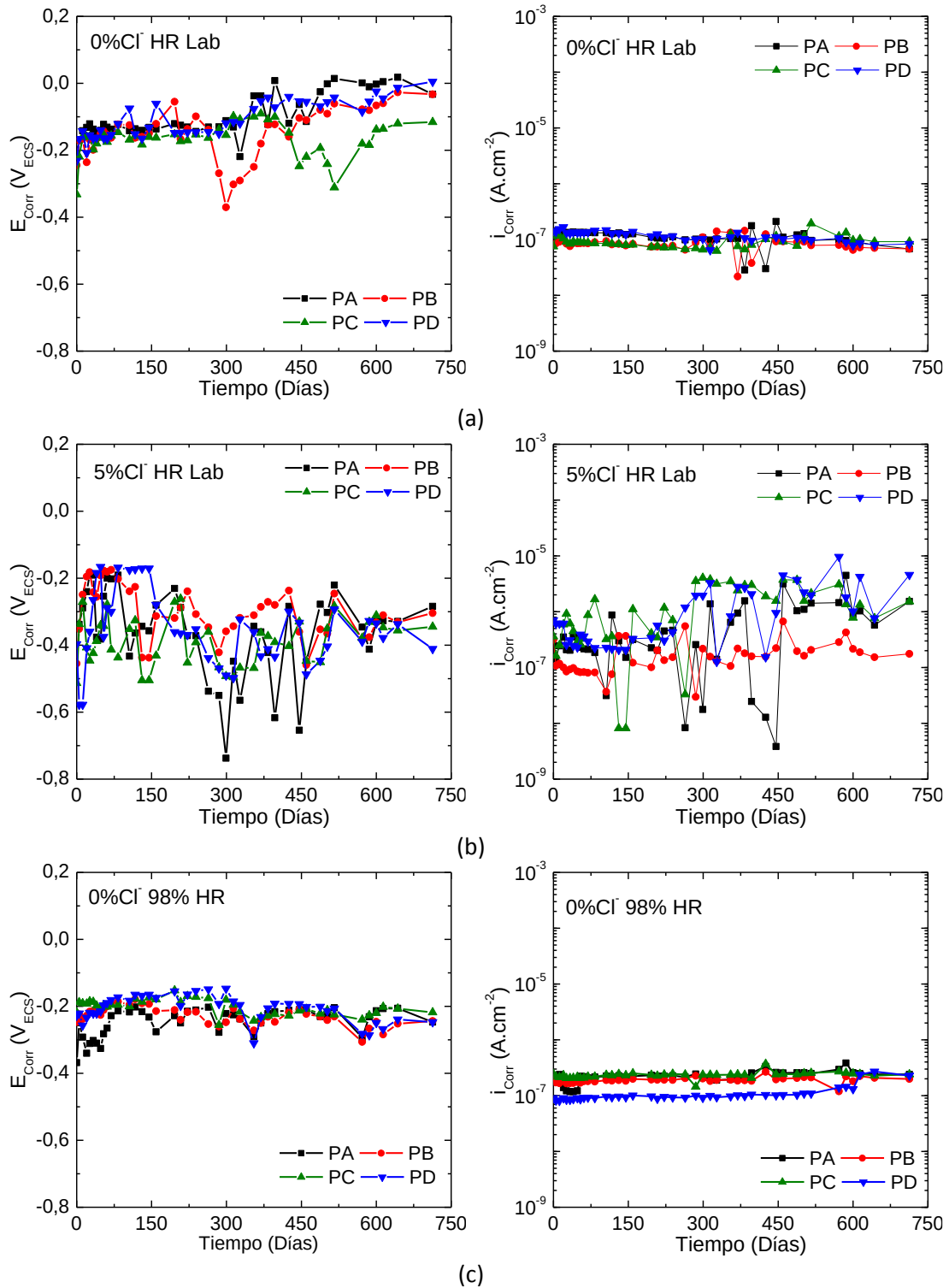
Por esta razón, se fabricaron probetas tipo I (ver Figura 2-3-a) para determinar la i_{Corr} y E_{Corr} del AC en función del tiempo de exposición a los seis medios ambientales propuestos (ver Tabla 2-4). Al mismo tiempo, se hicieron probetas tipo II (ver Figura 2-3-b) con pares embebidos para determinar i_{O_2} , I_{Galv} y ρ . El conjunto de probetas se expuso el mismo periodo de tiempo en cada condición ambiental y el monitoreo de los parámetros se hizo de manera paralela en el mismo instante.

3.2.1 Evolución de los parámetros electroquímicos

3.2.1.1 Potencial y densidad de corriente de corrosión del AC

Como ya se mencionó a lo largo de este trabajo, el E_{Corr} e i_{Corr} dan información crucial del estado de corrosión del AC, pues el primero parámetro indica la probabilidad de riesgo de sufrir corrosión, mientras que la segunda variable da una medida directa de la velocidad de corrosión del AC. El valor de estos parámetros dependerá del tipo del medio en las que se exponen las probetas. Las medidas de E_{Corr} e i_{Corr} del AC mostradas a continuación, corresponden a 3 series distintas: las probetas tipo I armadas cuando se fabricaron las probetas tipo II con relación A:C 1:1 (que contienen 4 barras de AC, denominadas PA, PB, PC

y PD); las probetas tipo I fabricadas simultáneamente con las probetas tipo II con relación A:C 1:7 (que contienen 4 barras de AC: PA, PB, PC y PD) y las que corresponden a las probetas que contienen los pares galvánicos con relación 1:15 (que contienen 2 barras de AC: PA y PB). Los resultados para cada serie y cada condición de exposición se muestran en las Figura 3-31, Figura 3-32 y Figura 3-33, respectivamente.



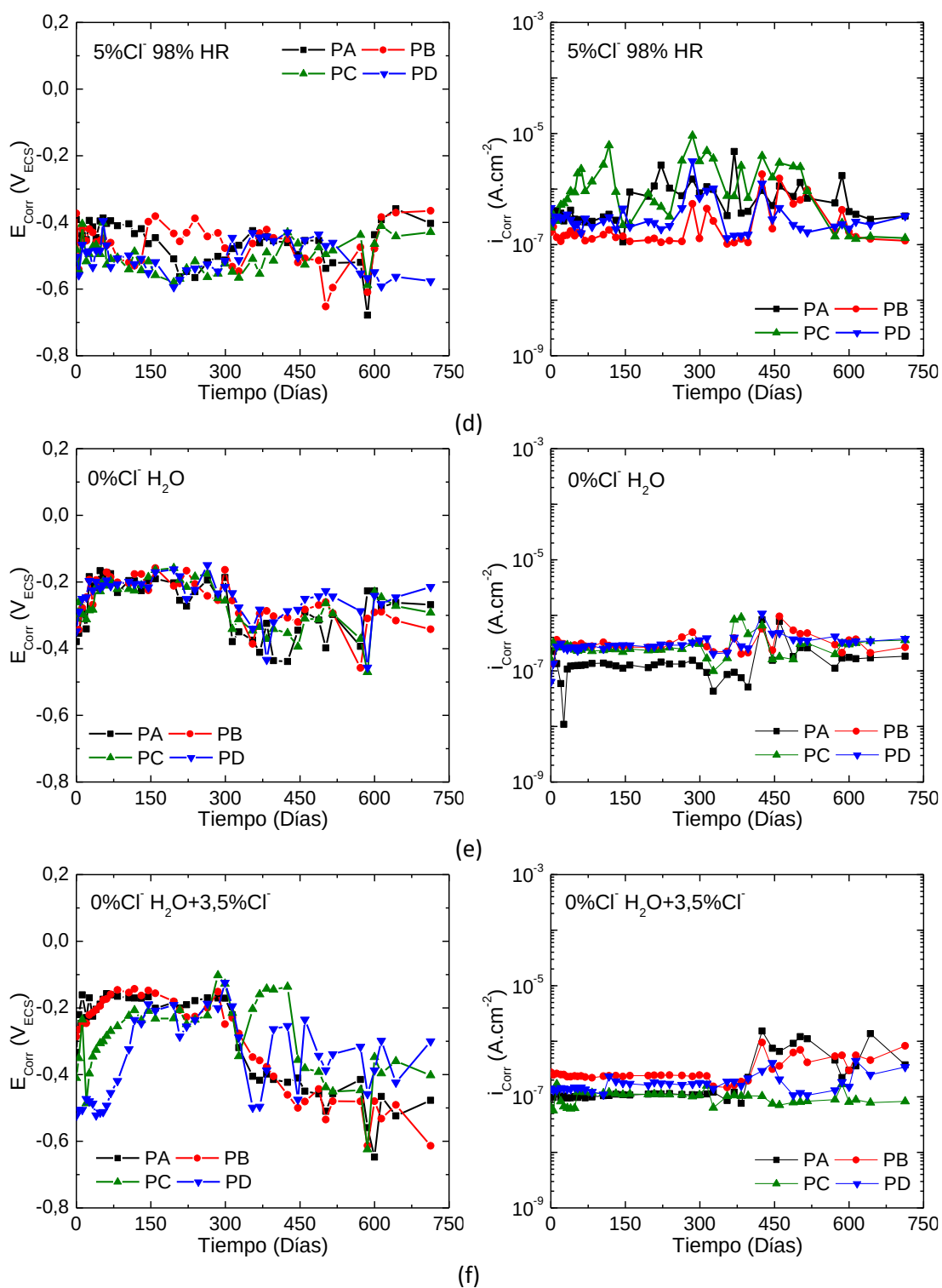
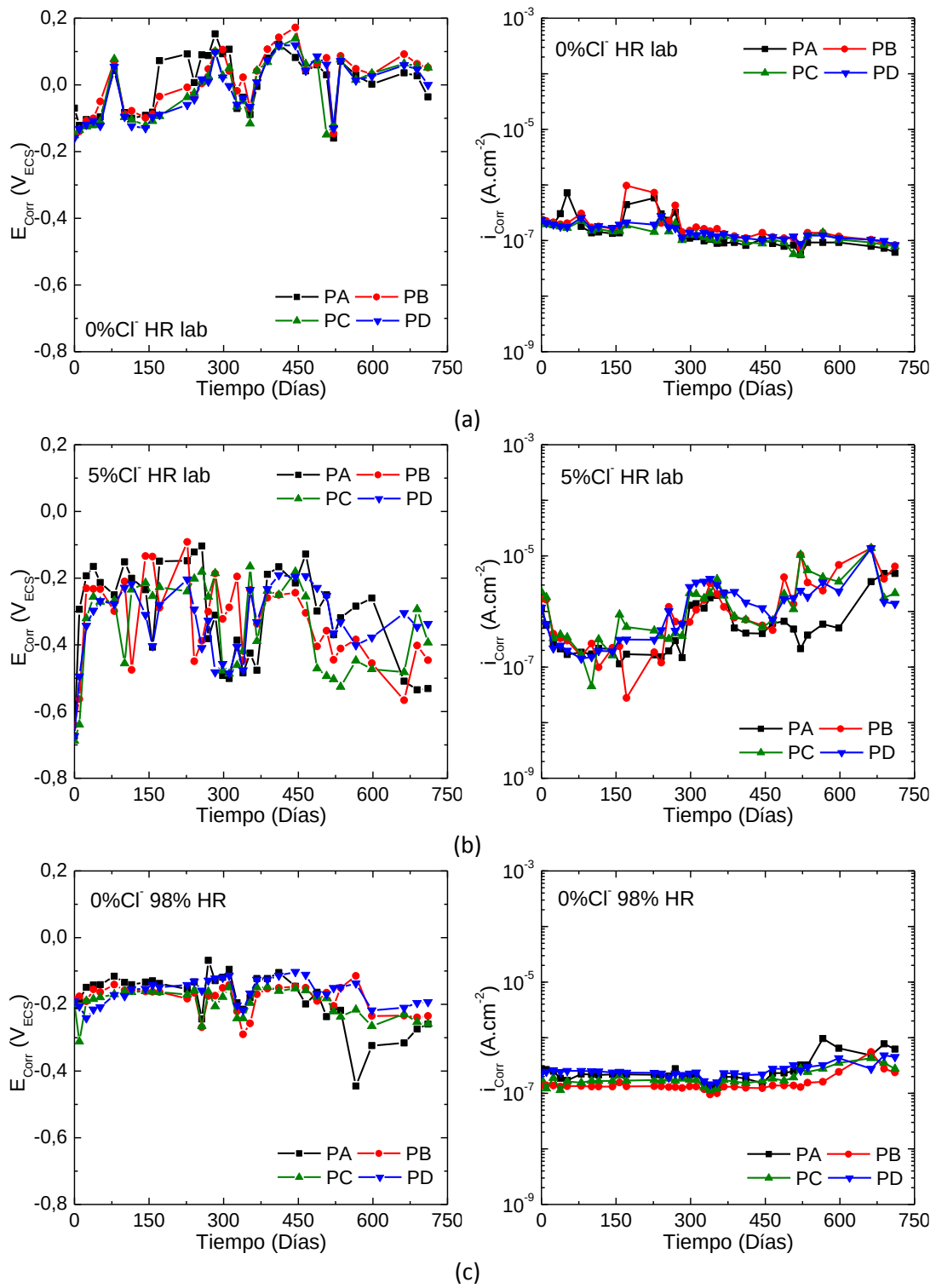


Figura 3-31. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo de las barras de AC en probetas tipo I fabricadas al momento en que se prepararon las probetas con los pares con relación A:C de 1:1, en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.



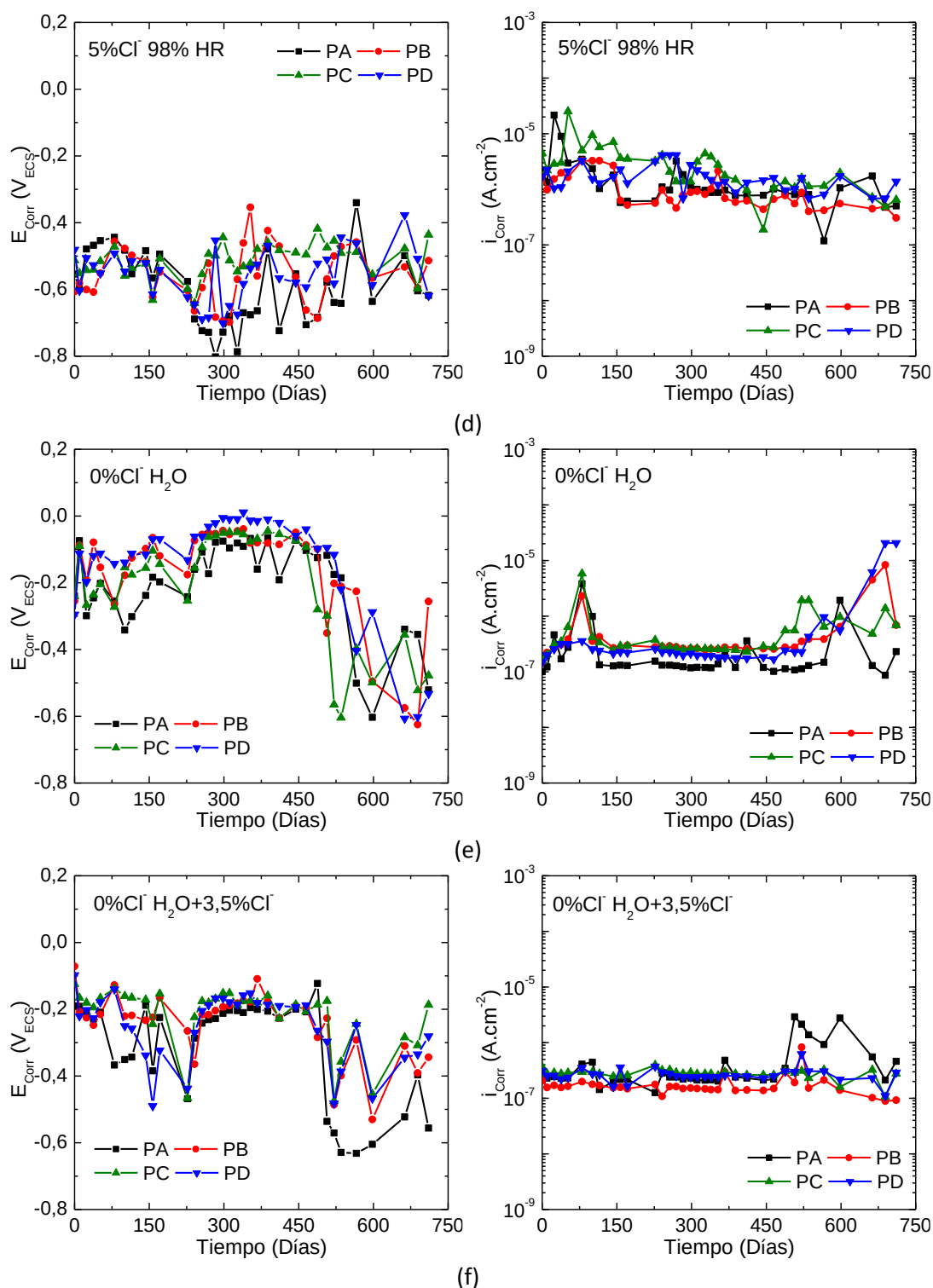


Figura 3-32. E_{corr} e i_{corr} vs tiempo en las barras de AC en probetas tipo I fabricadas al momento en que se prepararon las probetas con los pares con relación A:C de 1:7, en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

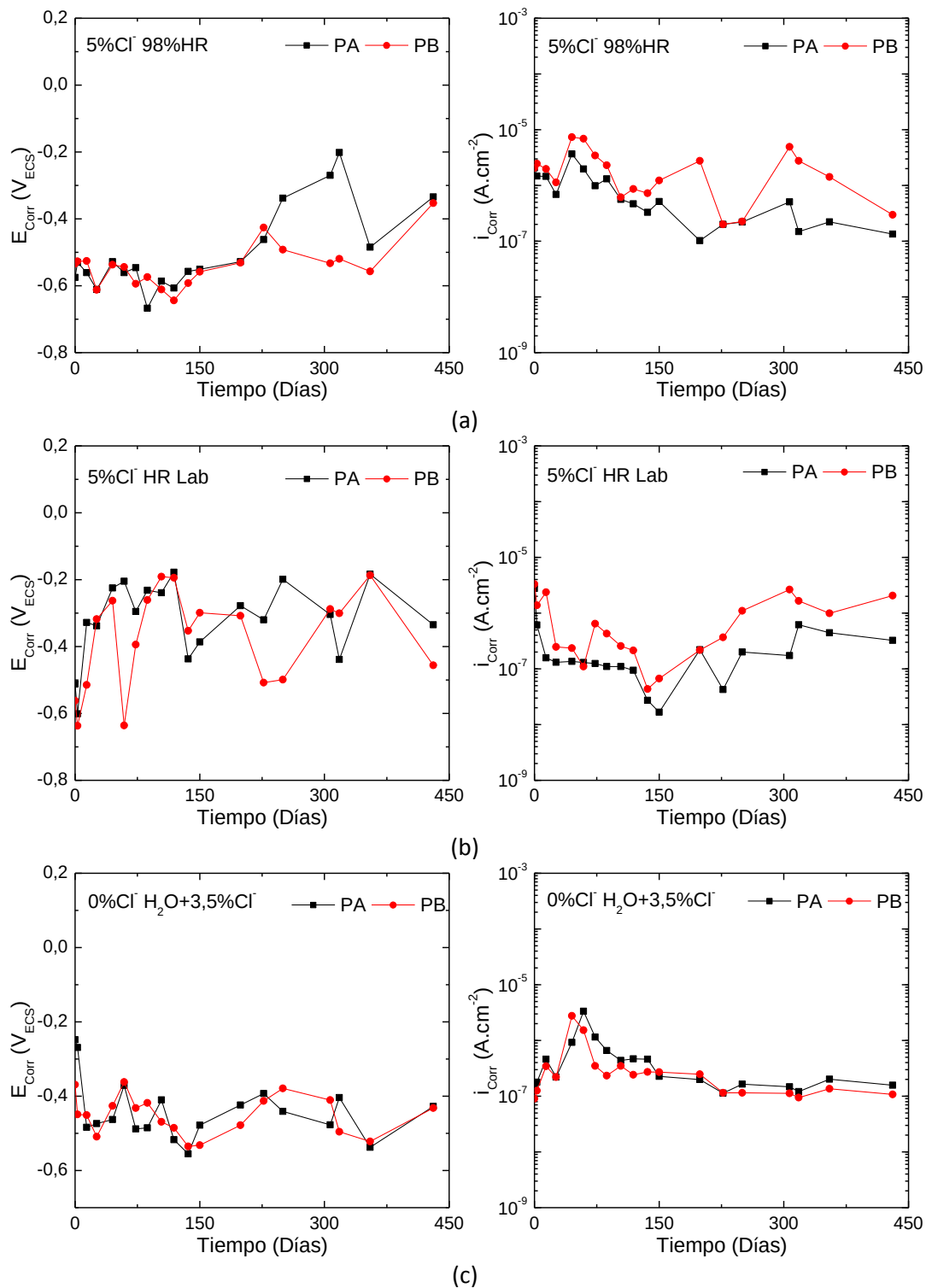


Figura 3-33. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo en las barras de AC en probetas que contienen los pares con relación A:C de 1:15, en las condiciones: (a) 5%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ 98%HR y (c) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

Para analizar con mayor facilidad y de manera más sencilla los resultados mostrados anteriormente, se graficaron los valores promedios de E_{Corr} e i_{Corr} y se muestran en las Figura 3-34 y Figura 3-35, respectivamente, para las tres series de mediciones descriptas anteriormente. En estos gráficos también se incluyen los límites de riesgo de corrosión y severidad del ataque, según las normas y sugerencias mencionadas en la INTRODUCCIÓN [9,11,68,70].

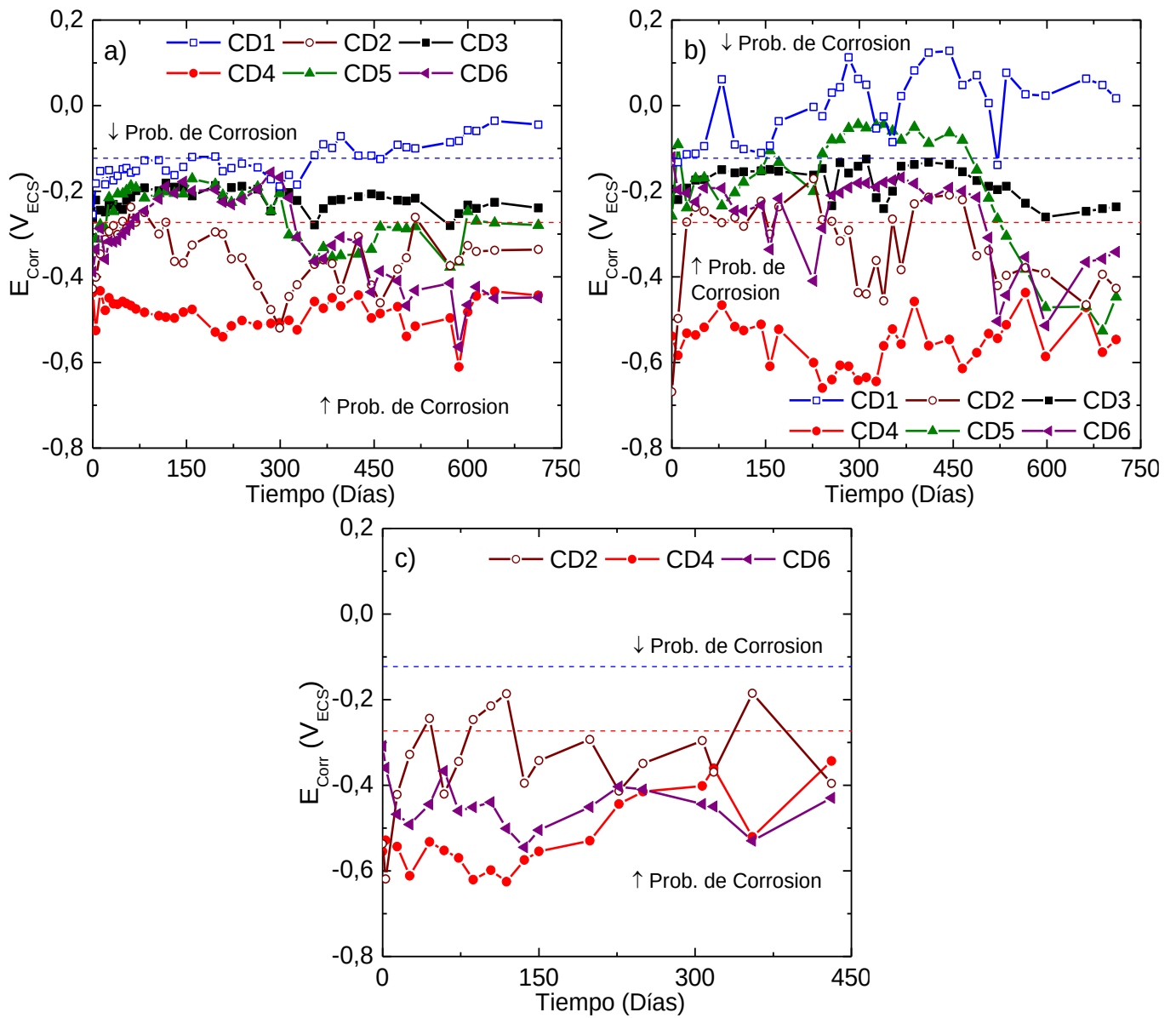
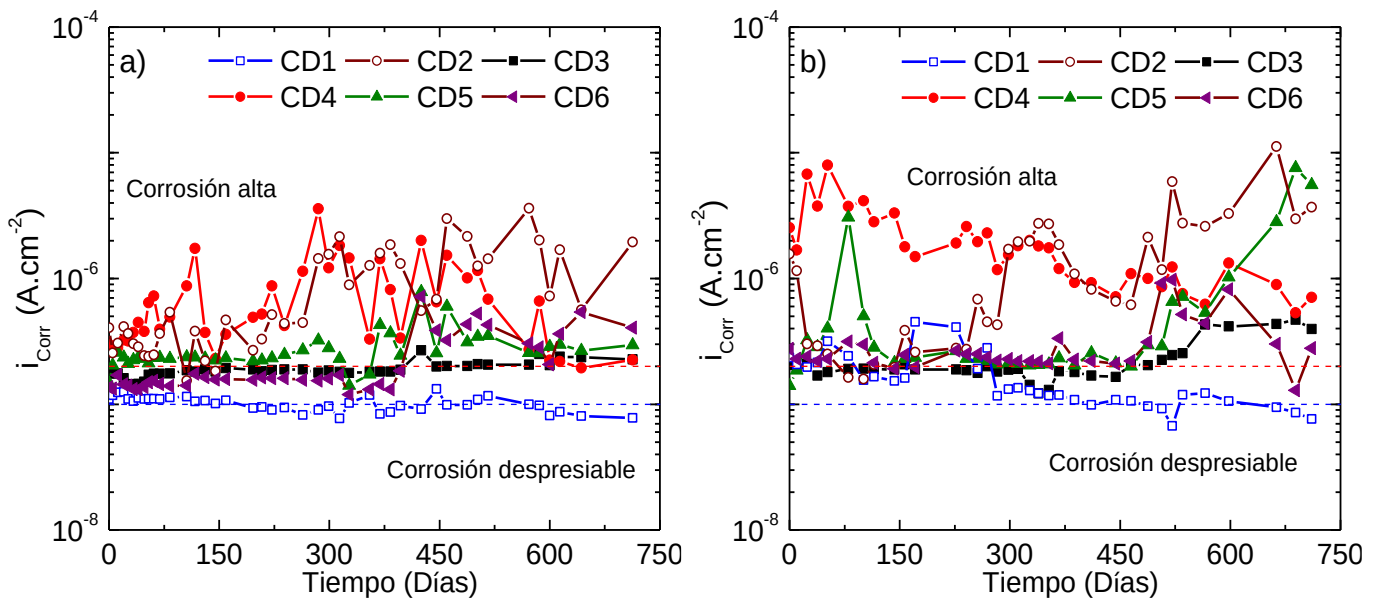


Figura 3-34. E_{Corr} promedio del AC vs tiempo de exposición, correspondiente a las 3 series mencionadas anteriormente: (a) datos promedio de la Figura 3-31, (b) datos promedio de la Figura 3-32 y (c) datos promedio de la Figura 3-33.



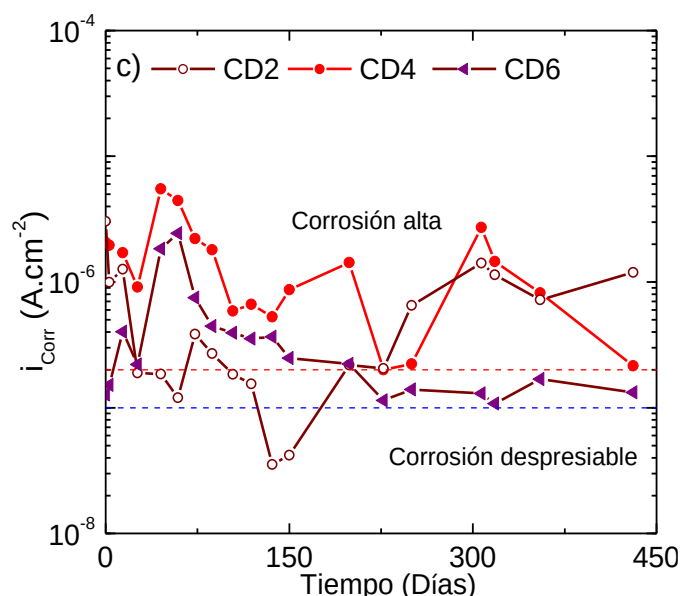


Figura 3-35. i_{Corr} promedio del AC vs tiempo de exposición, correspondiente a las 3 series mencionadas anteriormente: (a) datos promedio de la Figura 3-31, (b) datos promedio de la Figura 3-32 y (c) datos promedio de la Figura 3-33.

En las figuras anteriores se puede ver que, en general, las mediciones de E_{Corr} e i_{Corr} tienen tendencias similares a pesar de que cada serie de probetas para cada relación A:C fueron fabricadas en momentos diferentes. Sin embargo, factores como temperatura y humedad del ambiente pueden hacer que se observen ciertas diferencias.

Por otro lado, se puede observar que el AC en ambientes sin Cl^- en el mortero (0% Cl^- HR Lab y 0% Cl^- 98%HR) registró los valores de E_{Corr} más altos durante casi todo el periodo de monitoreo. También se puede ver que los valores de E_{Corr} se van incrementando levemente con el tiempo de monitoreo, alcanzando valores de potencial entre -0,12 y +0,12 V_{ECS} en ambientes con HR de laboratorio, mientras que en 98%HR los valores están comprendidos entre -0,3 y -0,2 V_{ECS} . Así mismo, la i_{Corr} en las mismas condiciones (0% Cl^- en el mortero) tuvo un comportamiento estable, registrando los valores más bajos de todas las condiciones, de alrededor de 1×10^{-7} A.cm⁻² en HR de Lab y 2×10^{-7} A.cm⁻² en 98%HR durante casi todo el tiempo de monitoreo. De acuerdo a los rangos de E_{Corr} e i_{Corr} en las probetas de AC embebidas en mortero sin Cl^- , se puede inferir que en HR de laboratorio la pasividad del metal se ve favorecida, de manera que el AC presenta muy poca probabilidad de sufrir corrosión y la velocidad de disolución alcanzada es despreciable ($< 1 \mu m.a\tilde{no}^{-1}$); mientras que en 98%HR el AC tiene mayor probabilidad de sufrir corrosión. En este caso los valores de i_{Corr} sugieren que la velocidad de corrosión del AC es baja, sin embargo, el estado de corrosión es intermedio (puede cambiar fácilmente de estado activo a pasivo o viceversa). La diferencia de comportamientos en las probetas de mortero sin Cl^- se debe a que, en HR de laboratorio, el

mortero se encuentra prácticamente seco con bajo contenido de humedad en los poros, lo que restringe las reacciones químicas, mientras que en 98%HR la saturación de los poros es alta, lo que promueve las reacciones redox pero, a la vez, está limitada la difusión de oxígeno [9,10,70].

En comparación, se observa mayor dispersión de las medidas de E_{Corr} e i_{Corr} en el AC embebido en mortero con 5% de Cl^- . También se observa que los valores de E_{Corr} del AC en estos ambientes son mucho menores ($< -0,2 V_{\text{ECS}}$) que los registrados en el AC embebido en mortero sin Cl^- , especialmente en la condición 5% Cl^- 98%HR en donde se midieron los E_{Corr} más bajos de todos. Cuando las probetas de mortero con Cl^- se expusieron a HR de laboratorio, los valores de E_{Corr} presentaron un incremento hasta valores alrededor de $-0,2 V_{\text{ECS}}$, para luego decrecer paulatinamente con el tiempo hasta alcanzar valores en un rango entre $-0,35$ y $-0,46 V_{\text{ECS}}$, aproximadamente, al final del periodo de monitoreo. Los valores de E_{Corr} del AC en el ambiente 5% Cl^- 98%HR se mantuvieron, con grandes oscilaciones, en un rango entre $-0,43$ y $-0,65 V_{\text{ECS}}$ todo el tiempo. En cuanto a los datos de i_{Corr} , estos fueron los más altos registrados de todos los ambientes evaluados, lo que quiere decir que el AC estaba en estado activo con velocidades de disolución bastante altas ($> 1 \mu\text{m} \cdot \text{año}^{-1}$). Comportamientos similares fueron registrados en otros trabajos [48,120]. Además, los valores obtenidos concuerdan con los resultados presentados por Alonso *et al.* [48] quienes estudiaron la corrosión de un acero embebido en mortero (relación agua/cemento de 0,5) con diferentes concentraciones de Cl^- ; concluyendo que el AC no se pasiva si la concentración de Cl^- en el mortero es mayor a 1,24% respecto al peso de cemento. Por otro lado, la i_{Corr} en el ambiente 5% Cl^- HR lab presentó un incremento considerable al cabo de 300 días de exposición (un orden de magnitud) alcanzando valores de aproximadamente $1 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Un comportamiento parecido fue observado por Pech-Canul y Castro [139], quienes registraron un aumento en la i_{Corr} hasta valores de $2 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ al cabo de 6 meses (180 días, aprox.), en probetas de mortero con relación agua/cemento de 0,7 sin Cl^- expuestas a atmósferas marinas; indicando que al cabo de este tiempo fue alcanzada una concentración crítica de Cl^- en la interfaz AC/mortero tal que destruye la capa pasiva del AC. Por su parte, el AC en condiciones de 5% Cl^- 98%HR presentó valores de i_{Corr} mayores a $2 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ con muchas oscilaciones durante casi todo el tiempo de monitoreo. Además, los valores de i_{Corr} en 98%HR fueron más altos que los valores registrados a HR lab durante los primeros 280 días de monitoreo; luego de eso el comportamiento se invierte, probablemente porque en las probetas en 98%HR, al inicio, las concentraciones de Cl^- , oxígeno y la saturación de los poros es alta, lo que favorece al proceso

de corrosión, pero posteriormente es limitada por la difusión de oxígeno; mientras que en HR lab al cabo de 280 días, posiblemente hay un equilibrio entre una concentración de Cl^- en la interfaz AC/mortero, saturación de los poros (menor que en el ambiente de 98%HR) y alta difusión de oxígeno que desencadena la corrosión del AC. Adicionalmente, las fluctuaciones observadas en las curvas en estas condiciones se deben posiblemente a procesos sucesivos de depasivación/pasivación del AC.

Finalmente, en las probetas sumergidas en solución, se puede ver que los valores de E_{Corr} del AC son de $-0,2 V_{\text{ECS}}$, aproximadamente, durante los primeros 350 días de exposición; después de ese tiempo los valores decrecen gradualmente hasta potenciales cerca de $-0,4 V_{\text{ECS}}$ (en el caso de los valores de E_{Corr} de las probetas de AC correspondientes a los pares con A:C de 1:15 los potenciales se mantuvieron alrededor de $-0,4 V_{\text{ECS}}$ todo el tiempo). Después de 350 días la dispersión de las medidas aumenta (en menor medida en la condición de $0\%\text{Cl}^- \text{H}_2\text{O}$). En las mediciones realizadas en la condición $0\%\text{Cl}^- \text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$ los valores de E_{Corr} decrecen hasta alcanzar valores cercanos a los medidos en la condición $5\%\text{Cl}^- 98\%\text{HR}$. Por su parte, los valores de i_{Corr} permanecen prácticamente constantes durante los primeros 400 días de medición en un valor aproximado de $2 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$. Posteriormente, las fluctuaciones de las medidas aumentan y los valores de i_{Corr} superan el valor de $5 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ en las dos condiciones de inmersión ($0\%\text{Cl}^- \text{H}_2\text{O}$ y $0\%\text{Cl}^- \text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$). Esto sugiere que durante los primeros 400 días el AC se encuentra en bajo o intermedio riesgo de sufrir corrosión ya que los valores de i_{Corr} están en el límite del estado activo/pasivo con baja velocidad de disolución del AC, pero luego de este tiempo, el riesgo se incrementa y se alcanzan altos valores de densidad de corriente de corrosión [70]. El comportamiento descrito anteriormente se puede atribuir a que al cabo de este tiempo el Cl^- difundió desde la solución hasta la interfaz AC/mortero, alcanzando una concentración crítica que despasa el AC. Shi-Gang Dong *et al.* [84] midieron un salto en la i_{Corr} del AC después de 124 días de sumergidas las probetas de mortero en solución con Cl^- , justificando el incremento de la corriente a la depasivación del AC una vez alcanzada una concentración crítica de Cl^- . Así mismo, las fluctuaciones, al igual que en otras condiciones, se pueden atribuir a procesos sucesivos de depasivación y pasivación del acero.

De acuerdo a lo anterior, se puede deducir una relación entre la probabilidad que tiene el AC a sufrir corrosión (en función del E_{Corr}) y la velocidad de corrosión o estado (activo/pasivo) del mismo (en función de i_{Corr}); pues se observa que, en líneas generales, cuanto más negativos

son los valores de E_{Corr} más altos son los valores de i_{Corr} . En la Figura 3-36 se graficaron todos los valores medidos de E_{Corr} e i_{Corr} del AC en todas las condiciones. Cada punto en la gráfica corresponde a las mediciones realizadas a un mismo tiempo. En la figura se puede ver que, si bien la tendencia no es muy clara, hay una relación inversamente proporcional entre i_{Corr} y E_{Corr} ; es decir, con el incremento de potencial hay un descenso de i_{Corr} , reflejado por la disminución de la agresividad del medio. Además, los datos obtenidos en los medios más agresivos para el AC ($5\% \text{Cl}^-$ 98%HR, $5\% \text{Cl}^-$ HR Lab y $0\% \text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\% \text{Cl}^-$) están en la región en donde la probabilidad de corrosión es alta/severa y la velocidad de corrosión es moderada/alta. Por el contrario, los datos medidos en los ambientes menos agresivos ($0\% \text{Cl}^-$ 98%HR y $0\% \text{Cl}^-$ HR Lab) se ubican en la región de baja probabilidad de corrosión e i_{Corr} despreciable. Esta tendencia es referenciada en otro trabajo [9], en donde atribuyen la falta de correlación entre E_{Corr} e i_{Corr} a la influencia que tienen otros factores como el porcentaje de HR, temperatura, disponibilidad de oxígeno, resistencia eléctrica del mortero e incluso la composición de los óxidos formados.

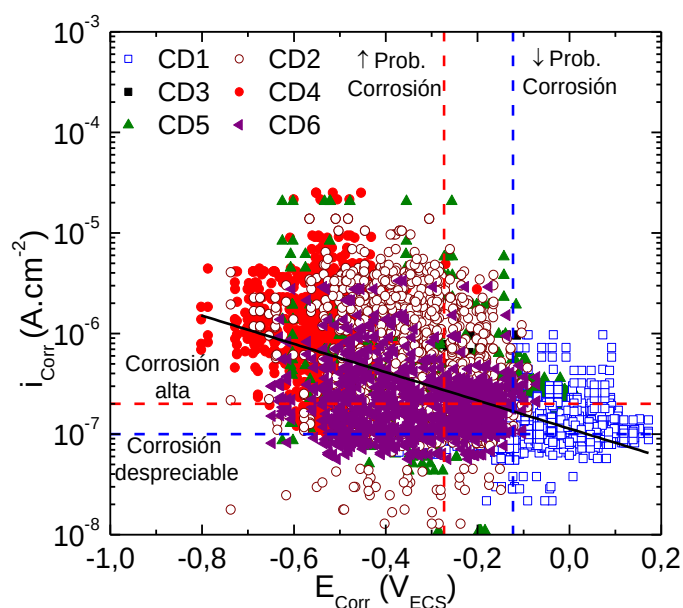


Figura 3-36. Relación entre los valores medidos de i_{Corr} vs E_{Corr} en las probetas tipo I del AC en todos los ambientes.

Se evaluó la posibilidad de encontrar una relación entre i_{Corr} y E_{Corr} . La relación empleada para el ajuste fue la siguiente:

$$\log(i_{\text{Corr}}) = a + bE_{\text{Corr}} \quad (42)$$

donde i_{Corr} es la densidad de corriente de corrosión en A.cm^{-2} y E_{Corr} es el potencial de corrosión en V_{ECS} . Los parámetros de ajuste son presentados en la Tabla 3-12.

Tabla 3-12. Parámetros de ajuste lineal de i_{Corr} vs E_{Corr} .

Ajuste	a	b	R ²
E_{Corr} vs i_{Corr}	-6,946 ±0,009	-1,404 ±0,026	0,267

En la tabla anterior, se puede ver que el valor de R^2 obtenido no es bueno para el ajuste propuesto. Por lo tanto, la medición del E_{Corr} no sirve como parámetro de predicción de la velocidad de corrosión ni para establecer adecuadamente el grado de deterioro del AC.

3.2.1.2 Influencia del flujo de oxígeno

Como es bien sabido, el oxígeno es el principal agente oxidante en el proceso de corrosión de las armaduras en el hormigón armado, por lo que determinar la disponibilidad de oxígeno permite establecer si el proceso de corrosión está controlado o limitado por la reacción catódica, ya que si el oxígeno disuelto en solución en los poros se reduce o si la difusión a través del mortero es lenta, la reacción catódica se ralentiza y el proceso de corrosión se detiene. Para establecer el contenido de oxígeno disponible se midió el flujo de corriente catódica generada a un potencial catódico constante. Esta densidad de corriente equivale al flujo de electrones consumidos en la reacción catódica. Mediante la ley de Fick se puede relacionar la densidad de corriente con la concentración de oxígeno disponible, como se puede ver en la siguiente ecuación [7]:

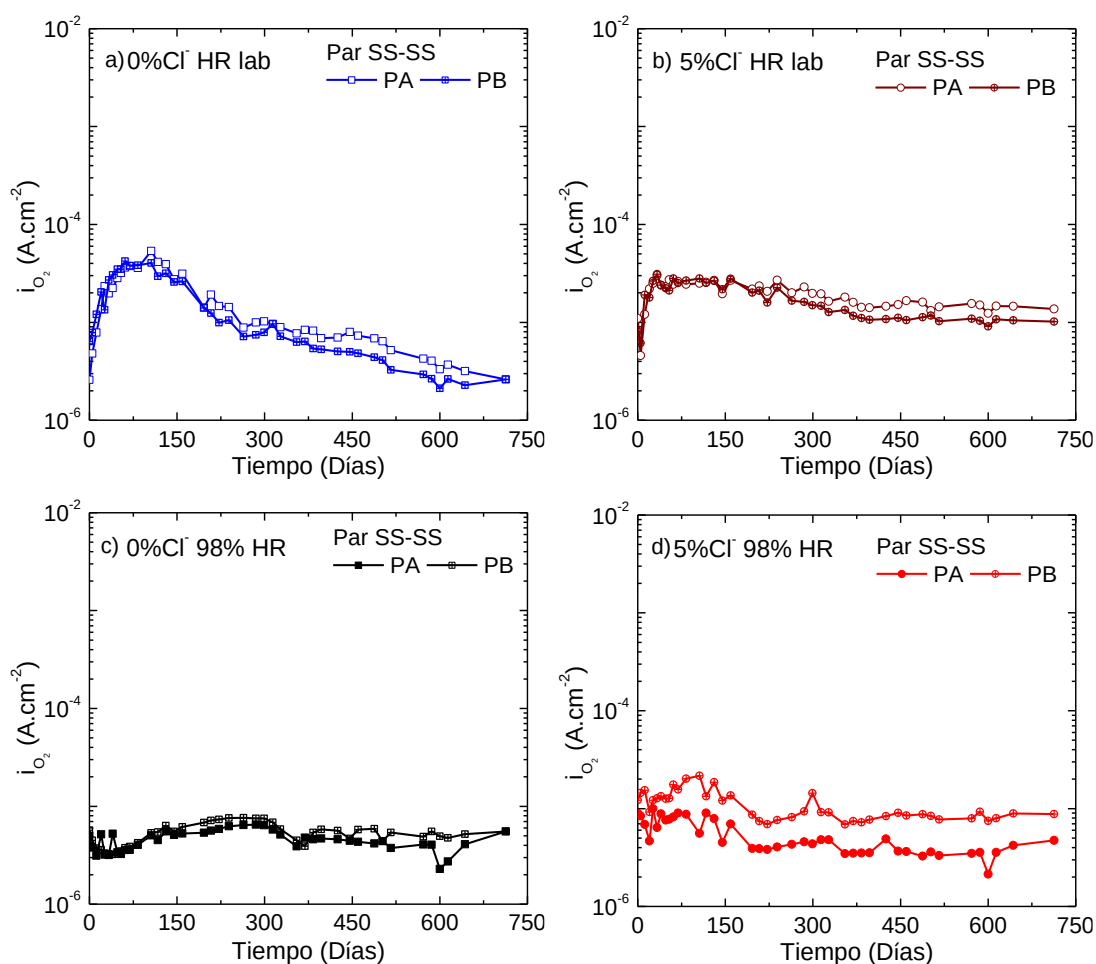
$$i_{o_2} = -nF D_{o_2} \frac{C_o}{L} \quad (43)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción catódica, F es la constante de Faraday, D_{o_2} es el coeficiente de difusión de oxígeno en líquido, C_o la concentración de oxígeno en solución y L es la distancia que difunde el oxígeno. Se puede ver que el flujo de corriente está determinado por el transporte o el coeficiente de difusión de oxígeno. Por su parte Correia *et al.* [89] establecieron una relación directamente proporcional entre la concentración de oxígeno ($[O_2]$) y la i_{o_2} medida sobre un electrodo de SS en solución de $Ca(OH)_2$, como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$i_{o_2} = 4 \times 10^{-6} [O_2] \quad (44)$$

donde i_{o_2} está en $A \cdot cm^{-2}$ y $[O_2]$ es la concentración de oxígeno en $mg \cdot L^{-1}$.

De acuerdo a lo anterior, en las Figura 3-37, Figura 3-38 y Figura 3-39 se muestran los valores de i_{O_2} medidos en el par SS-SS en las probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:1, 1:7 y 1:15, respectivamente. Para una mejor interpretación de los resultados, al igual que en el análisis de E_{corr} e i_{corr} , se graficaron los valores promedios de i_{O_2} para las probetas con los pares con A:C de 1:1 y 1:7 y se muestran en la Figura 3-40-a y b, respectivamente.



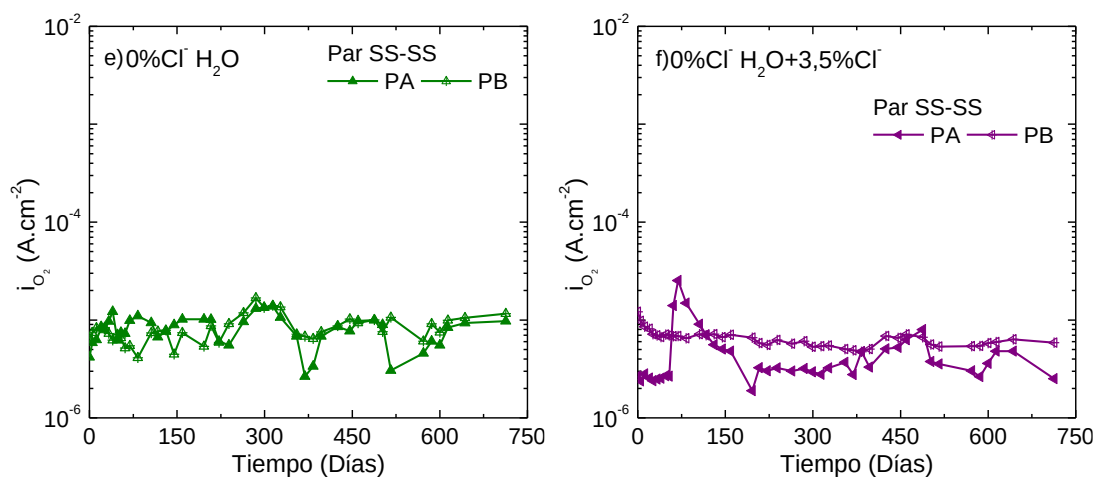
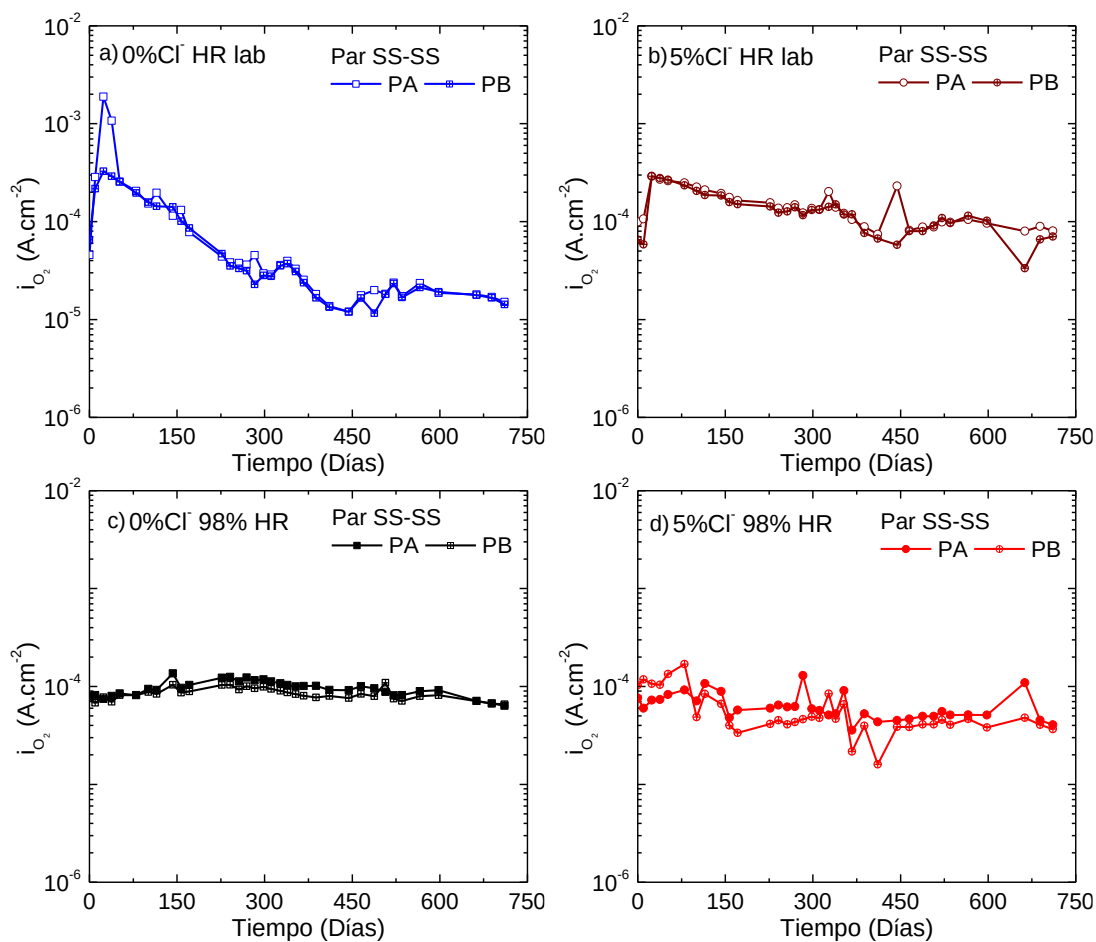


Figura 3-37. Mediciones de i_{O_2} vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:1, en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.



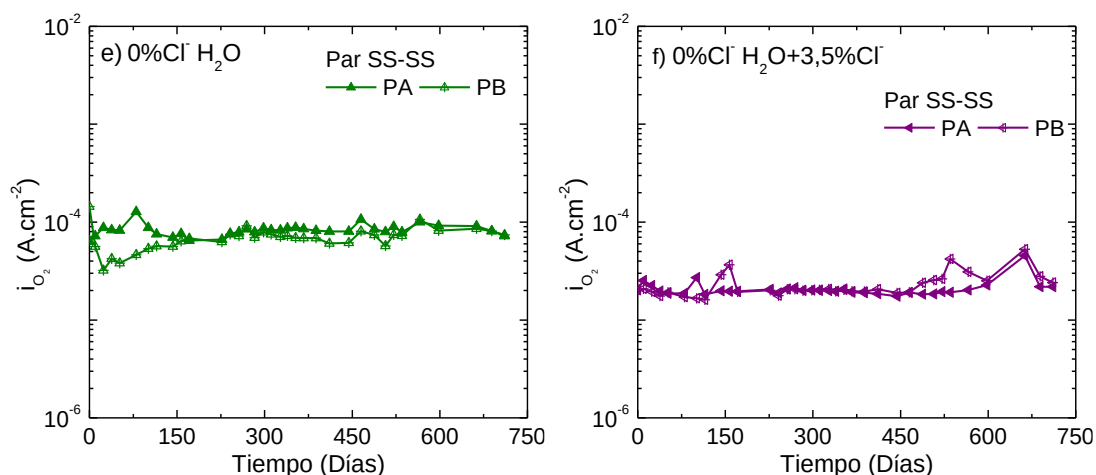


Figura 3-38. Mediciones de i_{O_2} vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:7, en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

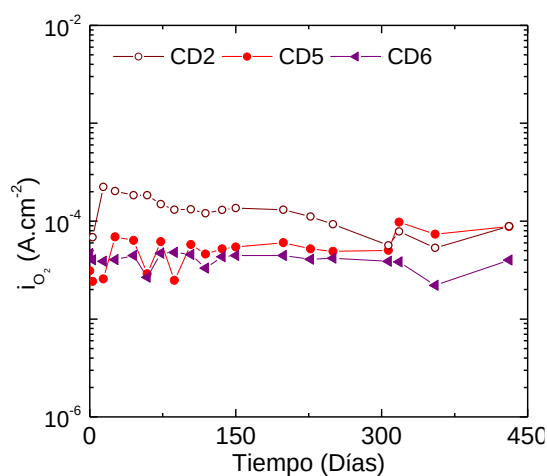


Figura 3-39. Mediciones de i_{O_2} vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C de 1:15, en las condiciones: 5%Cl⁻ HR lab (bordó), 5%Cl⁻ 98%HR (rojo) y 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ (violeta).

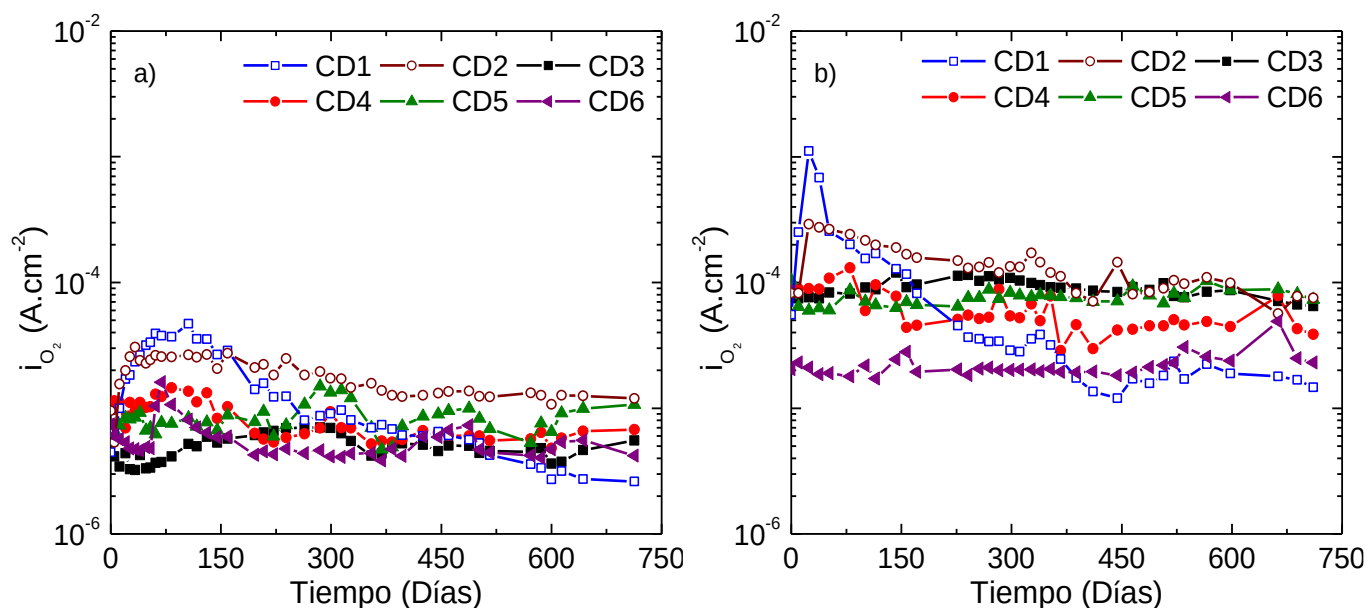


Figura 3-40. Valores promedio de i_{O_2} en función del tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C (a) 1:1 y (b) 1:7.

Como se puede observar en las figuras anteriores, hay muy buena repetitividad en las mediciones de i_{O_2} efectuadas sobre las probetas que contienen pares galvánicos A:C 1:1 y 1:7, siendo esta una de las razones por las cuales no se fabricaron probetas para realizar duplicado de las medidas de i_{O_2} en los pares con relación A:C de 1:15. Además, hay que resaltar que las pequeñas diferencias que hay entre las dos mediciones pueden deberse principalmente a la heterogeneidad que se puede generar en el mortero, modificando la cantidad e interconexión de los poros, siendo este el principal canal de difusión del oxígeno.

En general se puede ver que los valores de i_{O_2} al inicio del monitoreo, fueron muy parecidos en todas las condiciones: del orden de $8 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ para el caso de las probetas con los pares con relación A:C de 1:1 y $5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ para las otras dos relaciones. Esto se debe a que todas las probetas estuvieron expuestas a las mismas condiciones de curado. Tampoco se observó una tendencia clara respecto a la presencia o no, del ion Cl^- .

En las probetas expuestas a HR de laboratorio se midió un salto de corriente al cabo de 30 días aproximadamente, obteniéndose un valor máximo de corriente del orden de 3×10^{-5} , 7×10^{-4} y $2 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ en las probetas con los pares con A:C de 1:1, 1:7 y 1:15, respectivamente. A continuación, los valores de i_{O_2} decrecen hasta el final del periodo de monitoreo. Esta tendencia se debe a que, con el paso del tiempo (primeros 30 días), la saturación de los poros disminuye (ya sea por evaporación del agua o por el continuo proceso de hidratación de la pasta cementícea) pero sigue siendo alta ($<98\% \text{HR}$), lo que genera espacios vacíos o secos dentro de los poros, facilitando la difusión e ingreso de oxígeno y disolución en la solución de poros permitiendo continuidad de la reacción catódica. En este punto existe un compromiso entre un alto grado de humedad en los poros (pero menor al 98%) y la difusión de oxígeno, por lo que se registra un máximo de la i_{O_2} [27,140]. Posterior a los 30 días el mortero continúa con el proceso de secado facilitando aún más el ingreso de oxígeno; sin embargo, los valores i_{O_2} continúan disminuyendo ya que para garantizar la continuidad de la reacción catódica es necesaria cierta cantidad de humedad en los poros para que se genere movilidad de iones, por lo que en ausencia del medio conductor la reacción de reducción de oxígeno se ve comprometida [140].

Por otra parte, en los ambientes con humedad controlada (98%HR y sumergidos en solución), se puede ver que las mediciones de i_{O_2} permanecieron prácticamente constantes durante todo el periodo de monitoreo. Esto se debe a que en estos ambientes el porcentaje

de humedad dentro de los poros del mortero se mantiene alto, controlado y constante en el tiempo, haciendo difícil la difusión de oxígeno; por lo tanto, el cambio de la i_{O_2} no presenta gran variación [140]. En estas condiciones se puede decir que el proceso de corrosión estaría limitado por la difusión de oxígeno pues en ausencia de éste la reacción catódica se detiene.

Adicionalmente, se puede ver que los valores de i_{O_2} medidos en las probetas con los pares galvánicos con relación A:C de 1:7 y 1:15 fueron mayores a los valores registrados en las probetas con los pares con relación A:C de 1:1, debido posiblemente a que las probetas se fabricaron en periodos en donde el porcentaje de HR y las temperaturas fueron diferentes.

Si bien se espera que con el incremento de la cantidad de oxígeno disponible cerca de la superficie del AC, la velocidad de la reacción catódica se acelere y por ende también la velocidad de corrosión, no se encontró una relación directa entre estas dos variables, como se puede ver en la Figura 3-41, donde se grafica i_{Corr} en función de i_{O_2} . Además, considerando que en un proceso redox, el flujo de corriente de la reacción anódica y la catódica son de igual magnitud pero en sentido contrario, de la figura se puede ver que los valores i_{O_2} son mayores a los valores de i_{Corr} , por lo que la velocidad de corrosión del AC, en las condiciones analizadas, no está controlada ni limitada por la difusión de oxígeno.

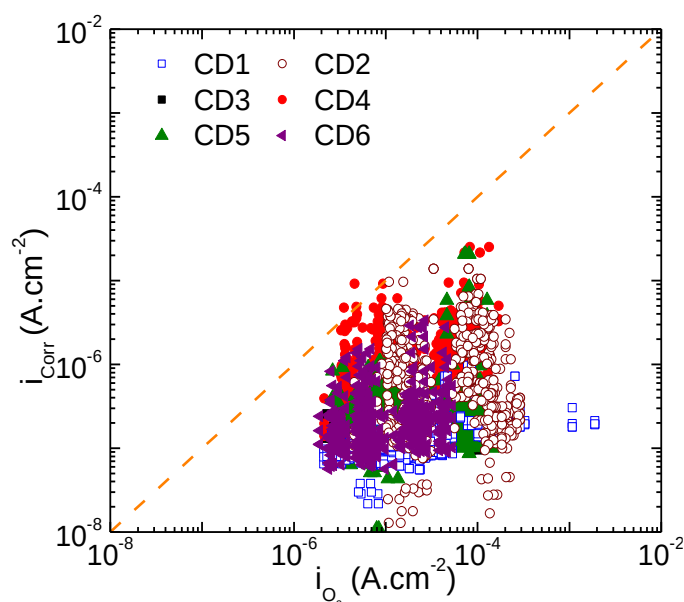
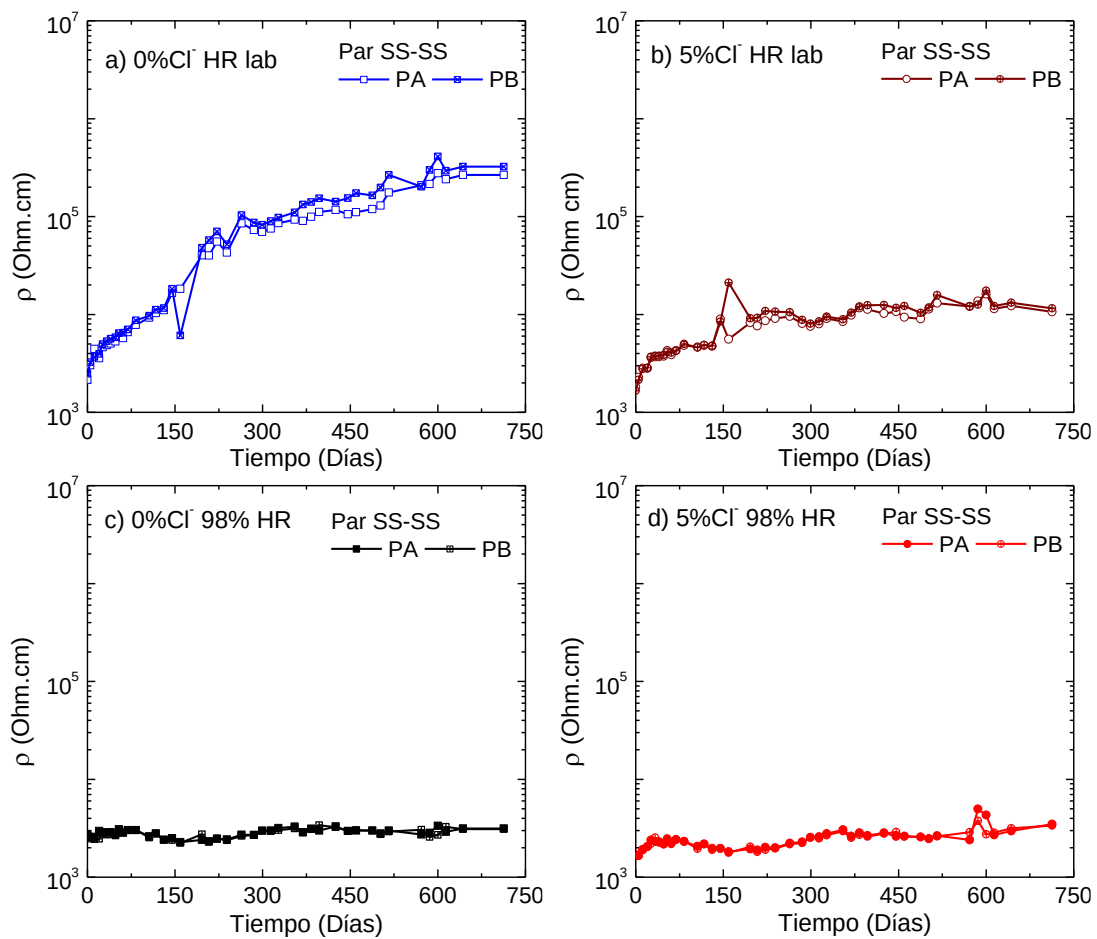


Figura 3-41. Valores de i_{corr} (medido en el AC en probetas tipo I) y valores de i_{O_2} para todas las condiciones.

3.2.1.3 Resistividad eléctrica del mortero

Como se discutió anteriormente, conocer la resistividad eléctrica (ρ) del mortero sirve como parámetro para estimar el grado de saturación de agua en los poros y la penetración de

Cl^- , los cuales pueden estar relacionados con el riesgo de corrosión del AC. La resistividad (o el inverso de la conductividad) indica el grado de movilidad iónica a través de los poros y solo es posible en presencia de agua. El nivel de agua en los poros depende de la permeabilidad del mortero y la humedad del ambiente [141]. En las Figura 3-42, Figura 3-43 y Figura 3-44 se representan los valores de ρ vs tiempo, en probetas que contienen los pares galvánicos con A:C de 1:1, 1:7 y 1:15, respectivamente. Además, se muestran en las Figura 3-45-a y b los valores promedio de la ρ medida en las probetas con los pares con A:C 1:1 y 1:7 en todas las condiciones.



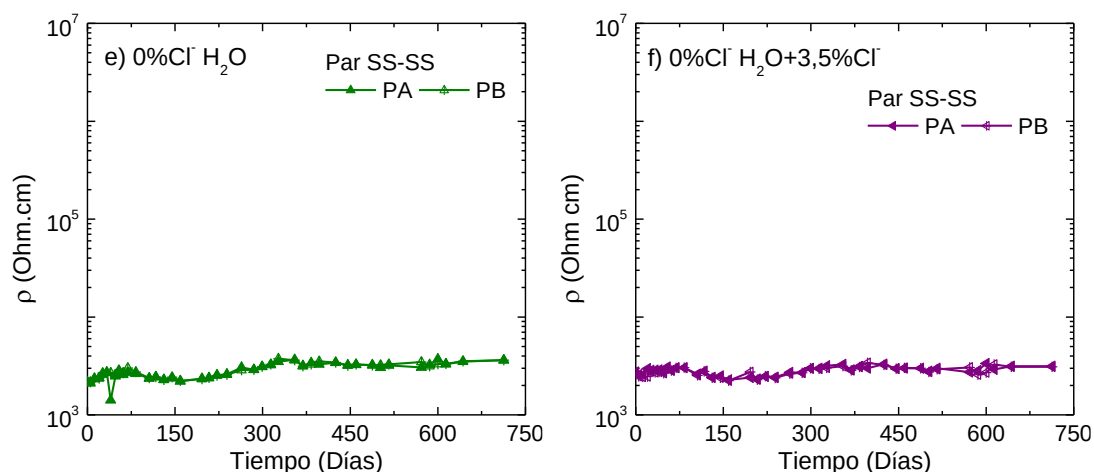
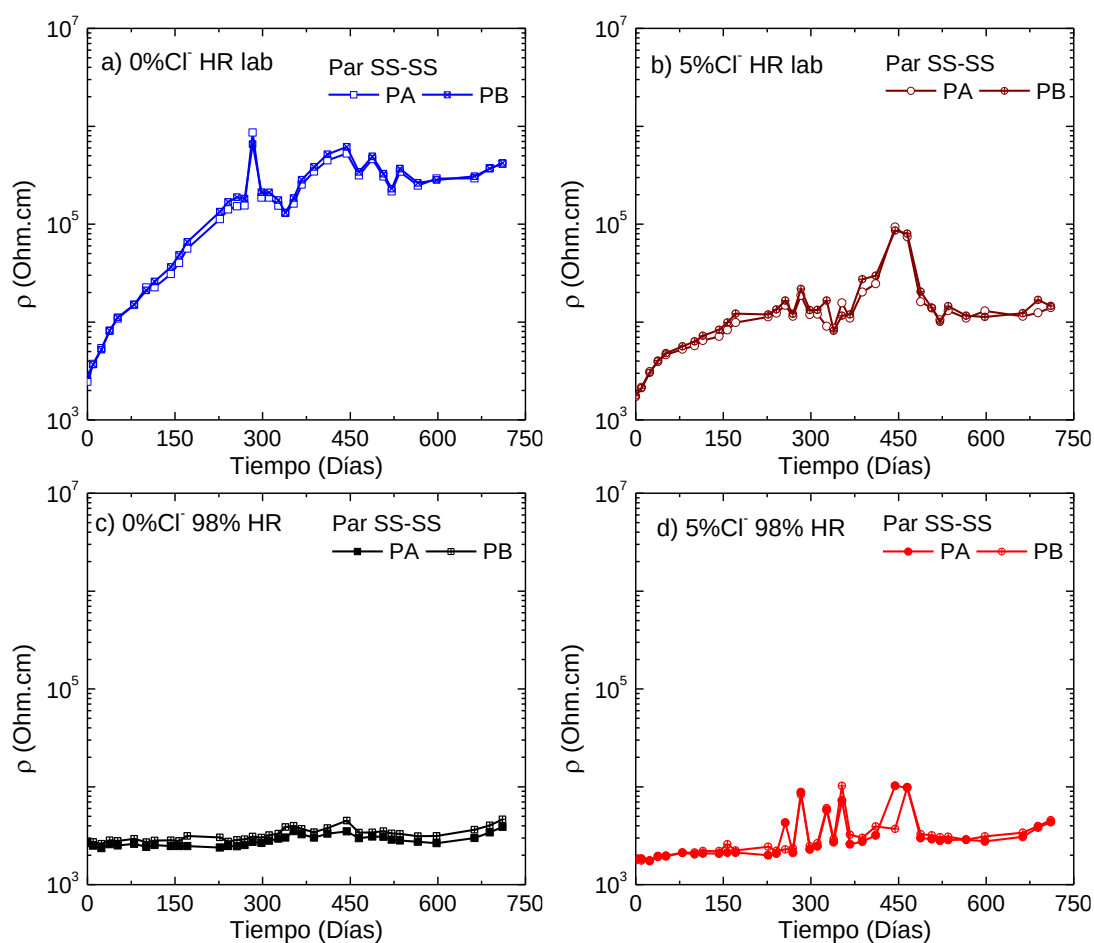
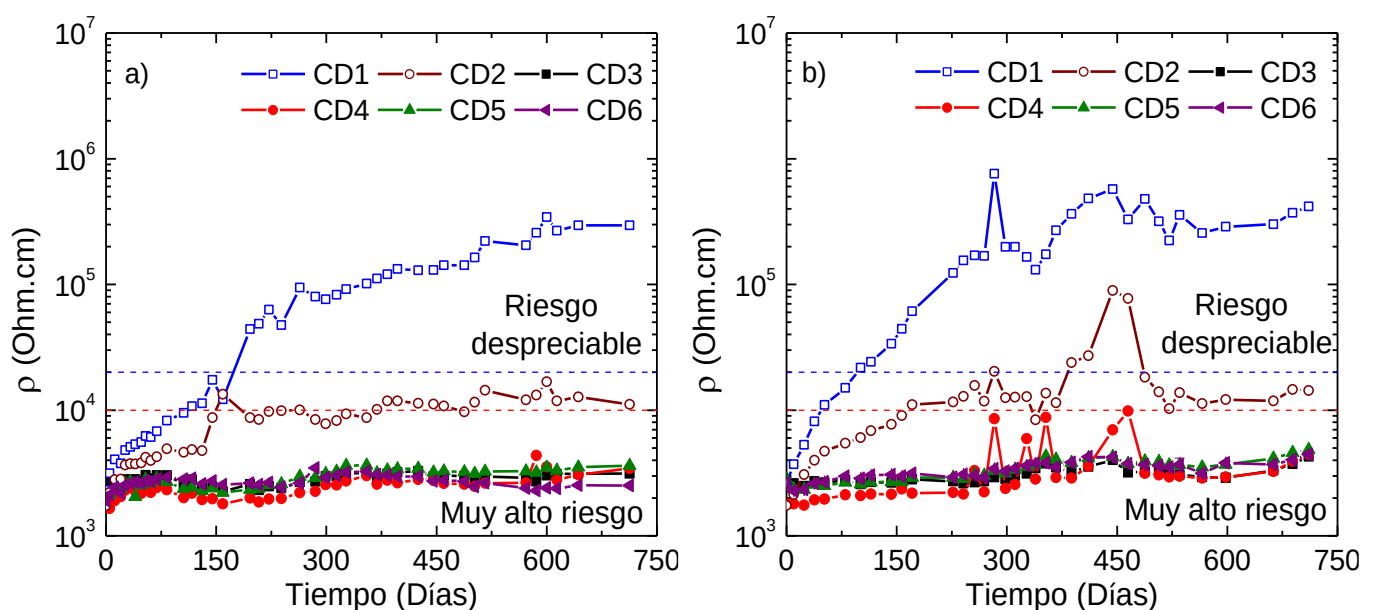
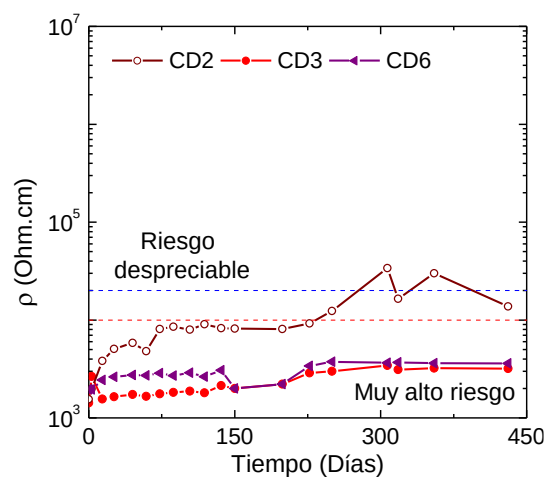
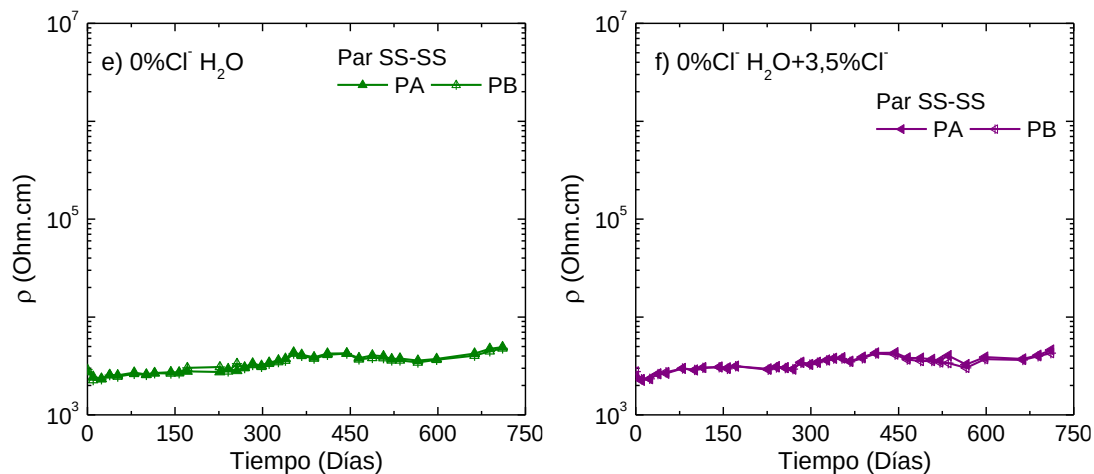


Figura 3-42. Mediciones de ρ vs tiempo en probetas que contienen los pares galvánicos con relación A:C 1:1, en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.





En las figuras anteriores se puede ver que los valores iniciales de ρ fueron bajos y muy parecidos en todos los casos, debido al curado húmedo (98%HR) en el que estuvieron expuestas todas las probetas durante 28 días. A partir de ese momento, la diferencia de ρ entre las probetas expuestas a HR de laboratorio ($66 \pm 17\%$) y la ρ de las demás condiciones empezó a ser notoria, ya que en el primer caso los valores de ρ aumentan progresivamente con el tiempo mientras que en las condiciones de 98%HR y sumergidas en solución se mantuvieron prácticamente constantes (con pequeñas oscilaciones) en el tiempo. Un comportamiento similar fue registrado por Alonso *et al.* [141] en probetas de mortero carbonatadas. Encontraron una diferencia de casi un orden de magnitud en los valores de la resistividad eléctrica del mortero (en relación con la resistividad de mortero) en probetas expuestas a un ambiente seco (50%HR) en comparación a los valores registrados en un ambiente húmedo (100%HR) o parcialmente sumergido en solución. Esto indica que, en ambiente de laboratorio, el grado de saturación o humedad en los poros disminuye por la evaporación del agua y por la hidratación del cemento, incrementando los valores de resistividad con el paso del tiempo [77]. Además, después de 100 y 50 días, en el caso de las probetas sin Cl^- y con los pares con relación A:C de 1:1 y 1:7, respectivamente, la ρ alcanza valores del orden de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, siendo éste el límite de riesgo de corrosión alto/bajo (ver Tabla 1-12). Después de 150 y 100 días, la ρ supera el límite de riesgo de corrosión depreciable ($2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$) en las probetas con los pares galvánicos con A:C de 1:1 y 1:7, respectivamente. Yoon [77] determinó que la ρ de morteros con relación agua:cemento de 0,45; 0,50 y 0,55, aumenta a valores de resistividad en donde se considera que el riesgo de corrosión es despreciable al cabo de 70 días aproximadamente. La diferencia entre los resultados de Yoon y los de este trabajo se debe a la mayor cantidad de agua usada en la preparación de las probetas (agua:cemento 0,6). Valores de resistividad tan altos dificultan las reacciones electroquímicas, lo que limitaría el proceso de disolución del AC. A esto se pueden deber los bajos valores de i_{corr} del AC obtenidos en el ambiente 0% Cl^- HR Lab.

Por otro lado, en probetas con Cl^- en mortero y expuestas a HR de laboratorio la ρ aumenta con el tiempo, pero con valores casi un orden de magnitud inferior a los medidos en probetas sin Cl^- . Después de 150 días aproximadamente, los valores de ρ son cercanos a $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ donde el riesgo de corrosión pasa a ser bajo. Además, después de este tiempo los valores de ρ parecen estabilizarse, presentando algunas oscilaciones pero permaneciendo en el rango entre 1×10^4 y $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Estas oscilaciones pueden atribuirse a cambios en la temperatura y humedad del ambiente.

Por el contrario, en probetas expuestas a ambientes con HR controlada (98% HR y sumergidas en solución) los valores de ρ presentaron un comportamiento estable, con pequeñas oscilaciones, durante todo el periodo de monitoreo. Los datos de ρ estuvieron en un rango entre 2×10^3 y $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, en el cual, el proceso de corrosión se favorece debido a la alta conductividad del medio. Esto concuerda con los altos valores de i_{corr} del AC en ambientes como 5%Cl⁻ 98%HR. Las oscilaciones en las medidas de ρ se pueden atribuir principalmente al efecto de la temperatura del ambiente, como se puede ver en la Figura 3-46 (se muestra a modo de ejemplo las mediciones de ρ realizadas en las probetas con pares A:C de 1:1). Se ve que la temperatura tiene una influencia notable en los valores de la resistividad, pues en los periodos de alta temperatura la ρ decrece, y viceversa. Este efecto ya fue reportado por otros autores [78,118,142].

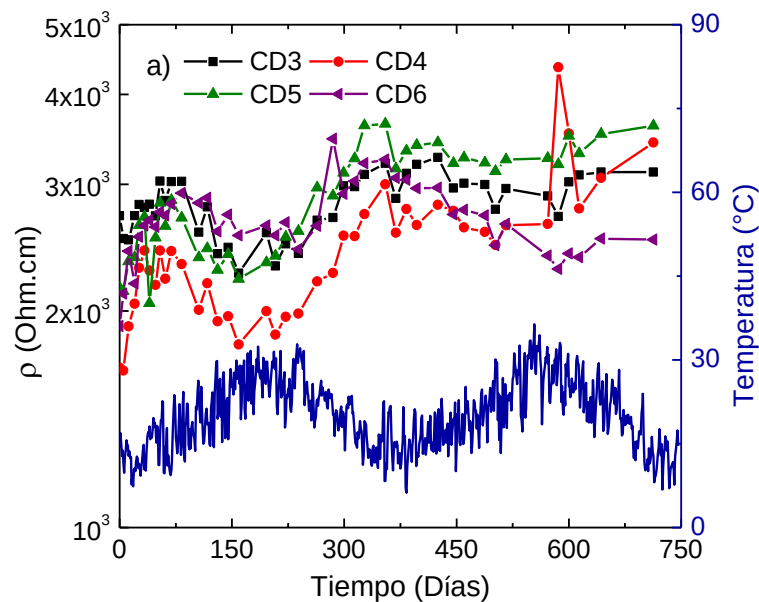


Figura 3-46. Evolución de la resistividad eléctrica de las probetas de mortero con los pares galvánicos con A:C de 1:1 y temperatura del laboratorio en función del tiempo.

También se observó que los medios que contenían Cl⁻ presentaron menores valores de ρ en comparación a las condiciones con las mismas características de humedad, pero sin presencia de Cl⁻. Esto se debe a que la presencia de los iones Cl⁻ disueltos en la solución de poro aumenta la fuerza iónica e incrementa la conductividad del mortero [77].

En base a lo anterior, se esperaría que a mayor conductividad (menor resistividad) el proceso de corrosión se vea favorecido [27,141]; incluso se han propuesto relaciones entre i_{corr} y ρ , como la siguiente expresión [9]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{3 \times 10^4}{\rho} \quad (45)$$

donde i_{Corr} está en $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ y ρ en $\Omega\cdot\text{cm}$.

La relación inversamente proporcional entre la i_{Corr} de AC y la ρ no siempre se cumple, ya que hay otros factores a tener en cuenta como la presencia o no de agentes corrosivos. Por ejemplo, los valores altos de i_{Corr} del AC en el ambiente 5%Cl⁻ HR Lab no son consistentes con los altos valores de ρ (riesgo bajo de corrosión) o en el caso de 0%Cl⁻ 98%HR donde la i_{Corr} es baja y se presume que el AC está en estado pasivo y sin embargo, la ρ indica que el proceso de corrosión está favorecido. Se graficaron los valores de i_{Corr} en función de la ρ del mortero y, como se puede ver en la Figura 3-47, no se encontró una relación clara entre los dos parámetros.

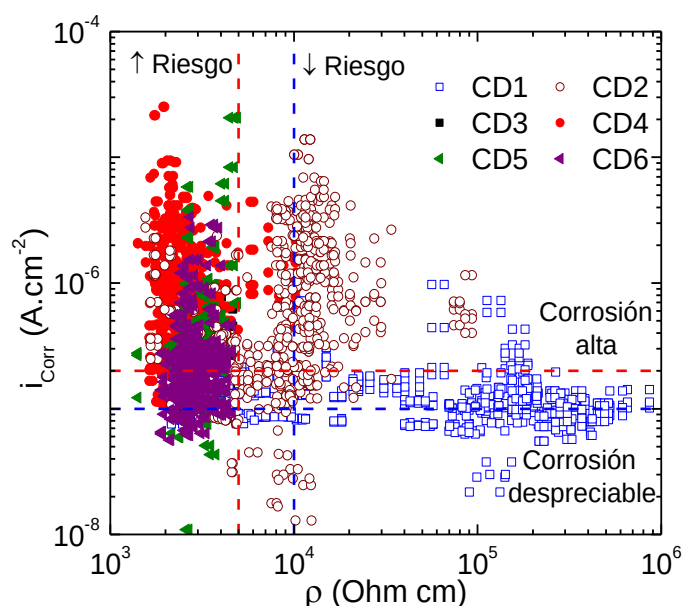


Figura 3-47. Relación entre i_{Corr} del AC y ρ del mortero en todas las condiciones.

3.2.1.4 Carbonatación

Para saber si el fenómeno de la carbonatación tiene influencia en la corrosión del AC, se fabricaron probetas (con la misma relación agua:cemento y la adición de Cl⁻) destinadas especialmente para medir el frente de carbonatación (X_{CO_2}) cada 6 meses durante 2 años de exposición a los ambientes con HR de laboratorio ($66\pm 17\%$) y del 98%. En la Figura 3-48 se pueden ver los valores medidos de X_{CO_2} en el mortero en las condiciones 0%Cl⁻ HR Lab, 5%Cl⁻ HR Lab, 0%Cl⁻ 98%HR y 5%Cl⁻ 98%HR en función del tiempo. Inicialmente las pendientes de las curvas son altas y van decreciendo con el tiempo. Se observó un mayor X_{CO_2} en el mortero expuesto al HR de laboratorio en comparación a los valores medidos en 98%HR. Esto es debido a que en el ambiente con 98%HR los poros del mortero permanecen saturados todo el tiempo, lo cual dificulta la difusión del CO₂ reduciendo la velocidad de penetración del gas. Se

sabe que en el rango de humedad entre el 50 y 70%, el proceso de carbonatación se ve favorecido, pues hay un equilibrio en el nivel de saturación de los poros (alto pero no completamente saturado) y la difusión del CO_2 . En estas condiciones el CO_2 puede difundir con mayor facilidad para que reaccione con algunos de los componentes alcalinos del mortero, lo que cambia el pH y eventualmente depasiva el AC [40,49].

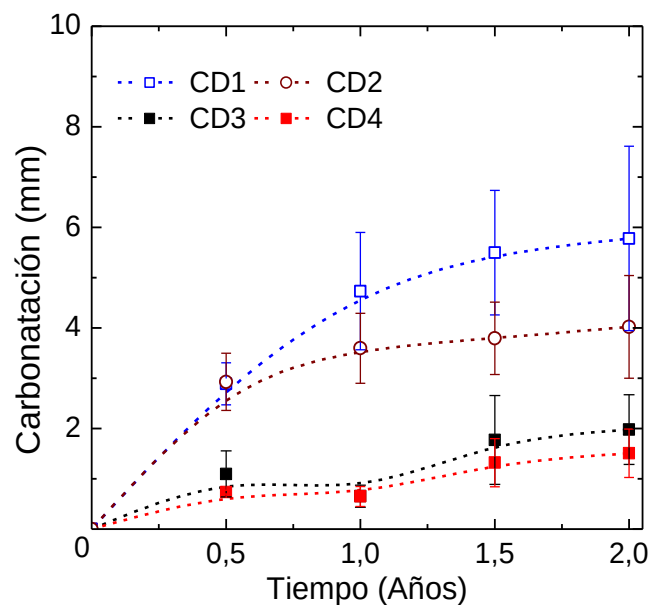


Figura 3-48. Profundidad de carbonatación en función del tiempo, en las condiciones: 0%Cl⁻ HR lab (azul), 5%Cl⁻ 98%HR (bordo), 0%Cl⁻ 98%HR (negro) y 5%Cl⁻ HR lab (rojo).

La profundidad o distancia de avance del frente de carbonatación se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$X_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \sqrt{t} \quad (46)$$

donde X_{CO_2} es la profundidad del frente de carbonatación (en mm), t es el tiempo (en años de exposición) y K_{CO_2} es la llamada constante de carbonatación (en $\text{mm} \cdot \text{año}^{-1/2}$), que depende del tipo de mortero y el ambiente al que se expusieron las probetas, entre otras cosas [49]. En la Figura 3-49 se muestran los valores medidos de la profundidad de carbonatación y el correspondiente ajuste mediante la ecuación 46, y en la Tabla 3-13 se muestran los parámetros de ajuste de dicha ecuación.

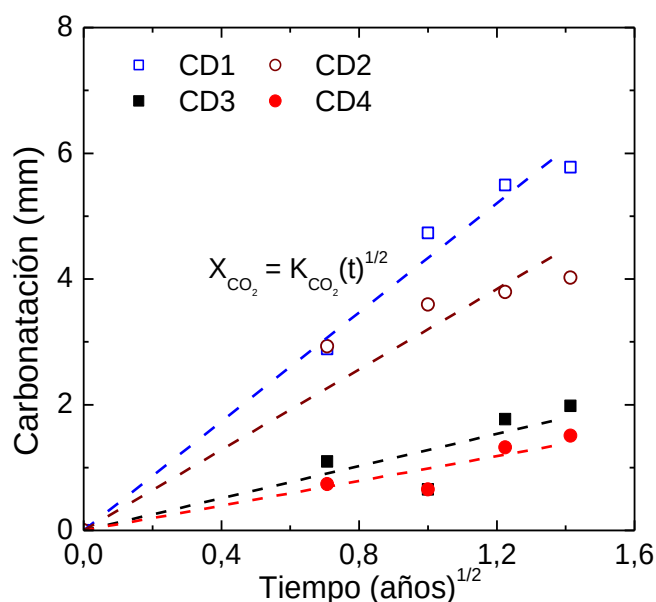


Figura 3-49. Ajuste lineal del avance de carbonatación en función del $(\text{tiempo})^{1/2}$, en las condiciones: 0%Cl⁻ HR lab (azul), 5%Cl⁻ HR lab (bordó), 0%Cl⁻ 98%HR (negro) y 5%Cl⁻ 98%HR (rojo).

Tabla 3-13. Constante de carbonatación del mortero con y sin cloruro expuesto a humedad del 98% y de laboratorio, obtenida usando la ecuación (46).

CONDICIÓN	K_{CO_2} (mm.año ^{-1/2})	R ²
0%Cl ⁻ 98%HR	1,280 ± 0,008	0,930
5%Cl ⁻ 98%HR	0,984 ± 0,004	0,965
0%Cl ⁻ HR Lab	4,336 ± 0,007	0,995
5%Cl ⁻ HR Lab	3,199 ± 0,011	0,979

Los valores de R² de la Tabla 3-13, indican un buen ajuste de los valores de X_{CO_2} y la raíz cuadrada del tiempo. Considerando la ecuación 46 y sabiendo que el espesor de recubrimiento es 1 cm ($X_{CO_2}=10\text{mm}$) en las probetas de mortero empleadas en el presente trabajo (ver Figura 2-3 y Figura 2-5), se puede determinar el tiempo que tardará el frente carbonatación en llegar a la superficie del AC. Los resultados se muestran en la Tabla 3-14. Se puede ver que en la peor condición (0%Cl⁻ HR Lab) el tiempo necesario será de 5 años, de acuerdo al modelo utilizado. Esto indica que no hay influencia de la difusión del CO₂ o carbonatación en la corrosión del AC ni en los demás parámetros electroquímicos evaluados en esta tesis.

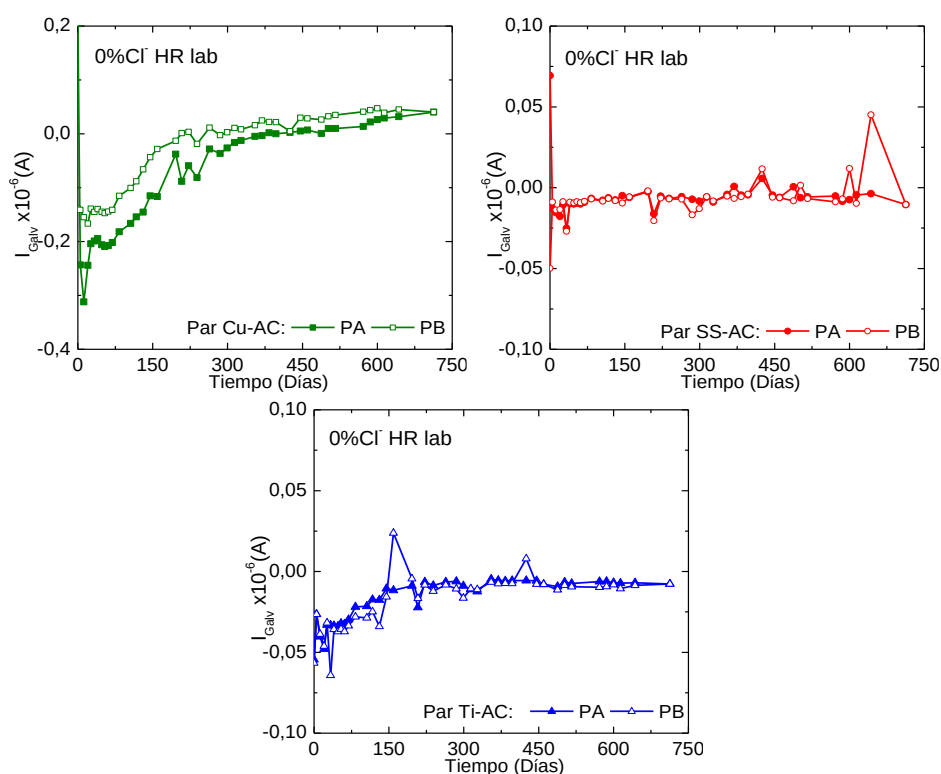
Tabla 3-14. Tiempo necesario para que la profundidad de carbonatación sea igual al espesor del recubrimiento (1 cm).

CONDICIÓN	Espesor de recubrimiento de 1 cm
	TIEMPO (Años)
0%Cl ⁻ HR Lab	5
5%Cl ⁻ HR Lab	10
0%Cl ⁻ 98%HR	61
5%Cl ⁻ 98%HR	103

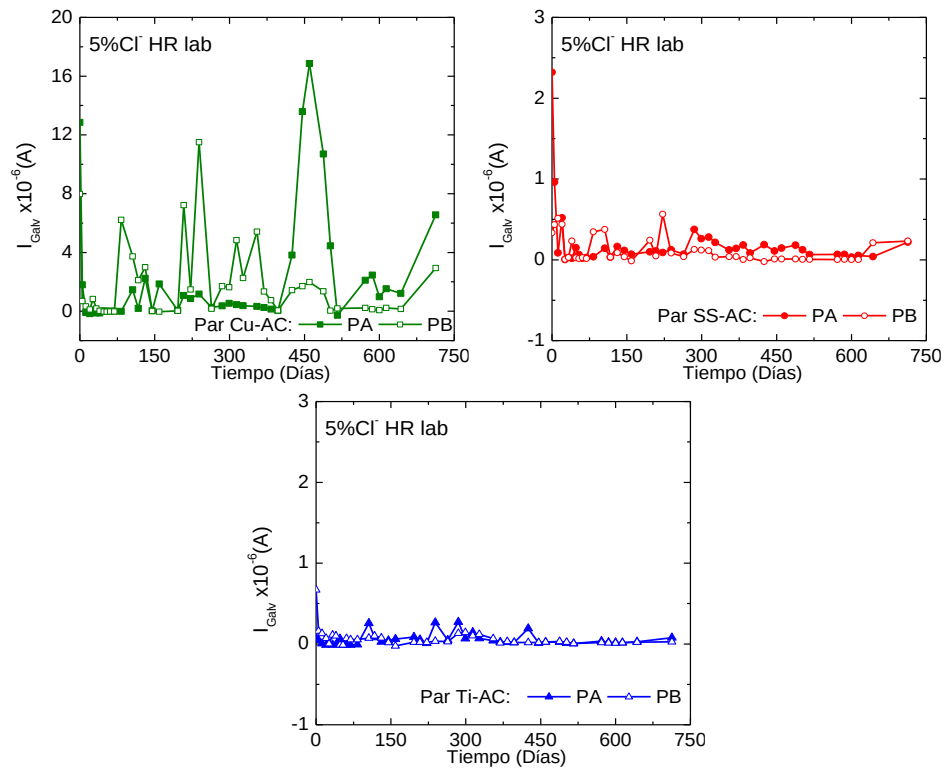
3.2.1.5 Determinación de las corrientes galvánicas de pares embebidos en mortero

Teniendo en cuenta el objetivo de este trabajo (viabilidad del uso de pares galvánicos para la fabricación de sensores de corrosión) se estudió el comportamiento de los pares formados por AC y SS, Cu y Ti; por lo que se monitoreó el flujo de corriente que se genera en los diferentes pares galvánicos en las seis condiciones ambientales propuestas (ver Tabla 2-4). A su vez, se evaluó la influencia que tiene la diferencia de áreas entre ambos miembros del par en la I_{Galv} .

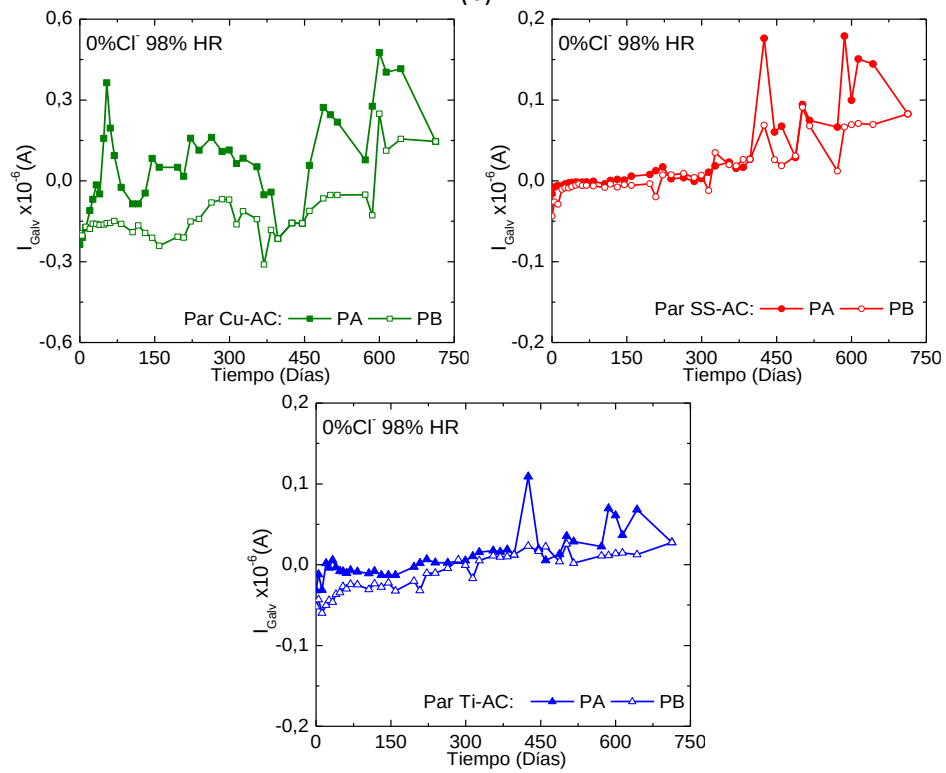
En primera instancia se evaluó el comportamiento de los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC con relación de área A:C de 1:1, mediante la medición de la I_{Galv} en función del tiempo en cada condición, como se muestra en la Figura 3-50.



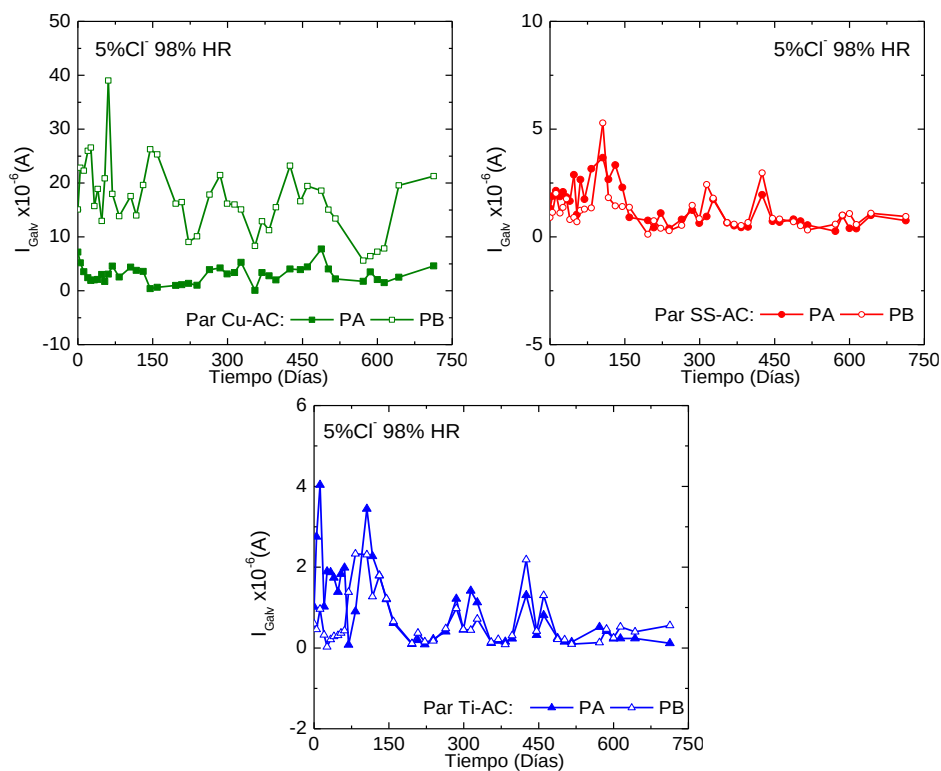
(a)



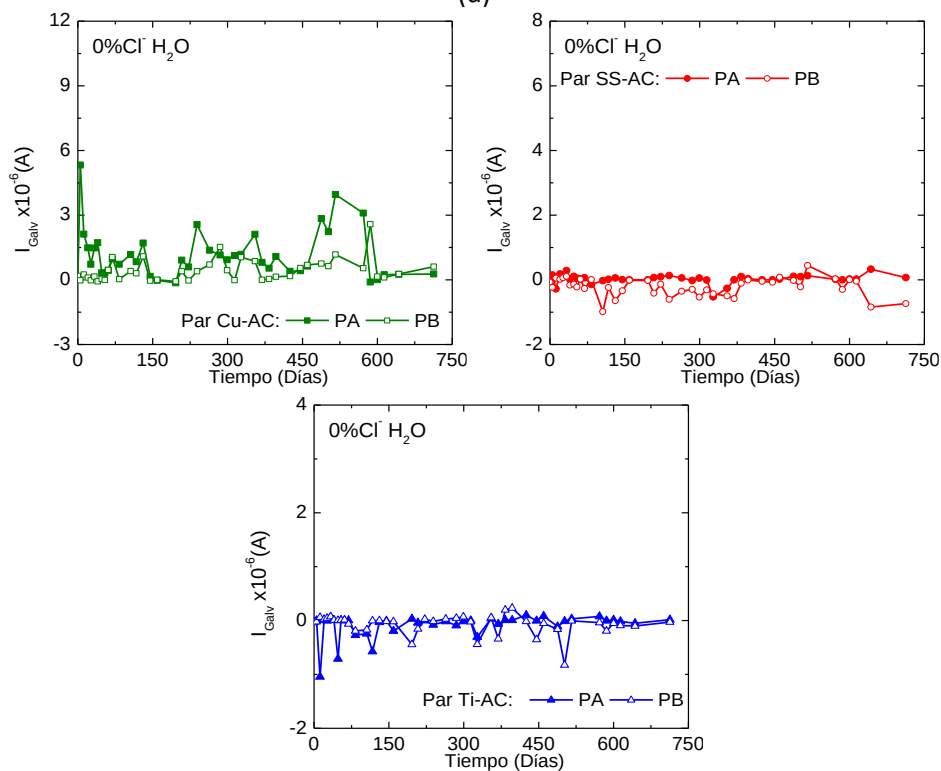
(b)



(c)



(d)



(e)

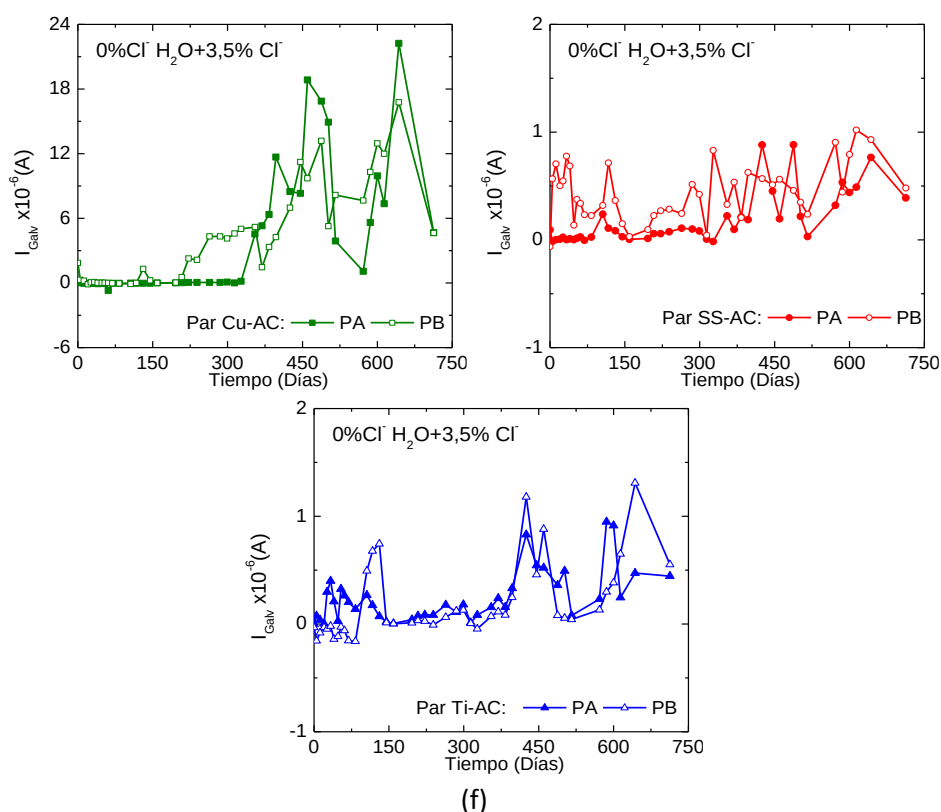


Figura 3-50. I_{Galv} vs tiempo de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:1, en los ambientes: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

En la Figura 3-50 se puede ver que hay buena repetitividad de los resultados, especialmente en los ambientes donde el AC está en estado pasivo o con baja velocidad de corrosión. El par Cu-AC presentó más dispersión en los resultados, pero los valores de I_{Galv} más elevados en comparación a los otros dos pares. Esto es consistente con lo explicado anteriormente, en cuanto a que la fuerza impulsora entre el Cu y el AC es la más alta, lo que genera más susceptibilidad a la corrosión galvánica.

Los pares SS-AC y Ti-AC presentaron valores de I_{Galv} muy pequeños y de rangos parecidos (del orden de nA). También se observó gran cantidad de medidas negativas en comparación con el par Cu-AC, siendo esto consistente con lo analizado en la sección 3.1.5. Qian *et al.* [62] estudiaron el riesgo de corrosión galvánica del AC mediante la evaluación de los pares SS (AISI 304)-AC y SS (AISI 316L)-AC embebidos en un mortero con relación agua:cemento 0,5 en un ambiente del 80%HR, y encontraron valores que son muy parecidos a los obtenidos en este trabajo.

También se puede ver en la Figura 3-50 que los valores de I_{Galv} en los tres pares galvánicos es mayor cuando se le adiciona Cl⁻ al mortero y a la solución en donde se sumergieron las probetas. La diferencia de los valores de I_{Galv} medidos en ambientes de HR Lab y 98%HR con

la presencia de Cl^- fue de dos órdenes de magnitud; mientras que la diferencia en las probetas sumergidas en solución fue un orden de magnitud. Esto es debido a que el AC tiende a depasivarse cuando es embebido en mortero con 5% Cl^- (sección 3.1.1) haciendo que el E_{Corr} disminuya, incrementando la diferencia de potencial o fuerza impulsora respecto a los otros metales lo que favorece la corrosión galvánica; pero también por el aumento de la corriente de reducción catódica [62].

La influencia que tiene el nivel de saturación de los poros en los valores de I_{Galv} es menor al efecto que genera el ion Cl^- , ya que la diferencia entre los valores de I_{Galv} medidos en HR lab y 98%HR es menor a un orden de magnitud. Lo mismo sucede si se comparan las magnitudes de I_{Galv} entre el ambiente 98%HR y sumergidos en solución. Hay que resaltar el hecho de que debe existir un compromiso entre la concentración de Cl^- , concentración de oxígeno y nivel de humedad en los poros para favorecer el proceso de corrosión.

Para estudiar la relación entre la I_{Galv} de los pares y la i_{Corr} del AC, se graficaron los valores promedios de cada parámetro para cada condición. En la Figura 3-51 se muestran a modo de ejemplo los resultados promedios de I_{Galv} de los tres pares estudiados y la i_{Corr} del AC medidos en los ambientes 0% Cl^- HR lab y 5% Cl^- 98%HR. Además, sobre la curva de i_{Corr} del AC vs tiempo se identificaron picos de corriente de corrosión que también fueron registrados en las curvas I_{Galv} vs tiempo de los pares galvánicos, representándose en color verde, azul y rojo los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, respectivamente. En el Anexo B se pueden ver todos los gráficos de i_{Corr} e I_{Galv} de los tres pares galvánicos en función del tiempo en todas las condiciones. En la Figura 3-51 y en las figuras mostradas en el Anexo B, se puede observar que en condiciones donde el AC se encuentra en estado pasivo o con V_{Corr} intermedias/bajas ($i_{\text{Corr}} < 1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$), por ejemplo en la condición 0% Cl^- HR lab (Figura 3-51-a), hay poca relación entre las tendencias de I_{Galv} de los tres pares con la i_{Corr} del AC, pues se identificaron muy pocos picos en donde coinciden las curvas de i_{Corr} e I_{Galv} de los tres pares. Por el contrario, en las situaciones en que la i_{Corr} del AC alcanza o supera el umbral de $1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$, se identificaron mayor cantidad de picos de i_{Corr} que también se registraron en la curva de I_{Galv} vs tiempo de los tres pares galvánicos. Por ejemplo, en la condición 5% Cl^- 98%HR se identificaron nueve picos con el par Cu-AC (triángulos verdes), y seis picos con los pares SS-AC y Ti-AC (triángulos rojos y azules, respectivamente); como se puede apreciar en la Tabla 3-15. También se observaron otros picos de i_{Corr} mucho más grandes que no fueron seguidos por las tendencias de las I_{Galv} de ninguno de los pares.

Algo parecido se observó en las curvas de i_{Corr} e I_{Galv} vs tiempo en las condiciones de 0%Cl⁻ H₂O y 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻, antes y después del día 350, aproximadamente. Durante los primeros 350 días los valores de i_{Corr} fueron $\leq 1 \times 10^{-7}$ A.cm⁻² por lo que las tendencias de i_{Corr} e I_{Galv} no coincidieron prácticamente en ningún punto; mientras que después de 350 días se pudieron identificar picos de i_{Corr} que se registraron al mismo tiempo en la I_{Galv} de los pares (ver Anexo B). Esto indica que, mediante el uso de pares galvánicos es posible detectar cuándo se alcanza una concentración crítica de Cl⁻ en la interfaz metal/mortero o cuándo se depasiva el AC, ya que mientras el AC este en estado pasivo, los valores de I_{Galv} son estables, con valores muy pequeños o negativos; pero una vez el AC se depasiva, las oscilaciones y los valores de I_{Galv} se incrementan considerablemente en magnitud. Este comportamiento ya fue observado por Raupach y Schießl [15], en sistemas similares a los estudiados en este trabajo, en donde se unieron galvánicamente un ánodo de AC y un cátodo de SS embebidos en mortero con relación agua:cemento de 0,7 y con espesor de recubrimiento de 5 mm. Ellos observaron que, al cabo de un tiempo (80 días), la corriente de la celda (o I_{Galv}) se incrementa abruptamente, asociando este comportamiento a que fue alcanzada una concentración crítica de Cl⁻ sobre la superficie del acero que modifica las condiciones de pasividad.

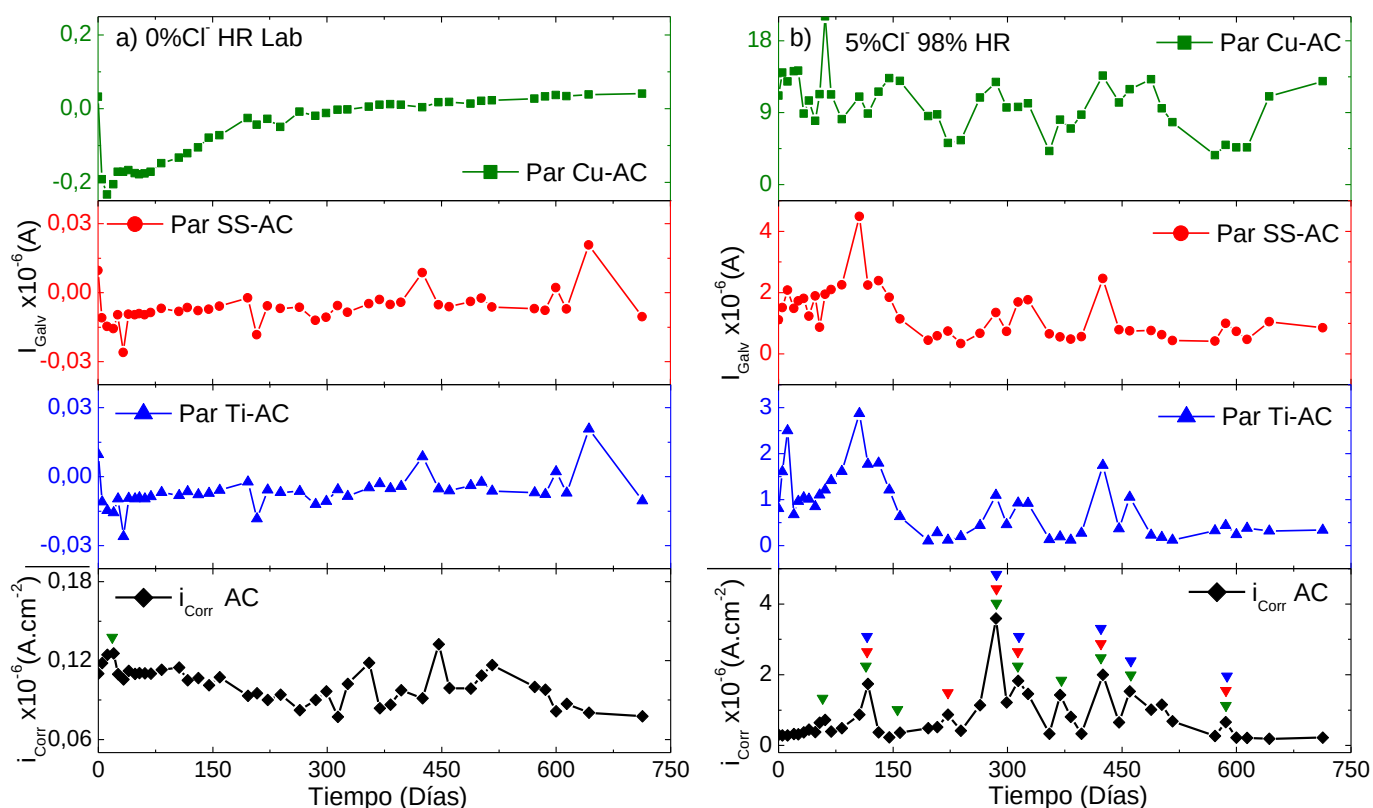


Figura 3-51. i_{Corr} promedio del AC e I_{Galv} promedio de los tres pares galvánicos con relación A:C de 1:1 vs tiempo, en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR Lab y (b) 5%Cl⁻ 98%HR.

Tabla 3-15. Picos de i_{Corr} del AC coincidentes con la I_{Galv} de los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC con relación A:C de 1:1 en la condición 5%Cl⁻ 98%HR .

Cu-AC			SS-AC			Ti-AC		
Tiempo (Días)	$i_{\text{Corr}} \times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	$I_{\text{Galv}} \times 10^{-6}$ (A)	Tiempo (Días)	$i_{\text{Corr}} \times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	$I_{\text{Galv}} \times 10^{-6}$ (A)	Tiempo (Días)	$i_{\text{Corr}} \times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	$I_{\text{Galv}} \times 10^{-6}$ (A)
61	0,72	21,05	117	1,74	4,48	117	1,74	2,88
117	1,74	10,97	222	0,87	0,75	285	3,59	1,10
159	0,36	13,31	285	3,59	1,35	314	1,83	0,93
285	3,59	12,83	314	1,83	1,69	425	2,00	1,75
314	1,83	10,17	425	2,00	2,46	460	1,53	1,53
369	1,43	8,13	586	0,66	1,00	586	0,66	0,44
425	2,00	13,63						
460	1,53	11,91						
586	0,66	4,96						

En base a lo anterior, se buscó una relación entre la i_{Corr} del AC y la I_{Galv} de los tres pares galvánicos. En la Figura 3-52 se pueden ver los resultados obtenidos en todas las condiciones de exposición. Cada punto en estas figuras representa el valor de i_{Corr} del AC y el valor de I_{Galv} en cada par medidos al mismo tiempo. En algunas situaciones se obtuvieron valores negativos de I_{Galv} , especialmente en las mediciones de la corriente en el par Ti-AC y en general, en las condiciones menos agresivas, en donde el AC estaba pasivo y actuaba como cátodo del par [17]. Estos valores no se incluyeron en el gráfico, dado el carácter logarítmico de la escala. Se puede apreciar en las figuras, que no hay una clara relación entre la i_{Corr} e I_{Galv} debido a la gran dispersión de los datos, ya que para un valor dado de I_{Galv} hay más de dos órdenes de variación en la magnitud de i_{Corr} , y que para un i_{Corr} dado, las medidas de I_{Galv} difieren también en dos órdenes de magnitud. La falta de relación entre estos dos parámetros se da en los tres pares galvánicos.

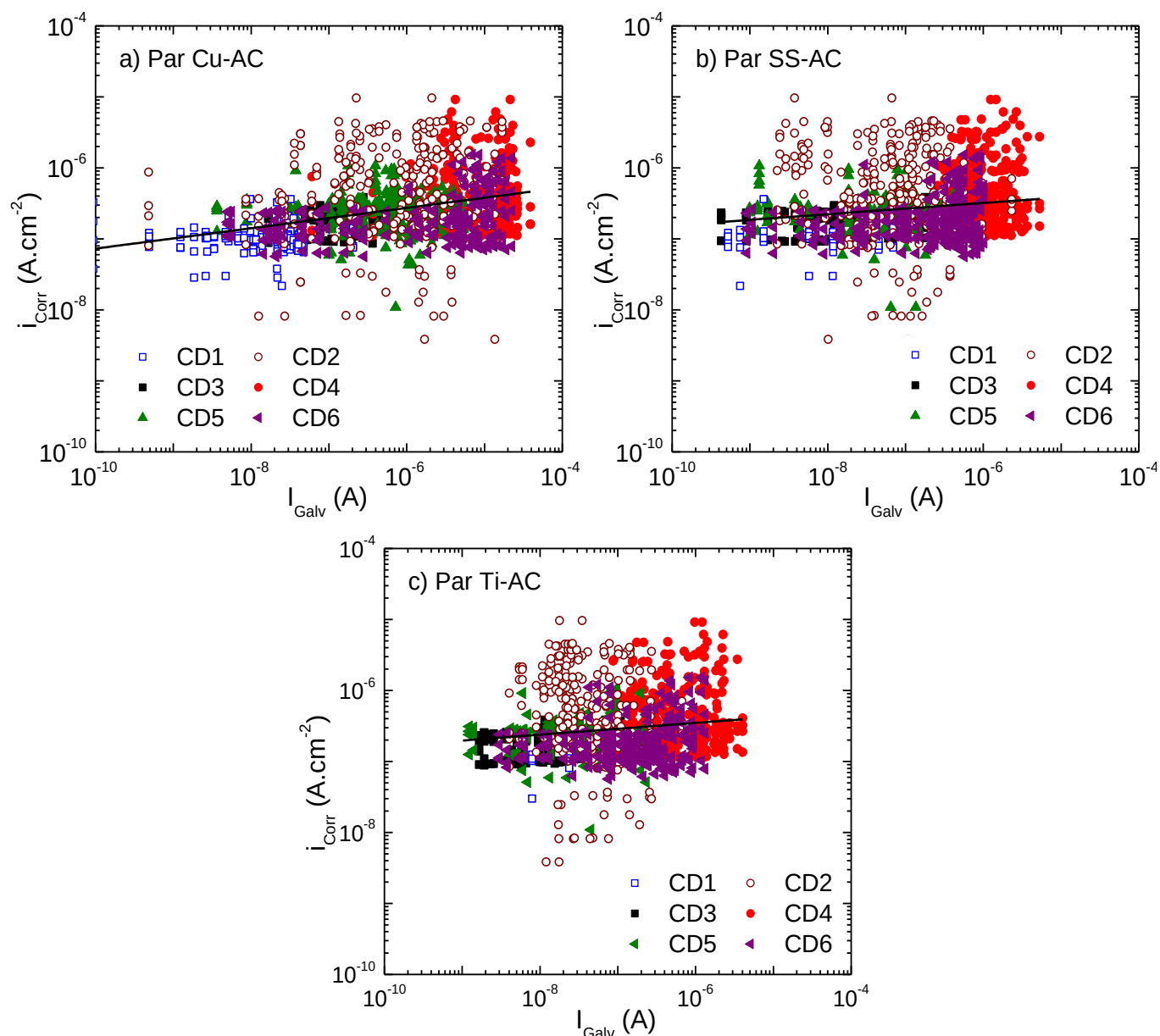


Figura 3-52. i_{Corr} del AC vs I_{Galv} de los pares galvánicos (a) Cu-AC, (b) SS-AC y (c) Ti-AC, con relación A:C de 1:1 en todas las condiciones.

Xu *et al.* [21] encontraron una relación lineal entre i_{Corr} e I_{Galv} en un acotado ámbito de corrientes trabajando en solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($i_{Corr} = 10,86i_{Galv} - 10^{-5}$). Sin embargo, en el presente trabajo se propone la siguiente relación:

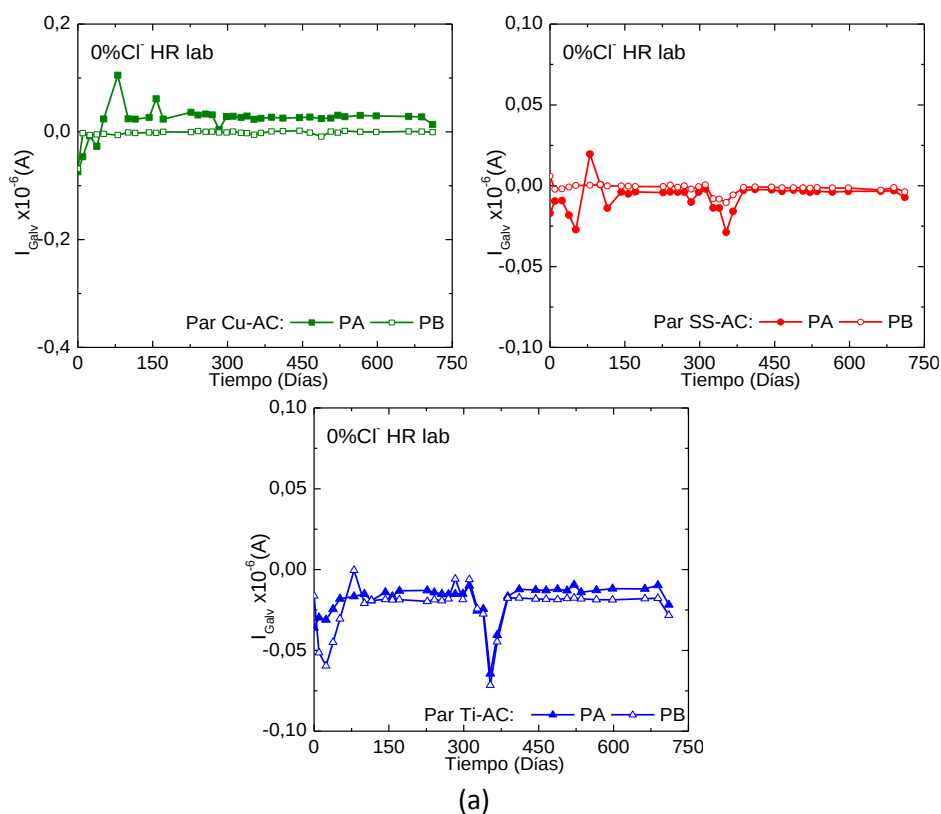
$$\log(i_{Corr}) = a + b \cdot \log(I_{Galv}) \quad (47)$$

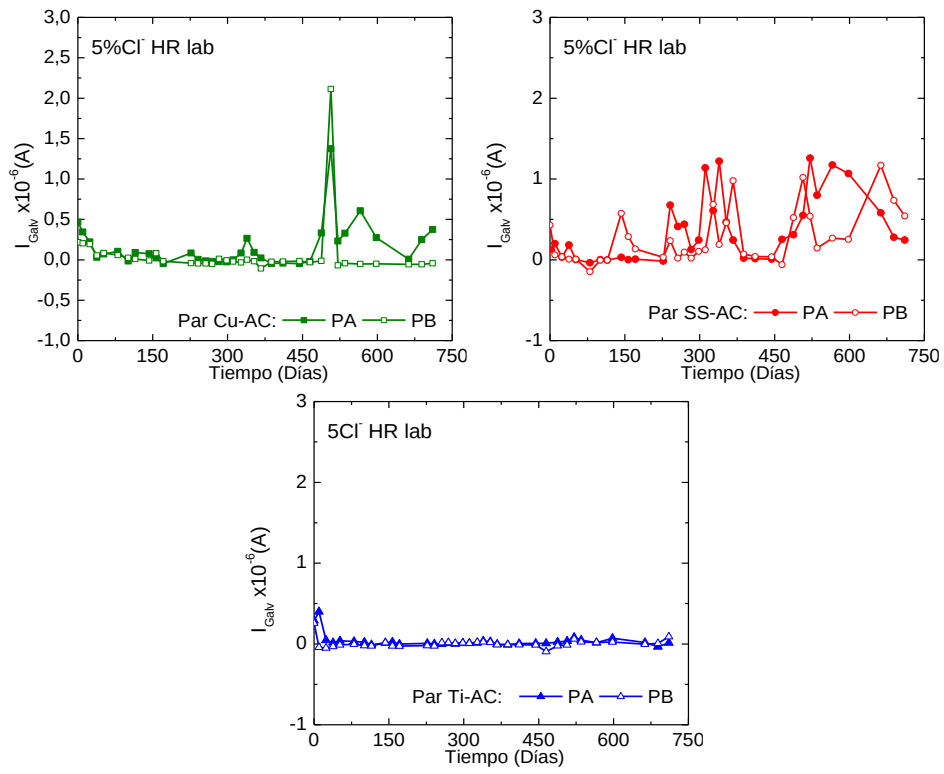
donde i_{Corr} está en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ e I_{Galv} en A. Los resultados del ajuste se muestran en la Tabla 3-16. Se puede ver que en los tres pares hay muy poca correlación, pues el coeficiente de determinación (R^2) es muy bajo; siendo el par Cu-AC el que presentó el R^2 más alto de los tres casos, seguido por el par SS-AC y Ti-AC.

Tabla 3-16. Parámetros de ajuste en escala logarítmica entre la i_{corr} y la I_{Galv} de los pares galvánicos Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, con relaciones A:C de 1:1.

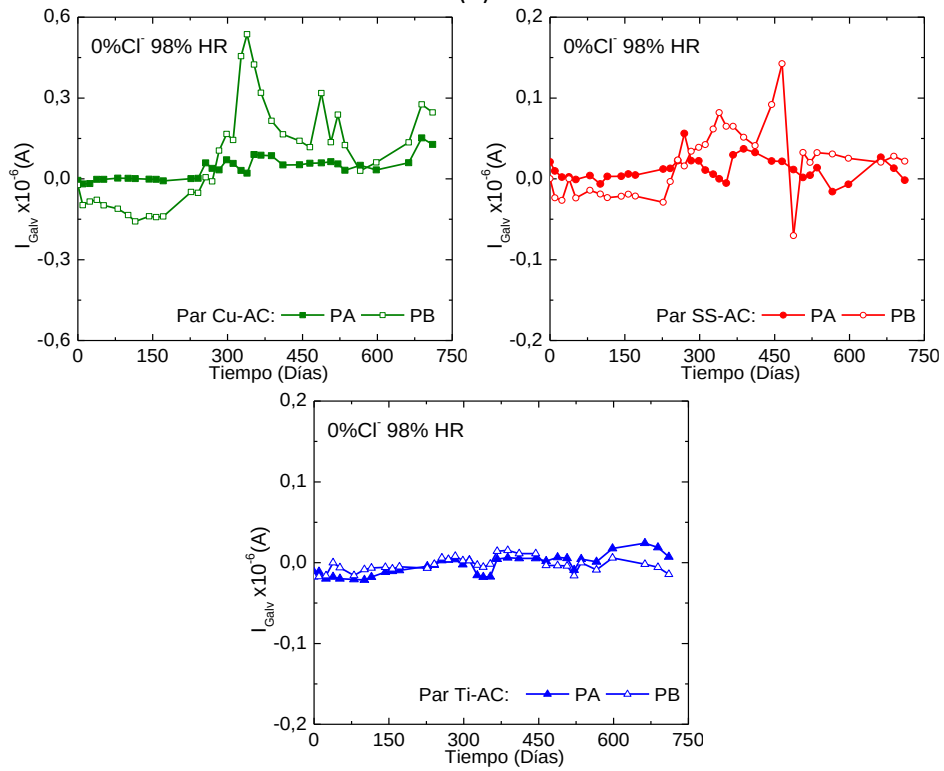
Par Galvánico	a	b	R ²
Cu-AC	-5,705 ± 0,067	0,143 ± 0,011	0,110
SS-AC	-6,018 ± 0,098	0,079 ± 0,014	0,022
Ti-AC	-5,978 ± 0,120	0,080 ± 0,017	0,018

Basado en los resultados obtenidos en los pares galvánicos con relación A:C de 1:1, se decidió modificar la relación de área A:C de los pares esperando incrementar la sensibilidad del par y disminuir la dispersión de las medidas de I_{Galv} . Esto fundamentado en el hecho de que al aumentar el área catódica hay más superficie para que se dé la reacción de reducción, requiriendo mayor cantidad de electrones lo cual genera mayor flujo de corriente anódica para compensar las reacciones redox [39,61]. Para maximizar este efecto, el aumento del área del cátodo se llevó a cabo manteniendo las dimensiones originales de las probetas de mortero, lo que llevó a un nuevo conjunto de probetas (tipo I y II) pero con pares con relación A:C de 1:7 (ver sección 2.1.4); máxima relación de áreas que se pudo lograr en base a las dimensiones de las probetas de mortero empleadas. En la Figura 3-53 se muestran las medidas de I_{Galv} en los tres pares galvánicos con relación A:C de 1:7 en función del tiempo.

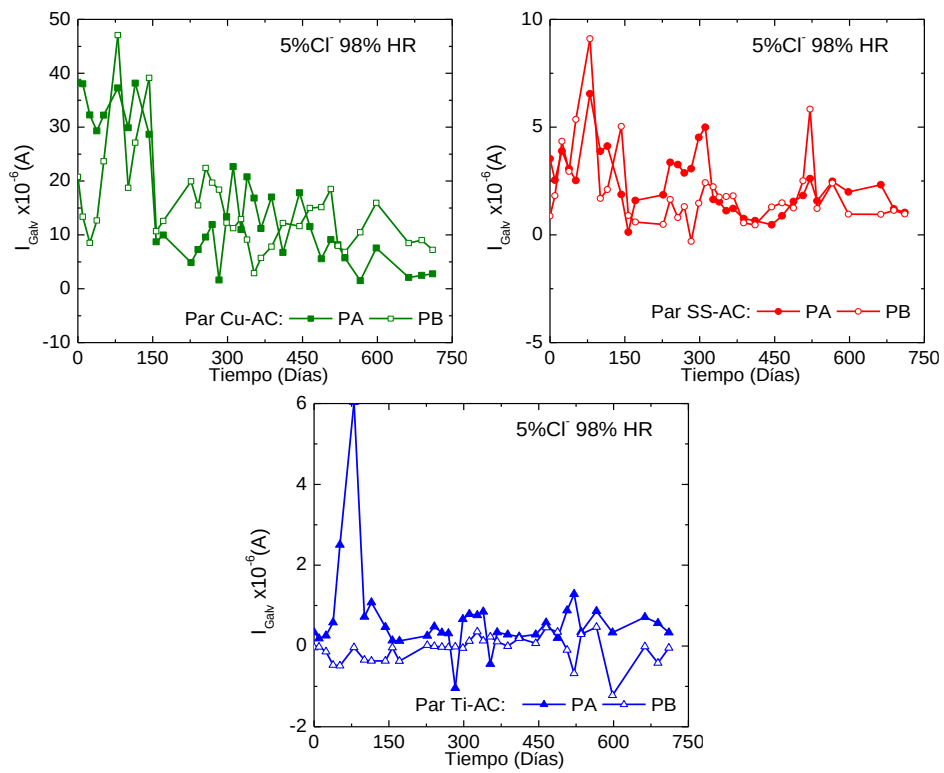




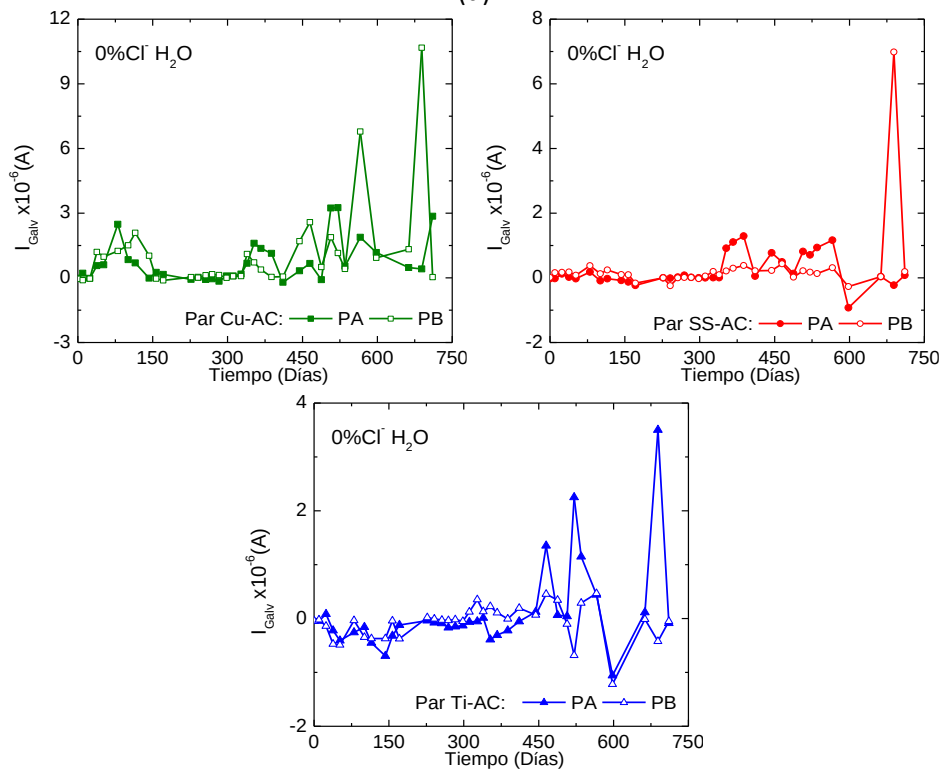
(b)



(c)



(d)



(e)

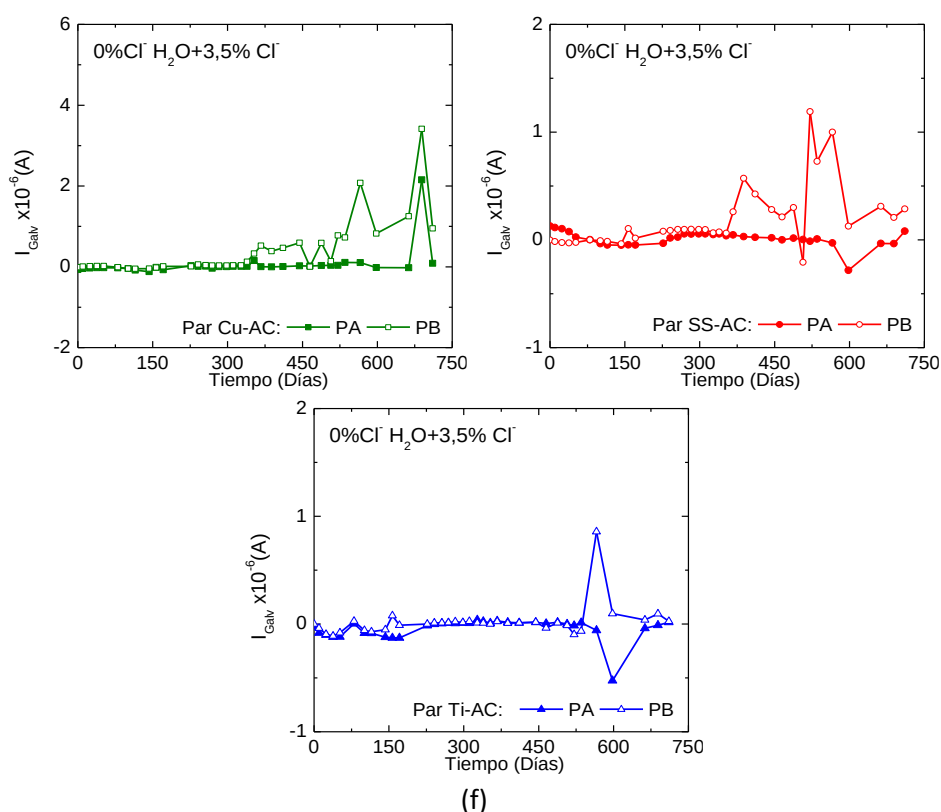


Figura 3-53. I_{Galv} vs tiempo de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:7, en los ambientes: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

En general, se puede ver que la repetitividad de los resultados mejora y la dispersión de los datos disminuye con el aumento de la relación de área A:C de los pares. Al igual que en las medidas realizadas en los pares con relación A:C de 1:1, el par Cu-AC fue la configuración que generó los valores de I_{Galv} más altos de los tres pares y en su mayoría mayores a cero. Los pares galvánicos SS-AC y Ti-AC generaron valores de I_{Galv} en rangos parecidos a los registrados en los pares con relación 1:1. También se evidenció mayor cantidad de corrientes negativas en los pares con SS y Ti en comparación al par con Cu-AC.

Los valores de I_{Galv} de los tres pares con relación A:C de 1:7 embebidos en mortero sin Cl⁻ y expuestos a HR lab y 98%HR no presentaron cambios importantes respecto a las mediciones realizadas en los pares con relación de 1:1, aunque sí se vio una disminución en la dispersión de las dos medidas realizadas en cada par, así como un leve incremento en la estabilidad de los valores de I_{Galv} , con algunos picos de corriente aislados a lo largo de todo el periodo de monitoreo. Por otro lado, en las condiciones con Cl⁻ en el mortero pero a HR de laboratorio, el par Cu-AC presentó una disminución en la dispersión de los resultados y se midieron valores de I_{Galv} menores a los registrados en el mismo par con A:C de 1:1. Por el contrario, el par SS-AC, en la misma condición, incrementó tanto la magnitud como el número de oscilaciones de las medidas de I_{Galv} , mientras que el par Ti-AC no presentó cambios considerables con el

incremento de la relación A:C. Los pares que estuvieron embebidos en mortero con Cl^- en 98%HR generaron valores de I_{Galv} de rango parecido a los pares con A:C de 1:1, pero en el caso de los pares SS-AC y Ti-CA se observó más dispersión de las medidas. Finalmente, en las probetas sumergidas en solución sin Cl^- los valores de I_{Galv} , después de los 350 días, fueron mayores que los pares con A:C de 1:1, mientras que en las probetas sumergidas en solución con Cl^- los valores de la I_{Galv} en todos los casos fueron menores.

En la Figura 3-54 se muestran, a modo de ejemplo, los valores promedios de I_{Galv} de cada par con relación A:C de 1:7 y la i_{Corr} promedio del AC para las condiciones 0% Cl^- HR lab y 5% Cl^- HR lab. Se identificaron picos de corriente de corrosión que también fueron registrados en las curvas I_{Galv} vs tiempo de los pares galvánicos. En el Anexo B se pueden ver todos los gráficos de i_{Corr} e I_{Galv} de los tres pares con A:C de 1:7 en función del tiempo.

En la Figura 3-54 y en las figuras del Anexo B se puede ver que, al igual que en el caso de las probetas con los pares con relación 1:1, hay poca relación entre los valores de I_{Galv} e i_{Corr} en función del tiempo cuando el AC se encuentra en estado pasivo. Por ejemplo, en las mediciones realizadas en la condición 0% Cl^- HR lab (Figura 3-54-a), solo se generaron dos picos de corriente importantes, a los días 71 ($0,32 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) y 171 ($0,43 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$), que fueron identificados por el par Cu-AC, mientras que los pares SS-AC y Ti-AC solo identificaron el pico del día 71. Por otro lado, en los ambientes donde el AC tiene velocidades de corrosión intermedias/altas ($i_{\text{Corr}} > 1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$) se hace evidente mayor correlación entre la i_{Corr} y los valores de I_{Galv} (ver Figura 3-54-b y Anexo B). También se puede ver que existen picos de corriente que coinciden en la curva i_{Corr} vs tiempo con la I_{Galv} vs tiempo, aunque con algo de desfase. En la condición 5% Cl^- 98%HR se identificaron ocho picos de corriente en el par Cu-AC (triángulos verdes), seis picos con el par SS-AC (triángulos rojos) y cuatro picos con el par Ti-AC (triángulos azules); como se muestra en la Tabla 3-17. En las probetas sumergidas en solución, casi todos los picos de i_{Corr} fueron identificados por algún par (ver Anexo B).

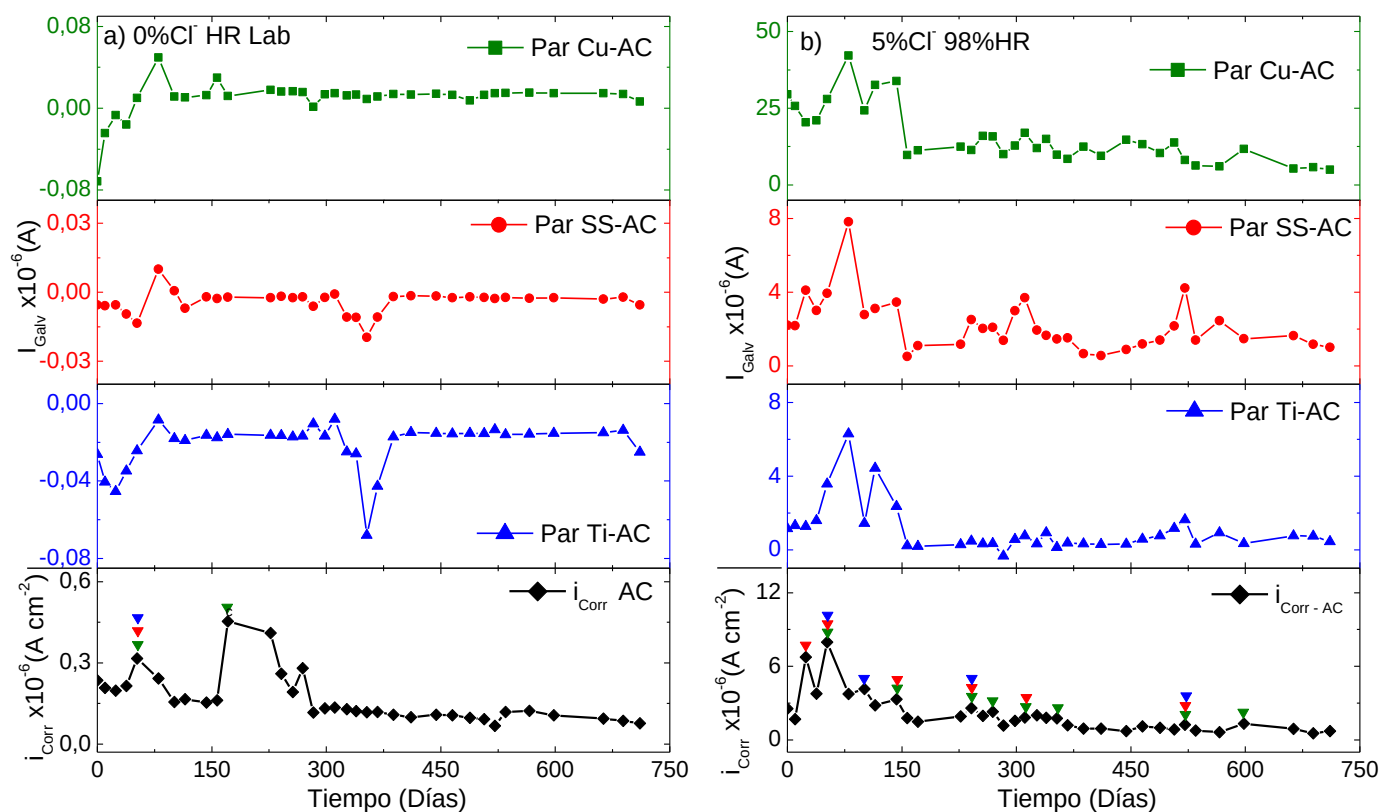


Figura 3-54. i_{Corr} promedio del AC e I_{Galv} promedio de los tres pares galvanicos con relación A:C de 1:7 vs tiempo en las condiciones: (a) 0%Cl⁻ HR Lab y (b) 5%Cl⁻ 98%HR.

Tabla 3-17. Picos de i_{Corr} del AC coincidentes con la I_{Galv} de los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC con relación A:C de 1:7.

Cu-AC			SS-AC			Ti-AC		
Tiempo (Días)	$i_{Corr} \times 10^{-6} (A \cdot cm^{-2})$	$I_{Galv} \times 10^{-6} (A)$	Tiempo (Días)	$i_{Corr} \times 10^{-6} (A \cdot cm^{-2})$	$I_{Galv} \times 10^{-6} (A)$	Tiempo (Días)	$i_{Corr} \times 10^{-6} (A \cdot cm^{-2})$	$I_{Galv} \times 10^{-6} (A)$
52	7,96	42,17	24	6,76	4,11	52	7,96	6,31
143	3,31	33,89	52	7,96	7,83	101	4,14	4,44
241	2,59	15,99	143	3,31	3,45	241	2,59	0,47
269	2,30	15,79	241	2,59	2,50	521	1,23	1,64
311	1,82	16,94	311	1,82	3,71			
353	1,75	12,42	521	1,23	4,22			
521	1,23	13,81						
598	1,33	11,74						

Para establecer si el aumento de la relación de la relación A:C permite encontrar alguna relación entre la i_{Corr} y la I_{Galv} , se graficaron dichos datos y se muestran en la Figura 3-55. Cabe destacar que en este caso, tampoco se consideraron los valores negativos de I_{Galv} . Se puede ver que la dispersión de los resultados disminuyó en comparación con los resultados de los pares con relación 1:1. Se hace más evidente una posible relación entre las dos variables. Para

evaluar esto, se utilizó la misma expresión utilizada en los pares con A:C de 1:1 (ecuación 47) para ajustar los resultados.

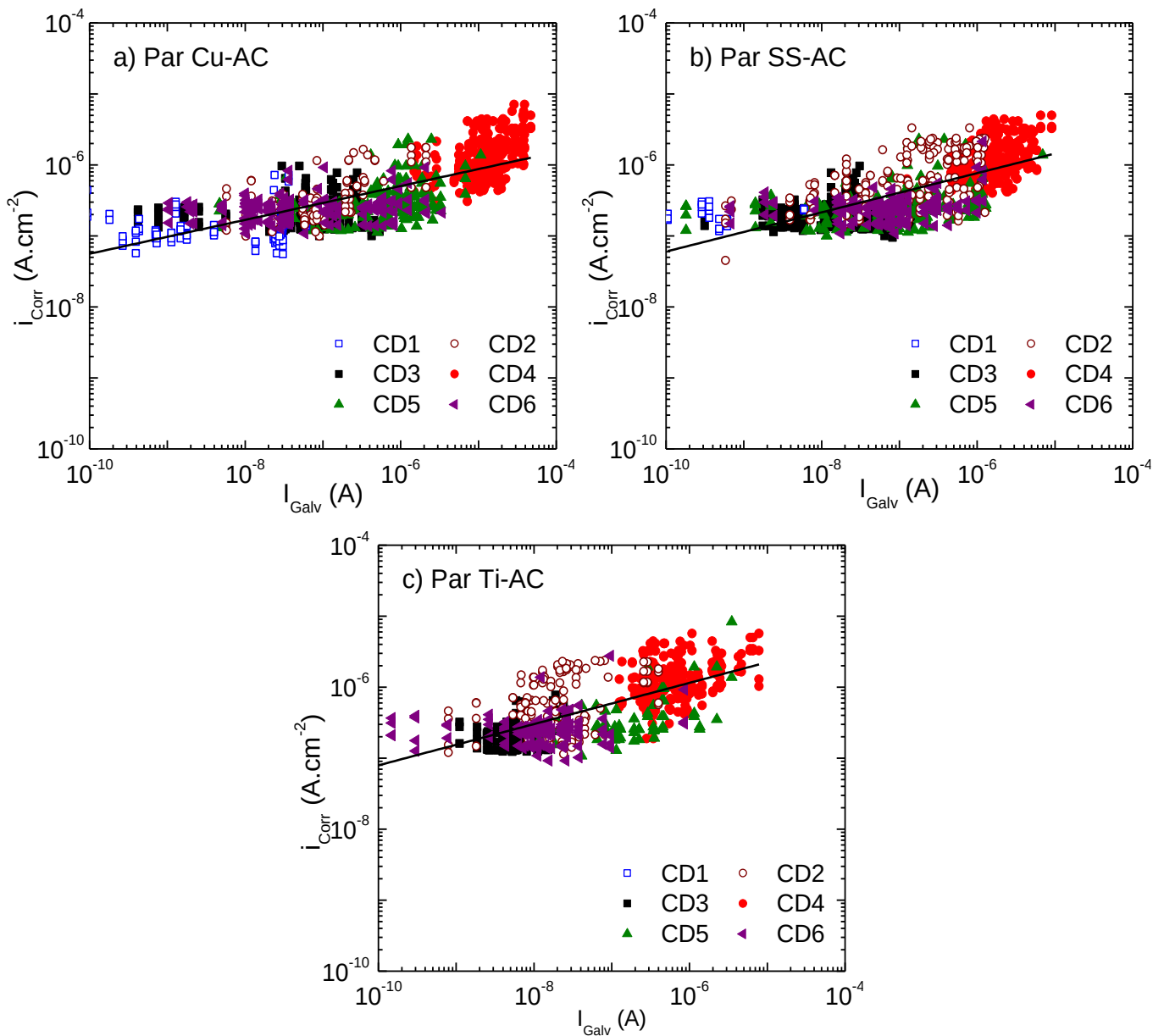


Figura 3-55. i_{Corr} del AC vs I_{Galv} en los pares galvánicos (a) Cu-AC, (b) SS-AC y (c) Ti-AC, con relación A:C de 1:7 en todas las condiciones.

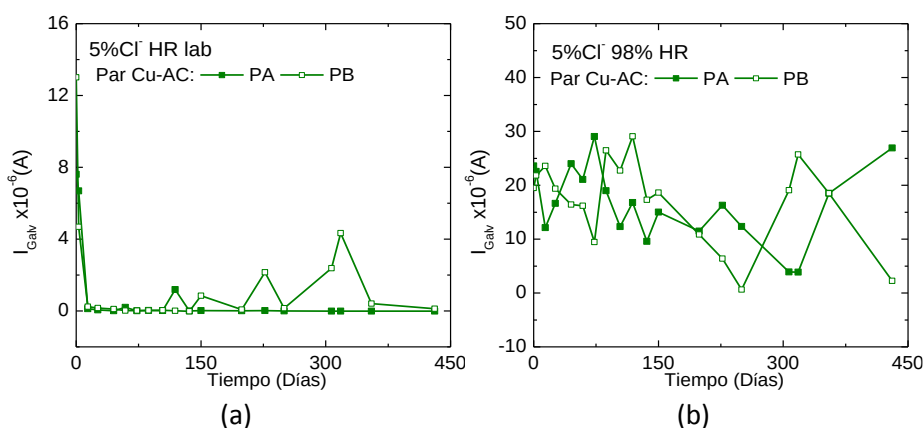
En la Tabla 3-18 se pueden ver los parámetros de ajuste de la relación entre la i_{Corr} y la I_{Galv} de los tres pares con relación A:C de 1:7. Se puede ver que, en base a los valores de R^2 , los tres pares presentaron una mejoría considerable en el ajuste ya que los valores de R^2 aumentaron significativamente en comparación con los pares con A:C de 1:1. También, es claro que, y acorde con lo analizado hasta el momento, el par galvánico Cu-AC es el más sensible, ya que es el que presenta mayor I_{Galv} y es el que tiene mejor correlación con la i_{Corr} de los tres pares.

Tabla 3-18. Parámetros de ajuste en escala logarítmica entre la i_{Corr} y la I_{Galv} de los pares galvánicos Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, con relaciones A:C de 1:7.

Par Galvánico	a	b	R ²
Cu-AC	-4,826 ± 0,045	0,246 ± 0,007	0,558
SS-AC	-4,458 ± 0,065	0,276 ± 0,009	0,458
Ti-AC	-4,196 ± 0,086	0,290 ± 0,012	0,456

En vista de la mejoría en la correlación entre i_{Corr} e I_{Galv} con el incremento de la relación A:C se decidió aumentar la relación de áreas a 1:15. Este hecho involucró fabricar probetas con dimensiones diferentes a las empleadas hasta el momento (ver Figura 2-5). También se decidió evaluar únicamente el par que mejores resultados había tenido hasta el momento y se evaluó su comportamiento en los ambientes en donde el AC estaría activo. El par galvánico seleccionado fue Cu-AC, porque en todas las condiciones y en las dos relaciones A:C evaluadas (1:1 y 1:7), es el que presentó mayor sensibilidad, así como los valores más altos de I_{Galv} .

En la Figura 3-56 se pueden ver los resultados de las medidas de I_{Galv} de los pares galvánicos con relación 1:15. En la Figura 3-56-a se muestran los resultados de la I_{Galv} del par Cu-AC en la condición 5%Cl⁻ HR lab. Se ve que los valores de I_{Galv} en su mayoría son positivos, pero tienden a cero a medida que pasa el tiempo. También se observa que los valores de I_{Galv} son parecidos a los registrados en el mismo par pero con relación 1:7, pero son inferiores a los valores del par con A:C de 1:1. En las mediciones realizadas en la condición 5%Cl⁻ 98%HR los valores son parecidos en las tres relaciones A:C. Finalmente, en las probetas sumergidas en solución se observaron los valores de I_{Galv} más altos de las tres relaciones A:C. También se vieron picos altos de I_{Galv} al inicio, pero luego los valores disminuyeron. No se evidenció el incremento de los valores de I_{Galv} después de un periodo de tiempo, por lo que se asume que no se ha alcanzado una concentración crítica Cl⁻ en la interfaz AC/mortero. Esto es consistente con los valores de i_{Corr} medidos en esta probeta sumergida en solución con Cl⁻.



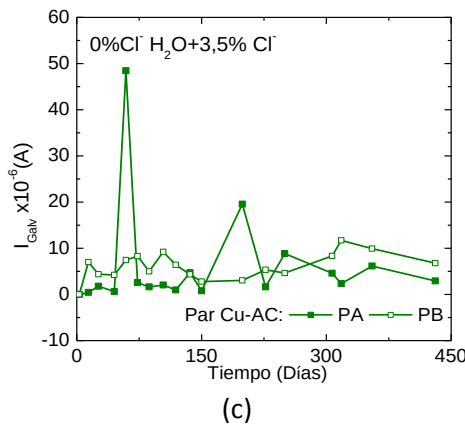
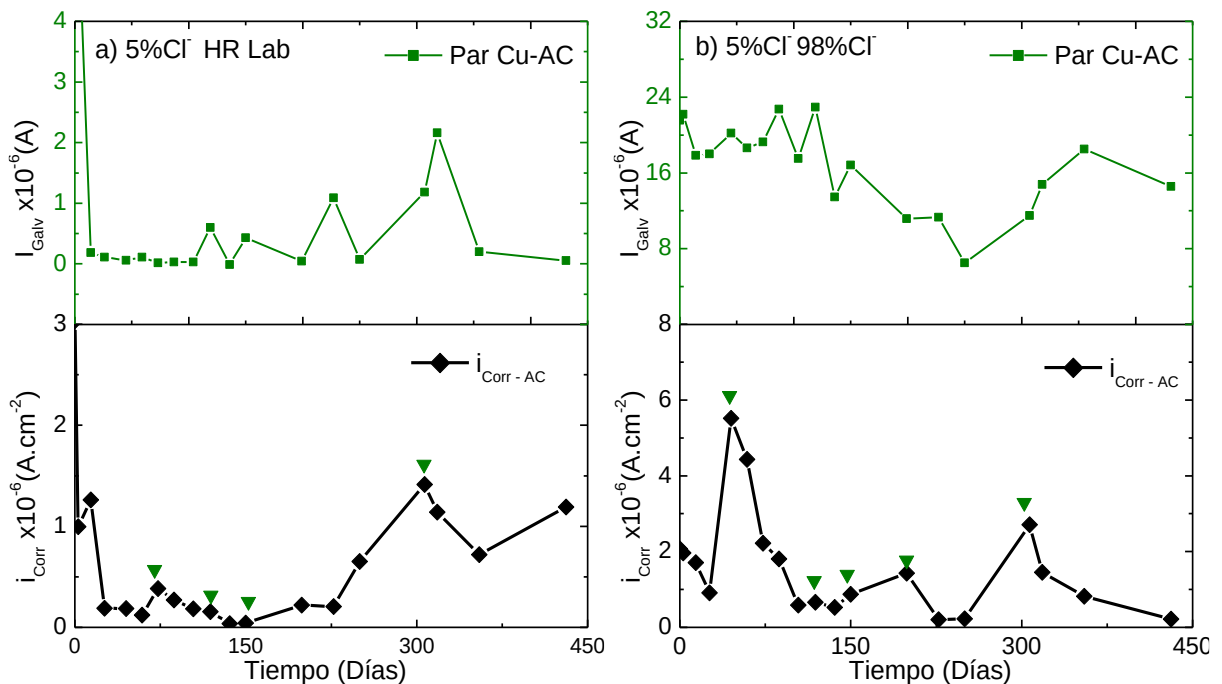


Figura 3-56. Corriente galvánica medida en los pares Cu-AC con relación A:C de 1:15, embebidos en mortero expuestos a (a) 5%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ 98%HR y (c) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

Si se comparan las mediciones de la I_{Galv} del par Cu-AC con A:C de 1:15 con la i_{Corr} del AC, tal como se hizo con las otras relaciones A:C, se obtiene lo mostrado en la Figura 3-57. Se puede ver que las curvas I_{Galv} vs t y i_{Corr} vs t en las tres condiciones, tienen tendencias parecidas, pues en la condición 5%Cl⁻ HR lab los valores en los primeros días de medición presentan oscilaciones pequeñas, pero al cabo de 200 días, las oscilaciones se incrementan en magnitud. Sin embargo, solo se observaron cuatro picos de corriente que coinciden en ambas curvas (ver Tabla 3-19). En el ambiente 5%Cl⁻ 98%HR los valores tanto de i_{Corr} como I_{Galv} tienen una tendencia decreciente con el tiempo. Solo se identificaron cinco picos de i_{Corr} con las medidas de la I_{Galv} . Finalmente, en la condición 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻ al día 59 hubo un pico en la i_{Corr} , el cual fue detectado por la I_{Galv} del par. Posterior a ese día, hubo un descenso de las I_{Galv} e i_{Corr} hasta estabilizarse las dos mediciones, presentando pequeñas oscilaciones.



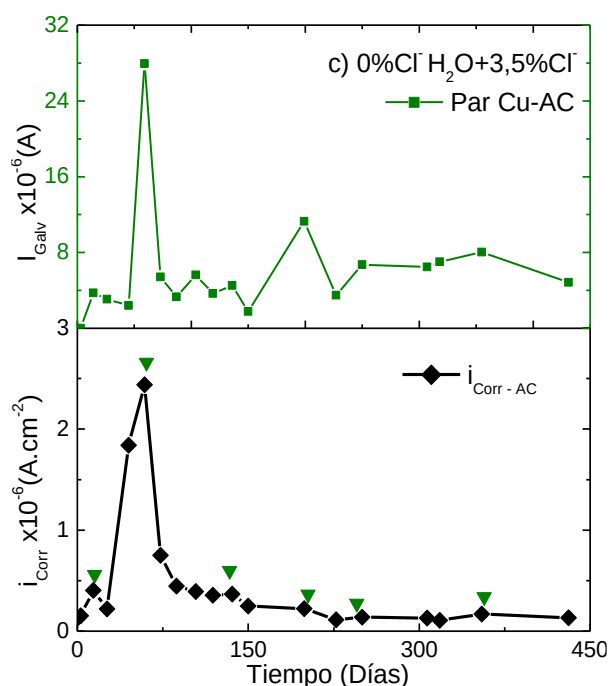


Figura 3-57. i_{Corr} (negro) del AC e I_{Galv} del par Cu-AC (verde) con relación A:C 1:15, expuestos a (a) 5%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ 98%HR y (c) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.

Tabla 3-19. Picos de i_{Corr} del AC coincidentes con la I_{Galv} de el pares Cu-AC con relación A:C de 1:15.

5%Cl ⁻ HR Lab			5%Cl ⁻ 98%HR			0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻		
Tiempo (Días)	$i_{\text{Corr}} \times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	$I_{\text{Galv}} \times 10^{-6}$ (A)	Tiempo (Días)	$i_{\text{Corr}} \times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	$I_{\text{Galv}} \times 10^{-6}$ (A)	Tiempo (Días)	$i_{\text{Corr}} \times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	$I_{\text{Galv}} \times 10^{-6}$ (A)
119	0,15	0,60	119	0,66	22,94	59	2,44	27,94
150	0,04	0,43	150	0,87	16,83	136	0,37	4,52
307	1,41	2,16	199	1,43	11,33	199	0,22	11,30
			307	2,71	18,51	250	0,14	6,72
						355	0,17	8,03

Se graficaron y ajustaron los valores de i_{Corr} e I_{Galv} de los pares con relación A:C de 1:15 mediante la ecuación 47, como se puede ver en la Figura 3-58. Este gráfico incluye todos los valores medidos durante 430 días (a excepción de los valores con corriente galvánica negativa). Se puede observar que el ajuste no es bueno ya que, al igual que en las medidas en los pares galvánicos con relación 1:1, la dispersión es considerable (ver Tabla 3-20). Para valores de I_{Galv} mayores a 1×10^{-7} A, hay casi dos órdenes de magnitud posibles de los valores de i_{Corr} , mientras que para un dado valor de i_{Corr} el rango de los posibles valores de I_{Galv} es mucho mayor. Por lo tanto, en base a este periodo de monitoreo, el par con relación 1:15 no es indicado para fabricar un sensor de corrosión.

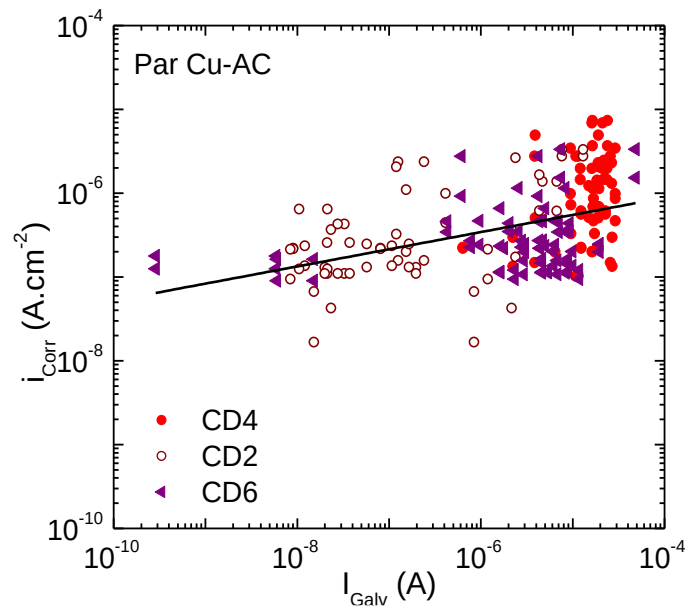


Figura 3-58. Valores de i_{Corr} del AC vs los valores I_{Galv} del par Cu-AC con relación A:C de 1:15, en las tres condiciones evaluadas.

Tabla 3-20. Parámetros de ajuste entre la i_{Corr} y la I_{Galv} del par galvánico Cu-AC con relaciones A:C de 1:15.

Par Galvánico	a	b	R ²
Cu-AC	$-5,234 \pm 0,149$	$0,205 \pm 0,026$	0,241

La ecuación (47), se puede reescribir de la siguiente manera:

$$i_{\text{Corr}} = 10^a I_{\text{Galv}}^b \quad (48)$$

Para determinar el porcentaje de error a partir de la propagación de errores se usa la siguiente expresión:

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial f}{\partial y} \right| \Delta y \quad (49)$$

la que, aplicada la ecuación (47) queda:

$$\Delta i_{\text{Corr}} = \left| \frac{\partial i_{\text{Corr}}}{\partial a} \right| \Delta a + \left| \frac{\partial i_{\text{Corr}}}{\partial b} \right| \Delta b \quad (50)$$

las derivadas parciales de i_{Corr} según la ecuación (48), respecto de “a” y “b” son:

$$\frac{\partial i_{\text{Corr}}}{\partial a} = 10^a I_{\text{Galv}}^b \ln(10) \text{ y } \frac{\partial i_{\text{Corr}}}{\partial b} = 10^a I_{\text{Galv}}^b \ln(I_{\text{Galv}}) \quad (51)$$

reemplazando las expresiones (51) en la ecuación (50) se obtiene:

$$\Delta i_{Corr} = \left| 10^a I_{Galv}^b \ln(10) \right| \Delta a + \left| 10^a I_{Galv}^b \ln(I_{Galv}) \right| \Delta b \quad (52)$$

donde Δi_{Corr} es el error de i_{Corr} . Además, el porcentaje de error relativo (%E_{Relativo}) se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$\%E_{Relativo} = \frac{\Delta i_{Corr}}{i_{Corr}} \times 100 \quad (53)$$

donde Δi_{Corr} es obtenido a partir de la ecuación (52). Los resultados del %E_{Relativo} teniendo en cuenta las incertidumbres en las constantes a y b, para un I_{Galv} de 1×10^{-7} A se muestran en la Tabla 3-21.

Tabla 3-21. Valores de i_{Corr} predichos usando el ajuste lineal con la ecuación 47 para un valor de I_{Galv} de 10^{-7} A considerando los tres pares galvánicos y las tres relaciones de área A:C.

Par Galvánico	RELACIÓN A:C 1:1		RELACIÓN A:C 1:7		RELACIÓN A:C 1:15	
	Valor Predicho $\times 10^{-7}$ (A.cm ⁻²)	Error (%)	Valor predicho $\times 10^{-7}$ (A.cm ⁻²)	Error (%)	Valor predicho $\times 10^{-7}$ (A.cm ⁻²)	Error (%)
Cu-AC	1,96 $\pm$ 0,65	33	2,84 $\pm$ 0,59	21	2,14 $\pm$ 1,62	75
SS-AC	2,67 $\pm$ 1,21	45	4,06 $\pm$ 1,22	30		
Ti-AC	2,90 $\pm$ 1,58	55	5,89 $\pm$ 2,29	39		

De los resultados obtenidos, se puede ver que el par galvánico Cu-AC con relación A:C de área 1:7 es el par que ha presentado menor porcentaje de error en los valores predichos de i_{Corr} , siendo el más prometedor para el desarrollo de un sensor basado en el principio de par galvánico para su implementación en una estructura de hormigón armado. El aumento del área A:C de 1:1 a 1:7 mejoró el rendimiento de los pares galvánicos propuestos para la fabricación de sensores. Sin embargo, el posterior incremento en A:C a 1:15 no redundó en un mejor comportamiento del sistema. Por ese motivo se fijó esta relación (1:7) como la óptima para construir un sensor basado en el principio de par galvánico.

Además, si se observan los errores para la relación A:C 1:7 de los tres pares (Tabla 3-21), se puede ver que el par Cu-AC es el que presenta menor error relativo (asumiendo una I_{Galv} igual a 10^{-7} A). Para corroborar si este era un comportamiento general, se calcularon los errores relativos para los tres pares considerando valores de I_{Galv} iguales a 10^{-6} , 10^{-5} y 10^{-4} A. Los resultados se muestran conjuntamente con los ya informados para una I_{Galv} de 10^{-7} A en la

Tabla 3-22. En ella se puede ver que es siempre el par Cu-AC el que predice con menor error los valores de i_{Corr} .

Tabla 3-22. Valores de i_{Corr} predichos y error porcentual en su cálculo, para algunos valores de corrientes galvánicas, usando la ecuación 47 en los tres pares galvánicos con relación 1:7.

I_{Galv}	Par Cu-AC		Par SS-AC		Par Ti-AC	
	Valor predicho $\times 10^{-7}$ (A.cm ⁻²)	Error (%)	Valor predicho $\times 10^{-7}$ (A.cm ⁻²)	Error (%)	Valor predicho $\times 10^{-7}$ (A.cm ⁻²)	Error (%)
1×10^{-7}	2,84 $\pm$ 0,60	21	4,06 $\pm$ 1,22	30	5,89 $\pm$ 2,29	39
1×10^{-6}	4,99 $\pm$ 0,97	20	7,67 $\pm$ 2,13	28	11,50 $\pm$ 4,16	36
1×10^{-5}	8,80 $\pm$ 1,58	18	14,49 $\pm$ 3,72	26	22,45 $\pm$ 7,51	33
1×10^{-4}	15,5 $\pm$ 2,55	16	27,36 $\pm$ 6,44	24	43,82 $\pm$ 13,47	31

Finalmente, y a pesar de que el par Cu-AC parece ser el más promisorio frente a los pares SS-AC y Ti-AC, no obstante ello, en las siguientes secciones se siguió evaluando el comportamiento de los tres pares con relación A:C de 1:7.

3.2.1.6 Corriente galvánica durante el tiempo de curado

En base a los resultados obtenidos anteriormente, se evaluó el comportamiento de los pares galvánicos durante el tiempo de curado de las probetas (28 días en 98%HR), para estudiar el tiempo necesario para la pasivación del AC y el posible cambio de polaridad del par. Se preparó un conjunto de probetas (Tipo I y II) de mortero sin Cl⁻ (0%Cl⁻ Curado) y con 5%Cl⁻ (5%Cl⁻ Curado) con los tres pares galvánicos con relación A:C de 1:7. Sobre dichas probetas se evaluaron los parámetros E_{Corr} , i_{Corr} del AC en las probetas tipo I, e I_{Galv} de los pares en las probetas tipo II.

En la Figura 3-59 se muestran los resultados de las mediciones de E_{Corr} e i_{Corr} de las barras de AC durante el tiempo de Curado. En las probetas sin Cl⁻ (Figura 3-59-a) al inicio del curado, dos de las barras de AC (PA y PB) presentaron valores de E_{Corr} menores respecto a las otras dos barras. Sin embargo, en el día ocho hay un incremento abrupto del potencial, alcanzando valores que se ubican dentro de la zona en donde la probabilidad de corrosión es intermedia. Al final del tiempo de curado, todos los potenciales son aproximadamente iguales con un valor promedio de -0,224 V_{ECS}. Por su parte, los valores de i_{Corr} presentan una disminución con el tiempo de curado, alcanzando un valor cercano a 1×10^{-7} A.cm⁻² luego de los 28 días. Este valor de i_{Corr} sugiere un estado pasivo del AC, con una baja V_{Corr} (ver Tabla 1-10 y Tabla 1-11). Por otro lado, en probetas con Cl⁻ (Figura 3-59-b) los valores de E_{Corr} son de alrededor de -0,6 V_{ECS} aproximadamente, lo que predice una alta probabilidad de corrosión. Los valores de i_{Corr}

tuvieron un comportamiento prácticamente constante con el tiempo, cuyo valor promedio fue de $1 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$. Este valor indica que el AC estuvo al estado activo durante todo el tiempo de curado.

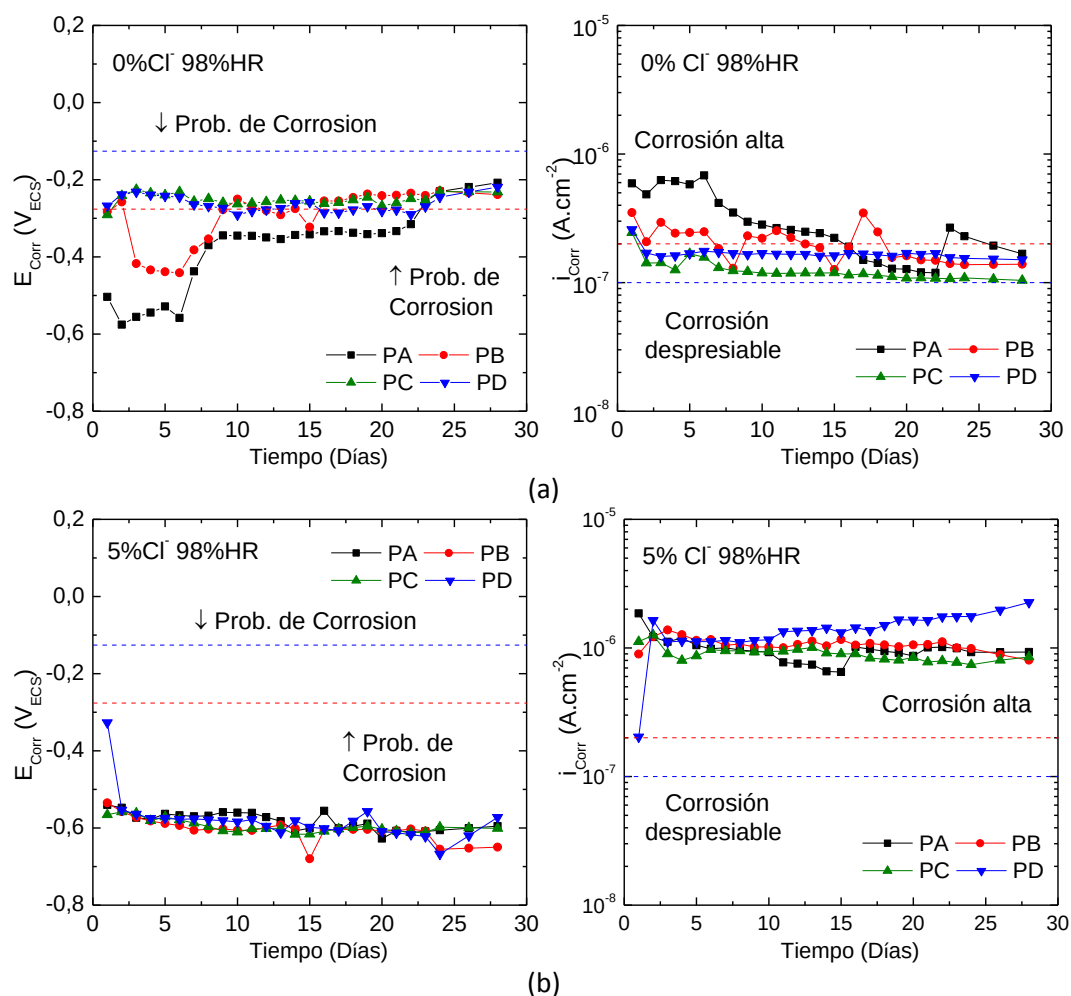
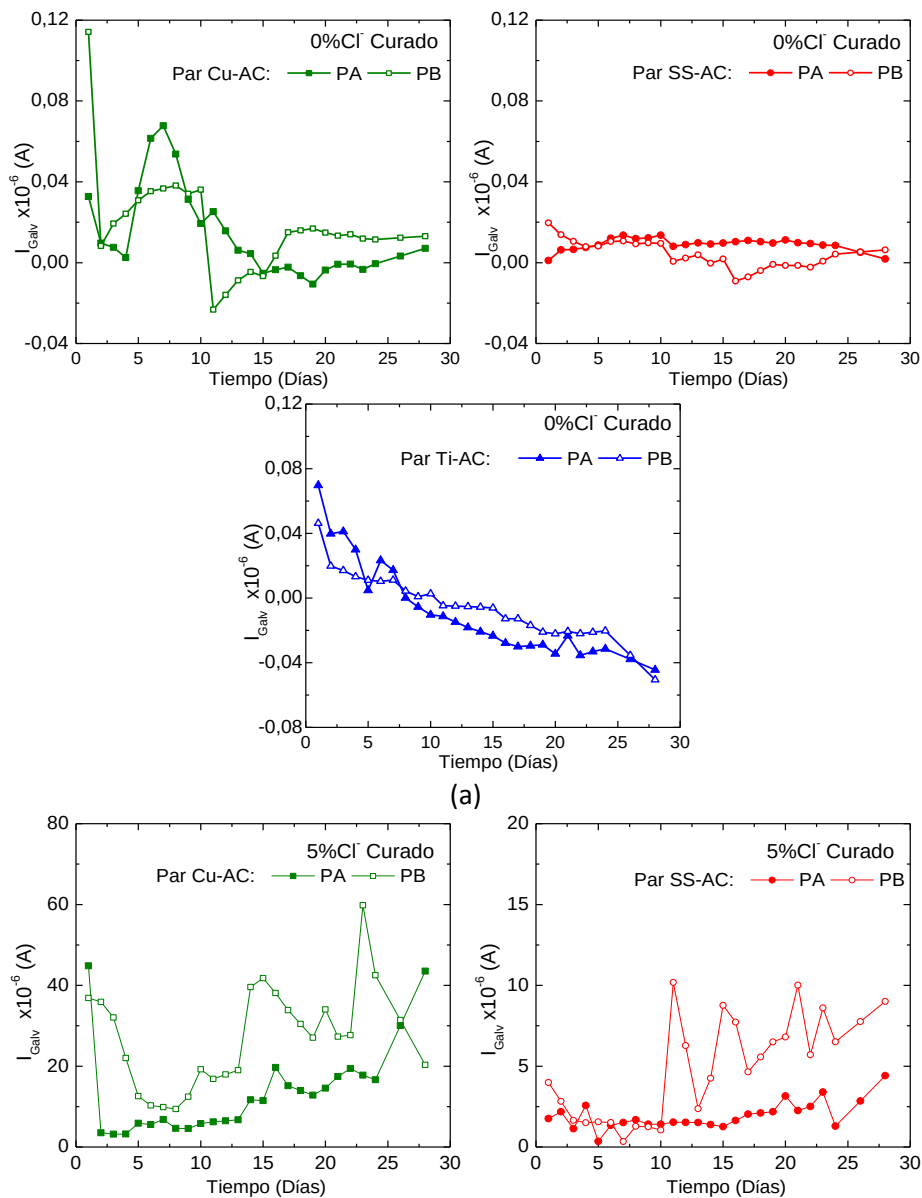


Figura 3-59. Mediciones de E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo en las barras de AC en probetas tipo I, durante el curado en probetas (a) sin Cl^- y (b) con 5% Cl^- .

En la Figura 3-60 se muestran los valores de I_{Galv} de los tres pares galvánicos medidos durante el curado. Al igual que lo mostrado en la sección anterior, el par Cu-AC es el que genera los valores más altos de I_{Galv} entre los tres pares ensayados. La Figura 3-60-a muestra las mediciones de las I_{Galv} de los pares embebidos en mortero sin Cl^- (0% Cl^- Curado). Se puede ver que los pares galvánicos Cu-AC y Ti-AC presentaron decaimiento de los valores de I_{Galv} con el tiempo, mientras que el par SS-AC permaneció prácticamente constante. Además, en los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC se empiezan a medir corrientes negativas al cabo de 10, 11 y 8 días, respectivamente. Esto indicaría que el AC comienza a pasivarse y que la película de compuestos formada sobre su superficie hace que aumente su E_{Corr} a valores por encima de los E_{Corr} de los otros metales, lo que conduce a cambiar su rol en el par, pasando de actuar como ánodo a hacerlo como cátodo. Esto es consistente con el incremento abrupto del E_{Corr}

de las barras PA y PB en el día ocho (ver Figura 3-59-a). En el par Ti-AC la I_{Galv} sigue decreciendo progresivamente con el tiempo después de los 8 días. A su vez, los pares embebidos en mortero con Cl^- (5% Cl^- Curado, Figura 3-59-b) presentaron valores de I_{Galv} positivos en todos los casos. También, durante los primeros días de curado, la tendencia de la I_{Galv} fue decreciente hasta los días 8, 10 y 9 en los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, respectivamente, pero posteriormente a esos tiempos, los valores de la corriente aumentaron gradualmente hasta el final del curado.



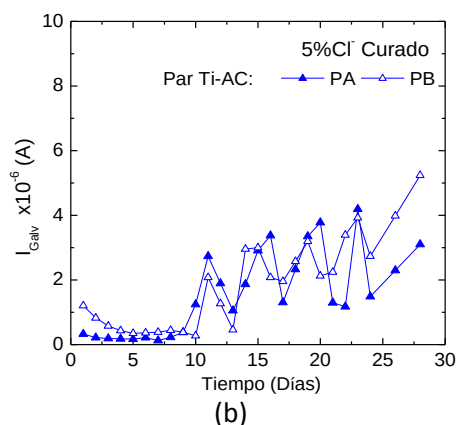


Figura 3-60. Mediciones de la I_{Galv} vs tiempo en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:7, embebidos en mortero (a) sin Cl^- y (b) con 5% Cl^- , durante el curado.

Si se comparan el valor promedio de I_{Galv} en cada par con el valor promedio de la i_{Corr} del AC, se obtiene la Figura 3-61. Las mediciones realizadas en el mortero sin Cl^- (Figura 3-61-a) muestran que durante los primeros días de curado, tanto la I_{Galv} como la i_{Corr} disminuyen progresivamente, con algunas oscilaciones y con tendencias similares. Al día 8, la i_{Corr} llega al límite de $2 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$, donde se considera que el AC pasa de estado activo a intermedio con baja velocidad de corrosión. Esto indica que a partir de este momento el AC comienza a pasivarse, lo que genera cambios importantes en los pares Cu-AC y Ti-AC especialmente. En el par Cu-AC la I_{Galv} disminuye gradualmente y luego se estabiliza, con algunas oscilaciones negativas, en valores del orden de $1 \times 10^{-9} \text{ A}$, mientras que en el par Ti-AC, la I_{Galv} continúa decreciendo hasta valores negativos. Esto confirma la idea del cambio de rol o polaridad del par debido a la pasividad del AC. Lo descrito es consistente con lo encontrado por Poursaee y Hansson [57], quienes establecieron, mediante la determinación de la i_{Corr} del AC por RPL, que la i_{Corr} decrece hasta alcanzar valores de estado pasivo a los 3 y 7 días desde que se sumergieron las probetas en solución de poros o se embebieron en mortero, respectivamente. Además, sustentan que la diferencia en los tiempos de pasivación del AC se debe a que el proceso es más lento en el mortero, porque al inicio el pH del mortero tiende a ser neutro; pero con el paso del tiempo el proceso de hidratación del mortero da lugar al aumento de su alcalinidad, alcanzando valores óptimos de pasivación luego de siete días.

En probetas de mortero con Cl^- (Figura 3-61-b) se observa que al segundo día de curado hay un pico de corriente. A partir de este momento, la densidad de corriente decrece hasta llegar a un mínimo (de $1 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$) al noveno día. Posteriormente, la corriente aumenta con el tiempo hasta finalizar el tiempo de curado. Esta tendencia también se ve en los tres pares galvánicos, en donde después de 9 días de curado la I_{Galv} empieza a incrementarse y las oscilaciones de la i_{Corr} también son seguidas por la I_{Galv} de los pares, con algunos retrasos. Esto

indica que el AC, durante los primeros 9 días, tiende a pasivarse por el aumento del pH en el proceso de hidratación del mortero; pero luego hay un aumento de i_{Corr} e I_{Galv} , por la presencia de Cl^- en la interfaz AC/mortero. Shuang y Heng-jing [20], registraron un comportamiento parecido en el par AC-Ti recubierto de óxidos metálicos embebido en morteros con diferentes concentraciones de Cl^- . Observaron un aumento de la I_{Galv} luego del quinto día de curado, lo que indica que al cabo de ese tiempo la capa pasiva del ánodo de AC es destruida por la acción de los cloruros.

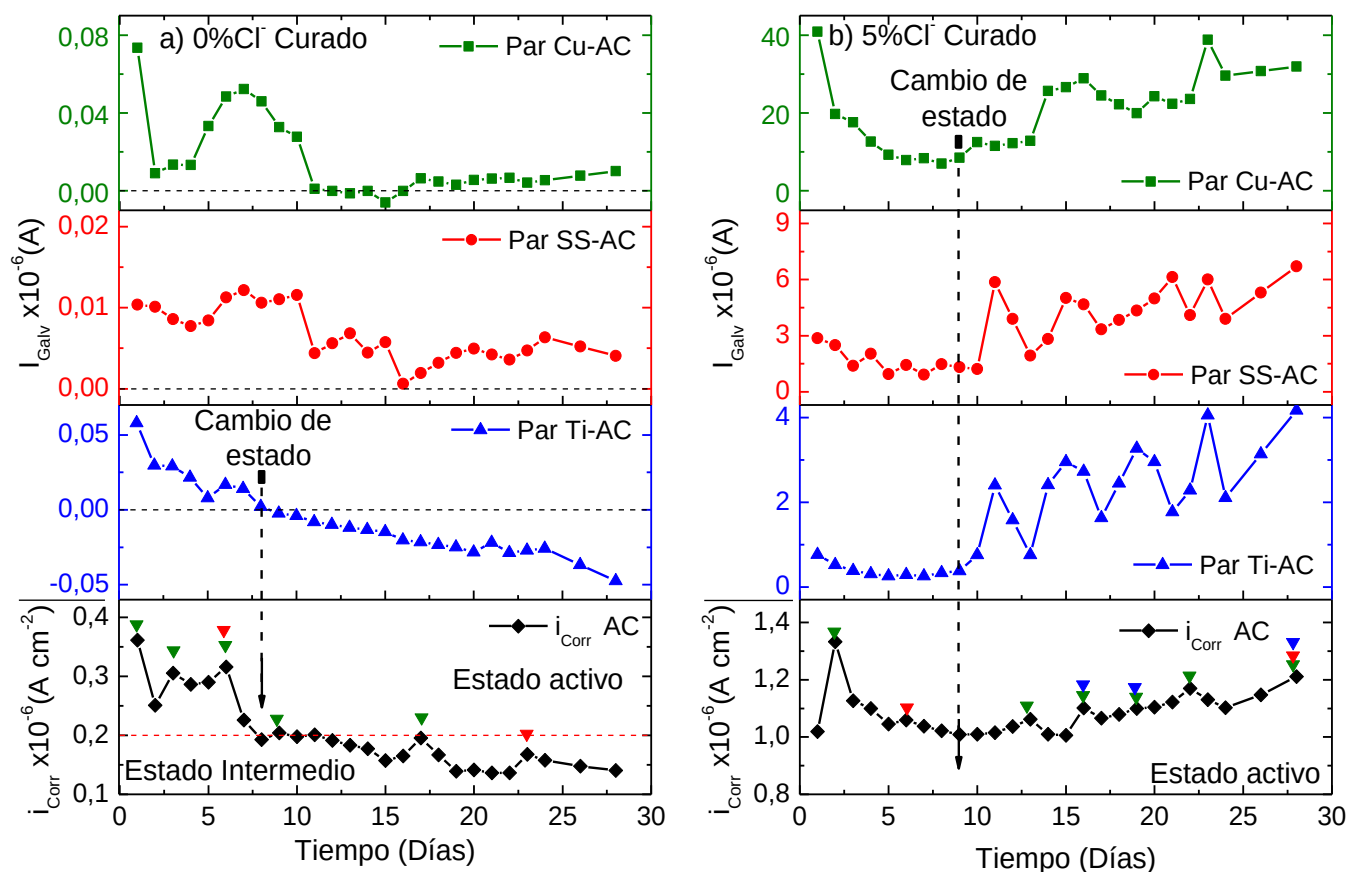


Figura 3-61. Valores de i_{Corr} (negro) del AC e I_{Galv} en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:7, embebido en mortero (a) sin Cl^- y (b) con 5% Cl^- , durante el curado.

El uso de los pares Cu-AC y Ti-AC sirvió como método para determinar el tiempo de pasivación del AC durante el curado, pues se estableció que al cabo de ocho días, la i_{Corr} descendió a valores de $2 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, cuyo resultado generó un descenso de la I_{Galv} de los dos pares galvánicos. Posterior al tiempo de pasivación, las medidas de I_{Galv} se estabilizaron en el par Cu-AC con algunos valores negativos, mientras que en el par Ti-AC se empezaron a generar corrientes negativas. Esto confirma la idea de que el AC al pasivarse genera un cambio de rol en los pares, ya que antes de los ocho días, cuando se supone que el AC no se ha pasivado, no se generaron corrientes negativas.

3.2.1.7 Corriente galvánica durante periodos alternados de alta y baja humedad

Se complementó el estudio del comportamiento de los pares galvánicos, evaluando el efecto de los cambios de la HR del ambiente en las medidas de I_{Galv} de los tres pares galvánicos. Este análisis está fundamentado en el hecho de que ninguna estructura está expuesta a un ambiente con HR controlada ni mucho menos constante. Por el contrario, al estar expuesta a las inclemencias del ambiente, los cambios de HR son inevitables. Para su evaluación, se fabricaron dos conjuntos de probetas (tipo I y II), uno sin Cl^- (M+0% Cl^-) y otro con 5% de Cl^- (M+5% Cl^-) en el mortero. Las probetas tipo II contenían los tres pares galvánicos Cu-AC, SS-AC y Ti-AC con relación A:C de 1:7. Al igual que en los casos anteriores, se evaluaron los parámetros E_{Corr} , i_{Corr} del AC, e I_{Galv} de los tres pares. Se estudió el efecto que tiene el pasar de un ambiente de alta humedad (~98%HR) a un ambiente de baja humedad (~65%HR o HR de laboratorio) y viceversa, sobre los tres parámetros electroquímicos mencionados. El conjunto de probetas se expuso a cuatro ciclos de HR. El primer ciclo fue de alta HR ($\uparrow$ HR), en el cual las probetas se dispusieron en una cámara de HR controlada del ~98% durante 140 días. El segundo ciclo fue de baja HR ($\downarrow$ HR), donde las probetas se sacaron de la cámara y se expusieron a HR de laboratorio durante 220 días. El tercer ciclo fue nuevamente de alta HR y tuvo una duración de 124 días, finalmente, el cuarto ciclo fue de baja HR y las probetas se mantuvieron en este ambiente hasta finalizar el periodo de monitoreo.

En la Figura 3-62 se pueden ver los resultados de las mediciones de E_{Corr} e i_{Corr} en probetas de mortero sin (M+0% Cl^-) y con Cl^- (M+5% Cl^-) en los cuatro ciclos de HR. En las mediciones realizadas en las probetas sin Cl^- (Figura 3-62-a) se puede observar que los valores de E_{Corr} fueron mayores a -0,270 V_{ECS} todo el tiempo, lo que indica que el AC presenta probabilidad intermedia/baja de corrosión. En los ciclos de alta HR, el E_{Corr} indica probabilidad intermedia de corrosión, pero cuando se exponen las probetas de mortero a ambientes más secos (ciclo 2 y 4) el potencial aumenta ubicándose en la zona donde la probabilidad de corrosión es baja [70]. Cualitativamente hay una relación inversamente proporcional entre el porcentaje de HR del ambiente y el E_{Corr} , pues cuando el porcentaje de HR del ambiente es alto se obtienen los menores valores de E_{Corr} , mientras que en ambientes más secos los valores de E_{Corr} aumentan. Estos cambios están asociados a la variación de la resistividad del mortero, ya que en ambientes más secos, el agua de los poros se evapora lo que retrasa el proceso de corrosión por ausencia del electrolito; mientras que en los ambientes de mayor porcentaje de HR, hay absorción del agua del medio, lo que aumenta el nivel de humedad de los poros y disminuye

la resistividad, facilitando el flujo de iones y las reacciones electroquímicas. Este comportamiento también fue observado por Alonso *et al.* [141] quienes expusieron probetas de mortero a diferentes ciclos de humedad, variando entre un medio de alto porcentaje de humedad, a un ambiente más seco y finalmente inmersión parcial en solución. A pesar de estos cambios, los valores del E_{Corr} del AC medido a lo largo del periodo de monitoreo en los cuatro ciclos, sugiere que el AC estuvo pasivo todo el tiempo, lo cual es corroborado con las mediciones de la i_{Corr} , ya que el AC tuvo valores menores a $5 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ en los cuatro ciclos. Los valores de i_{Corr} reflejan poca variación con los cambios de humedad, pues en el primer ciclo la i_{Corr} tuvo valores de $2 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ aprox., mientras que en el segundo ciclo los valores bajan un poco, hasta alrededor de $1,7 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. Al pasar al tercer ciclo, la i_{Corr} incrementa levemente hasta un valor en promedio de $1,9 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$ aprox., y finalmente al cuarto ciclo los valores decaen hasta $1,4 \times 10^{-8} \text{ A.cm}^{-2}$. En todo momento, el AC estuvo en estado pasivo con una velocidad de corrosión despreciable.

En las probetas de mortero con Cl^- (Figura 3-62-b) los valores de E_{Corr} e i_{Corr} del AC presentaron cambios importantes con la variación de la HR. Los valores de E_{Corr} en los ciclos de alta humedad estuvieron en un rango entre -0,5 y -0,7 V_{ECS} , lo que indica que el AC tiene alta probabilidad de corroerse; mientras que al pasar a ambientes de baja HR, el E_{Corr} aumenta hasta rangos de potenciales en donde la probabilidad de corrosión es intermedia/baja. Esto tiene explicación por el hecho de que la saturación de los poros del mortero disminuye e incrementa la resistividad del mortero, lo cual frena las reacciones electroquímica involucradas [137]. Al volver a exponer las probetas a ambientes con alta HR, el descenso del E_{Corr} es abrupto, pues en este punto hay oxígeno disponible y la saturación de los poros se incrementa, lo que favorece la reactivación del proceso de corrosión. A su vez, la i_{Corr} tuvo valores del orden de $1 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ en los ciclos de alta HR, indicando que el AC en estas condiciones está activo, con una velocidad de corrosión moderada/alta; pero al pasar a ciclos de baja HR, los valores decaen por debajo de $1 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$ lo que indica que el AC se pasiva en estas condiciones. Al pasar del segundo al tercer ciclo, el AC presentó un incremento considerable, en más de dos órdenes de magnitud, en los valores de i_{Corr} . Este salto de corriente es debido a que durante la exposición de las probetas de mortero al ambiente de baja HR (segundo ciclo), no solo se genera una limitación del proceso de corrosión por la disminución del nivel de saturación de los poros por evaporación del agua, sino que hay un incremento de la concentración de oxígeno (por la difusión a través de los espacios vacíos generados) y de Cl^- en el agua que no se evaporó, lo cual produce un ambiente altamente

corrosivo. Una vez que la hidratación de los poros aumenta por la absorción de agua del ambiente con alta humedad (tercer ciclo), la velocidad de corrosión aumenta abruptamente.

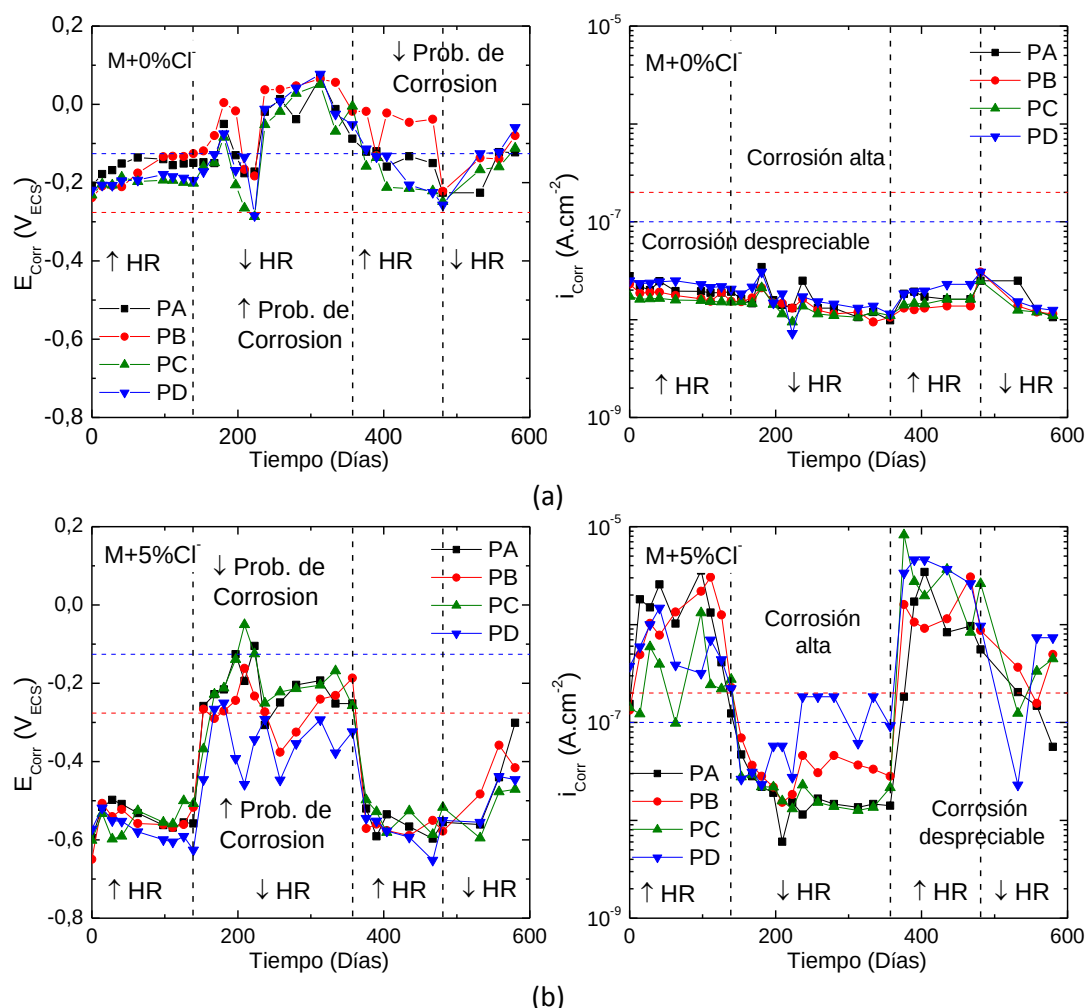
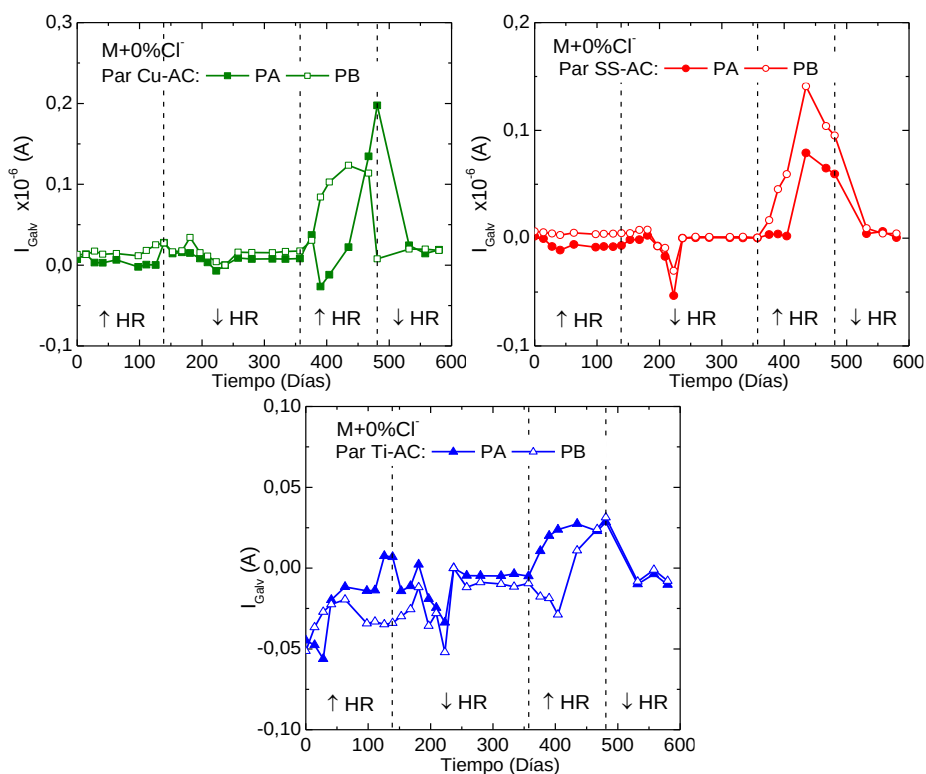


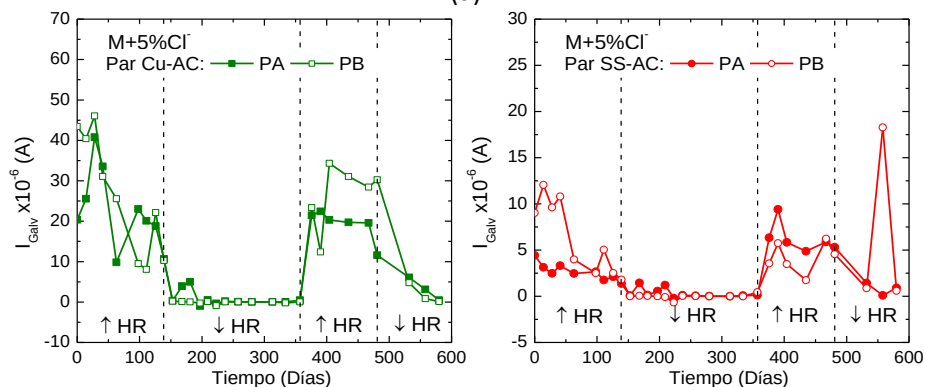
Figura 3-62. E_{Corr} e i_{Corr} vs tiempo de las barras de AC en probetas tipo I embebidas mortero (a) sin Cl^- y (b) con 5% Cl^- .

En la Figura 3-63 se grafican los valores de I_{Galv} de los tres pares galvánicos en función del tiempo, para los cuatro ciclos de HR. Se puede observar que los pares embebidos en mortero sin Cl^- (Figura 3-63-a) generaron valores de I_{Galv} menores o muy cercanos a cero durante los primeros dos ciclos; pero durante el tercer ciclo, la I_{Galv} aumentó, debido probablemente a que al secarse el mortero en el segundo ciclo, la difusión de oxígeno al interior del mortero fue favorecida, y cuando aumentó la HR en los poros, por la exposición a un ambiente de alta humedad en el tercer ciclo, las reacciones catódicas se aceleraron, incrementando el flujo de corriente en el par. Por otro lado, los valores de I_{Galv} de los pares galvánicos embebidos en mortero con Cl^- (Figura 3-63-b) mostraron comportamientos parecidos a las curvas de i_{Corr} vs tiempo. Al inicio del primer ciclo, los valores de I_{Galv} fueron altos en los tres pares galvánicos y decrecieron con el tiempo, posiblemente por el agotamiento del oxígeno disponible. Con el cambio al segundo ciclo de humedad, los valores de I_{Galv} tuvieron un comportamiento casi

constante durante los 220 días del ciclo. El incremento de la HR en el tercer ciclo, generó un aumento de los valores de I_{Galv} , pero con valores inferiores a los registrados en el primer ciclo. Finalmente, en el último ciclo, los valores decaen nuevamente. Además, todos los valores de I_{Galv} en probetas de mortero con Cl^- fueron mayores a los obtenidos en probetas sin Cl^- , pues la presencia de dicho ion aumenta la agresividad del medio y por lo tanto favorece la corrosión galvánica.



(a)



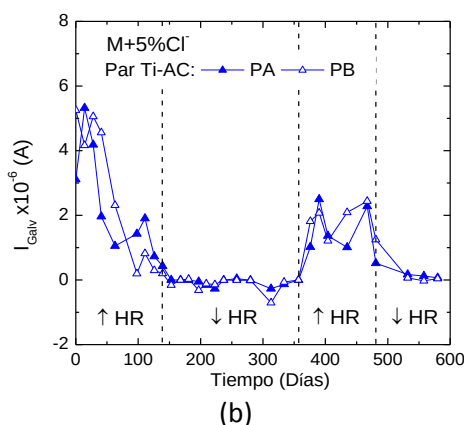


Figura 3-63. I_{Galv} medida en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C de 1:7, embebidos en mortero (a) sin Cl^- y (b) con 5% Cl^- , expuestos a cambios de cambios de HR.

Si se comparan los valores de I_{Galv} de los tres pares galvánicos con los valores de i_{Corr} del AC, se obtiene la Figura 3-64. Se puede ver que los comportamientos de los pares galvánicos tienen tendencias muy parecidas a las medidas de i_{Corr} . Los datos obtenidos en las probetas de mortero sin Cl^- muestran que el par Cu-AC es el que mejor sigue la tendencia de la i_{Corr} , ya que fue el par que registra más cantidad de picos de i_{Corr} de los tres pares, a pesar de que los valores de i_{Corr} fueron muy bajos. En las medidas realizadas en el mortero con Cl^- , el comportamiento de la I_{Galv} del par Cu-AC se asemeja mucho a la curva de la i_{Corr} vs tiempo del AC; además los picos más representativos de la i_{Corr} fueron detectados por este par. Los otros dos pares también tuvieron tendencias parecidas pero no todos los picos de i_{Corr} fueron detectados por los pares SS-AC y Ti-AC.

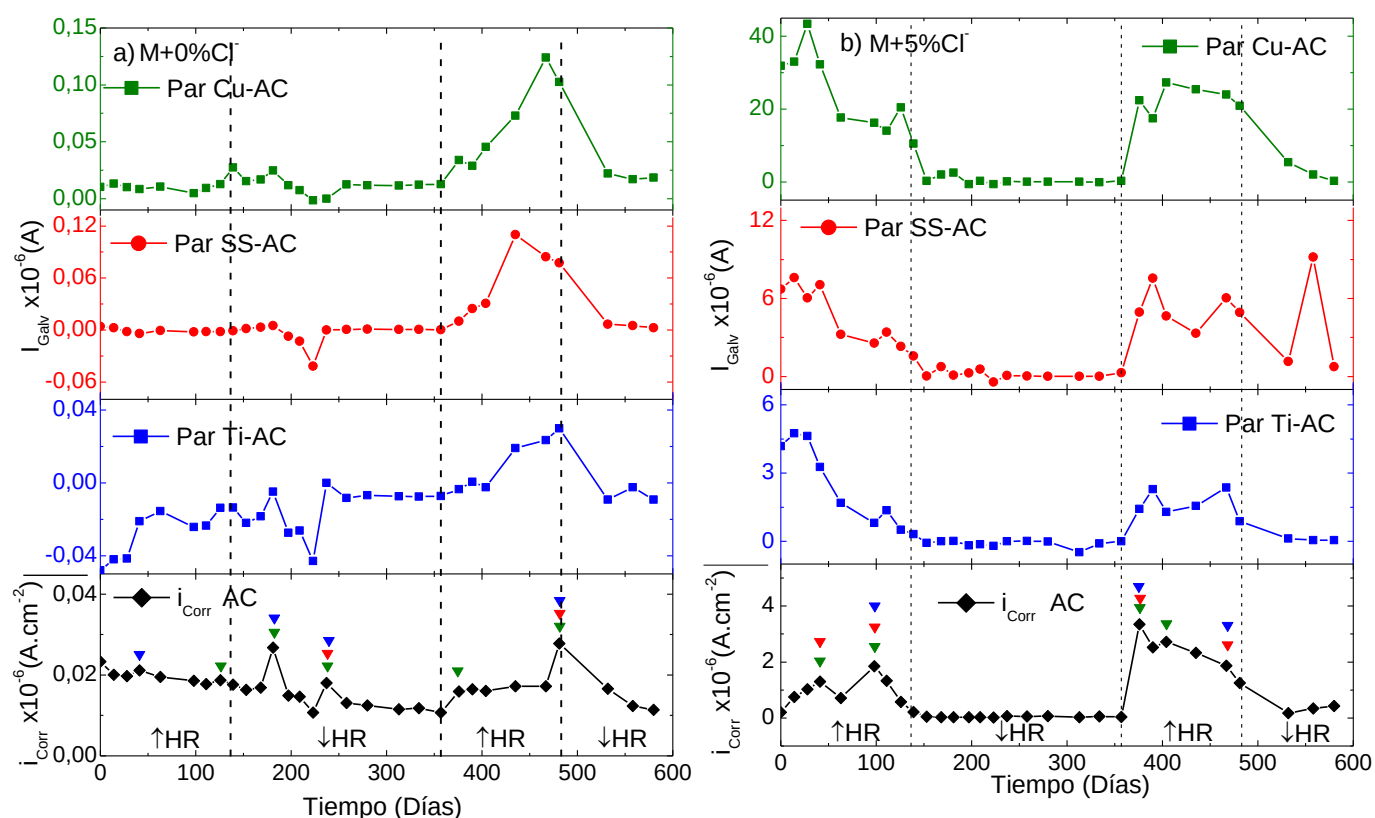


Figura 3-64. Valores de i_{Corr} (negro) del AC e I_{Galv} en los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:7, embebido en mortero (a) sin Cl^- y (b) con 5% Cl^- , expuesto a cambios de HR.

En resumen, los pares galvánicos, y en especial el par Cu-AC, permiten detectar los cambios de estado y picos de i_{Corr} del AC generados por los cambios bruscos de HR, pues como se vio en las figuras anteriores, las medidas de i_{Corr} e I_{Galv} tienden a estabilizarse en los ciclos de baja HR, y ambos parámetros registran un aumento considerable cuando son expuestos al tercer ciclo (pasar a un ambiente de alta HR luego de estar en un ambiente más seco), en donde se ve incrementada la difusión del oxígeno, con alto porcentaje de saturación de los poros y en presencia del ion Cl^- , que favorecen las reacciones catódicas lo que genera mayor I_{Galv} .

3.2.1.8 Durabilidad de los electrodos

La durabilidad de un sensor basado en el principio de par galvánico va a depender principalmente de la velocidad de corrosión de cada uno de los metales cuando no están conectados eléctricamente, pues la mayor parte del tiempo los electrodos metálicos estarán desconectados, ya que se hará conexión del par únicamente cuando se vaya a realizar una medición de I_{Galv} . En la Tabla 3-23, se muestran los valores de la V_{Corr} en $\mu\text{m} \cdot \text{año}^{-1}$; de cada uno de los materiales ensayados, calculadas a partir de los valores de i_{Corr} obtenidos de las CPP en cada metal en cada condición (ver la Tabla 3-3 para el caso del AC, la Tabla 3-6, para el Cu, la Tabla 3-8 para el SS y la Tabla 3-10, para el Ti) y empleando la ley de Faraday (ecuación 28). En la tabla se observa que, si bien el cobre es el metal con mayor velocidad de disolución en

todas las condiciones (del orden de $10 \mu\text{m}.\text{año}^{-1}$ aproximadamente), la velocidad de corrosión es relativamente baja, lo que hace que el sensor fabricado con el par Cu-AC tenga gran durabilidad, descartando la posibilidad de que la vida útil del sensor esté afectada por disolución de dicho electrodo. Si se toma como base una vida útil del sensor de 50 años, el electrodo de cobre presentaría una pérdida de material de alrededor de 0,13 cm, aproximadamente, al cabo de 50 años en la peor situación ($5\%\text{Cl}^-$ en HR de lab). Esta pérdida de material, no representa un riesgo en la integridad del sensor, ya que cada electrodo tiene un diámetro de 0,6 cm (ver Figura 3-65), diámetro que, por supuesto, puede incrementarse en caso de ser necesario. Para el caso de los pares formados con SS y Ti su duración será muchísimo mayor, ya que ambos materiales presentaron una velocidad de corrosión mucho menor que las que presentó el Cu en todos los ambientes.

Tabla 3-23. Velocidad de corrosión (V_{corr}) de los metales: AC, Cu, SS y Ti en todas las condiciones evaluadas.

Condiciones	AC	Cu	SS	Ti
	$(\mu\text{m}.\text{año}^{-1})$			
$0\%\text{Cl}^-$ HR lab	0,84	6,70	0,05	0,01
$5\%\text{Cl}^-$ HR lab	1,18	25,84	0,08	0,04
$0\%\text{Cl}^-$ 98%HR	0,21	5,53	0,02	0,02
$5\%\text{Cl}^-$ 98%HR	1,99	15,18	0,12	0,02
$0\%\text{Cl}^-$ H_2O	0,98	7,51	0,09	0,02
$0\%\text{Cl}^-$ $\text{H}_2\text{O}+3,5\%\text{Cl}^-$	1,63	17,62	0,07	0,01

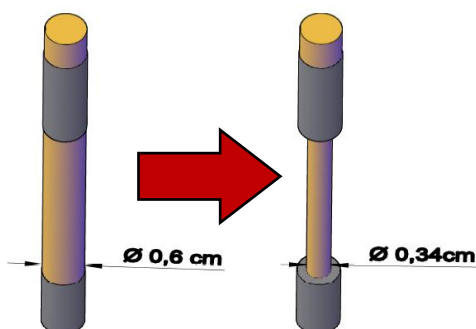


Figura 3-65. Reducción del diámetro de la barra de Cu embebida en mortero expuesta al medio más agresivo luego de 50 años, y determinada a partir de las CPP.

Adicionalmente, la corrosión galvánica generada en cualquiera de los pares (AC con Cu, SS o Ti) al ser conectado eléctricamente durante el periodo de monitoreo es muy baja [138]. Qian *et al.* [62] determinaron que la velocidad de disolución del AC se incrementa en alrededor del 1% debido al efecto de la corrosión galvánica cuando el AC entra en contacto con un SS, cuando ambos metales están embebidos en mortero. También Bertolini [137] determinó que

la influencia de formar par galvánico entre el AC y un SS sobre la velocidad de corrosión del AC, es baja; pero puede llegar a ser considerable si la relación A:C es muy grande.

Por ejemplo, en el par Cu-AC (en las tres relaciones de A:C) expuesto al ambiente más agresivo, donde el AC se comporta como ánodo y el Cu como cátodo, el mayor valor de I_{Galv} promedio obtenido fue de $4,22 \times 10^{-5}$ A o $4,48 \times 10^{-5}$ A.cm⁻² (teniendo en cuenta el área del electrodo de AC empleado, que fue de 0,942 cm², para el caso del par Cu-AC con A:C de 1:7) en el ambiente 5%Cl⁻ 98%HR. Esto equivale a una velocidad de disolución del ánodo de $1,65 \times 10^{-5}$ μm.s⁻¹ durante los 120 s de medición de la I_{Galv} , siendo este valor despreciable. Finalmente, en los medios menos agresivos, los valores de I_{Galv} fueron muy pequeños, e incluso menores a cero, lo que indica que en esos ambientes la velocidad de disolución de los electrodos durante el periodo de monitoreo es inferior a la estimada para el Cu-AC en el ambiente más agresivo. En los pares galvánicos SS-AC y Ti-AC se registraron I_{Galv} menores que las generadas en el par Cu-AC, por lo cual, en estos pares la influencia de la corrosión galvánica durante los periodos de medición es despreciable.

3.3 FABRICACIÓN DE UN SENSOR BASADO EN EL PRINCIPIO DE PAR GALVÁNICO Y COMPARACIÓN DE RESULTADOS CON OTRAS TÉCNICAS DE MEDICIÓN

Por lo visto hasta acá, se concluye que el par más conveniente para el armado de un sensor de corrosión de armaduras en el hormigón, resulta ser el Cu-AC con una relación A:C 1:7 pues es el que, en la mayoría de las situaciones, reproduce en forma fidedigna el i_{Corr} del AC. El siguiente paso fue evaluar la factibilidad de armar un sensor con dicho par galvánico, ver la posibilidad de embeberlo en una estructura real de hormigón armado, y comparar los resultados obtenidos con dicho sensor con los provenientes de otras técnicas empleadas habitualmente.

Para ello se armaron 2 probetas de hormigón armado (denominadas Tipo III), como las que se muestran en la Figura 2-13, que contienen en su interior 4 armaduras de AC de 10 mm de diámetro. Se utilizaron tres métodos para evaluar la velocidad de corrosión de dichas barras: un sensor de par galvánico, un sensor “convencional” y un equipo comercial. El sensor de par galvánico se construyó de acuerdo a lo descrito en la sección 2.1.7, y el resultado final se muestra en la Figura 2-15. El sensor “convencional” se armó de acuerdo con [83] y se lo codifica

como sensor D-F cuando se muestran los resultados. Cada uno de estos sensores se instaló sobre las dos armaduras centrales de las probetas (Figura 2-13). El equipo comercial utilizado fue el Gecor 6 [66,91,92]. Las probetas, que contienen en su interior una concentración de Cl⁻ de 5 %/cemento, fueron humedecidas superficialmente mediante el uso de paños cada 3 días, aproximadamente, para mantener la humedad lo suficientemente alta como para que el proceso de corrosión sea favorecido, así como también para que se facilite la difusión de oxígeno.

En la Figura 3-66 se muestran los resultados de las medidas de resistividad obtenidas con el sensor D-F y con el equipo Gecor 6. Se puede ver que no hay cambios considerables en la resistividad del hormigón a lo largo del tiempo. Los valores de ρ determinados con el Gecor 6 son menores a los valores determinados por el sensor D-F, puesto que al humedecer la superficie con paños levemente mojados, la superficie está más húmeda, en comparación con las zonas cercanas a los sensores y barras de AC, que es donde están instalados los sensores D-F. Si bien la diferencia entre las medidas de resistividad por medio de los dos dispositivos es pequeña, se observa que todos los valores se encuentran en rangos de ρ donde el riesgo de corrosión es alto, de acuerdo a la bibliografía y como se muestra en la Tabla 1-12 (página 40).

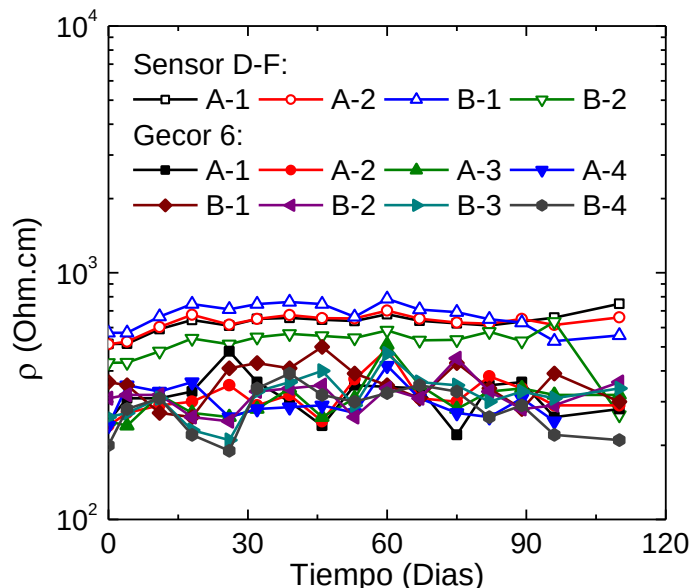


Figura 3-66. Resistividad (ρ) vs tiempo de las probetas tipo III, medidas con el sensor D-F y el Gecor 6.

Posteriormente se procedió a determinar la i_{Corr} del AC mediante los 3 sistemas mencionados. Los resultados se muestran en la Figura 3-67. Las densidades de corriente medidas con el sensor D-F fueron siempre mayores a $2 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$, lo que indica que el AC se encuentra en estado activo, tal como lo indica la Tabla 1-11. Los valores de i_{Corr} aumentan progresivamente con el tiempo durante todo el periodo de monitoreo. Por otro lado, el

dispositivo Gecor también mide velocidades de corrosión mayores a $2 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$. Las mediciones presentan mayor oscilación que las medidas obtenidas a partir del sensor D-F, debido posiblemente a la heterogeneidad del mortero entre el AC y la superficie en donde se mide la i_{Corr} mediante confinamiento de corriente. A su vez, los valores de i_{Corr} determinadas por la medidas de la I_{Galv} del par Cu-AC y convertida a i_{Corr} con la ecuación 47 y cuyos parámetros a y b son los presentados en la Tabla 3-18, muestran que, inicialmente, los valores de i_{Corr} fueron altos, pero presentaron un descenso al cabo de cuatro días; posteriormente, las medidas de i_{Corr} parecen estabilizarse en valores de alrededor de $1,5 \times 10^{-7} \text{ A.cm}^{-2}$, y sufriendo un incremento a partir de 75 días de medición. El valor de densidad de corriente de corrosión mencionado, corresponde al valor el límite de cambio de estado pasivo a un estado intermedio, con velocidad de corrosión baja/despreciable.

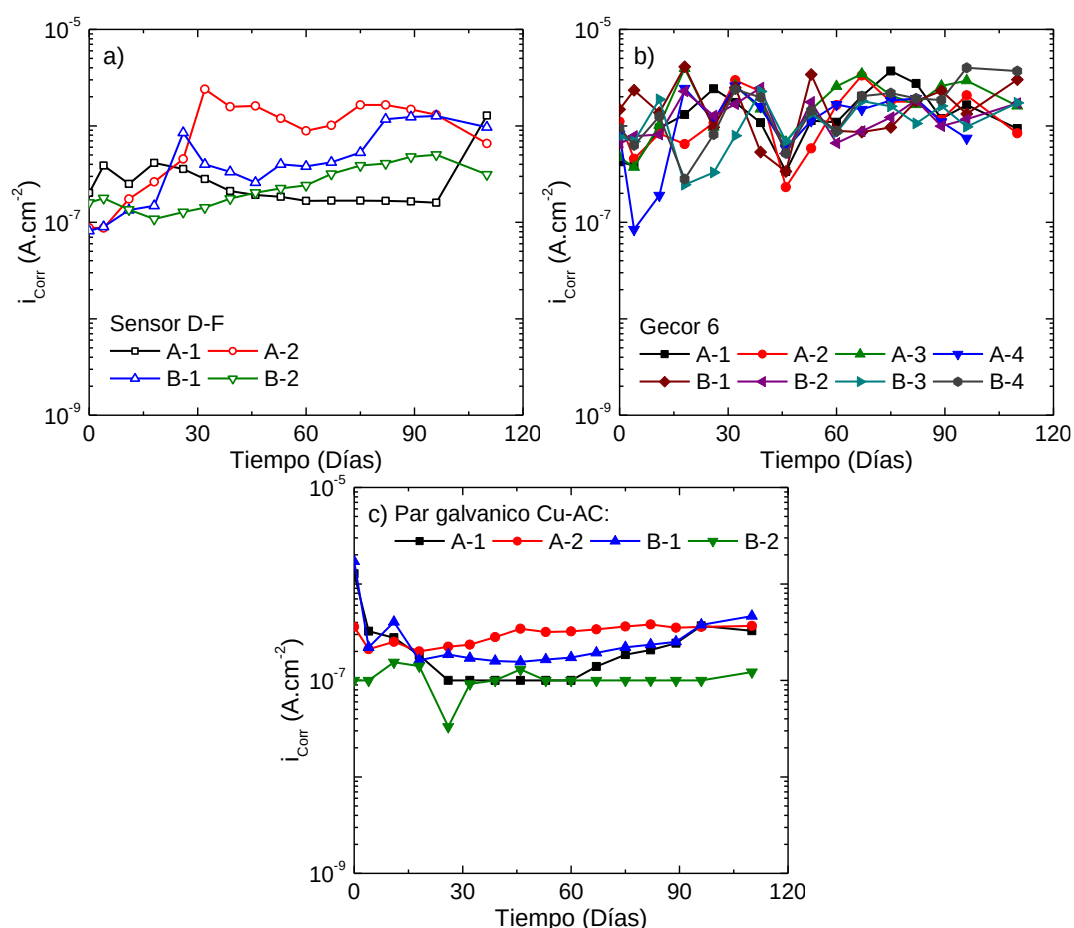


Figura 3-67. Valores de i_{Corr} del AC en las probetas tipo III mediante el (a) sensor D-F, (b) dispositivo Gecor y (c) par galvanico Cu-AC con relación A:C de 1:7.

En la Figura 3-68 se muestran los valores promedios de i_{Corr} medidos con las tres técnicas. En dicho gráfico se incluyen bandas de error provenientes de diversas fuentes. Para el caso del Gecor 6, la banda corresponde a una diferencia de un factor ± 2 , provenientes de trabajos donde se comparan las velocidades de corrosión medidas con dicho dispositivo y velocidades

obtenidas por pérdida de peso [143]. Para el caso del sensor D-F, se emplea el mismo factor, debido a la incertidumbre en el empleo de la constante B de la ecuación de Stern-Geary [9,83]. Finalmente, dado que el valor de I_{Galv} se relacionó con los valores de i_{Corr} empleando para la medición de este último valor, la ecuación de Stern-Geary, se asume que se comete el mismo error que el cometido con el sensor D-F. Se puede apreciar que existe solapamiento entre las bandas determinadas para el Gecor 6 y el sensor D-F, como así también entre las obtenidas por el sensor D-F y el sensor galvánico. La máxima diferencia entre el i_{Corr} predicho por el sensor de par galvánico y la provista por el equipo Gecor 6 es de aproximadamente 6.

Los menores valores predichos de i_{Corr} respecto de los otros dispositivos, pueden deberse a diversos motivos, siendo el más probable el hecho de que para las mediciones de I_{Galv} no se ha tenido en cuenta la baja conductividad del medio, que genera caída óhmica, lo que conduciría a la medición de menores valores de I_{Galv} que los que corresponden. Este tema merece particular atención para la continuación del desarrollo de este tipo de sensores.

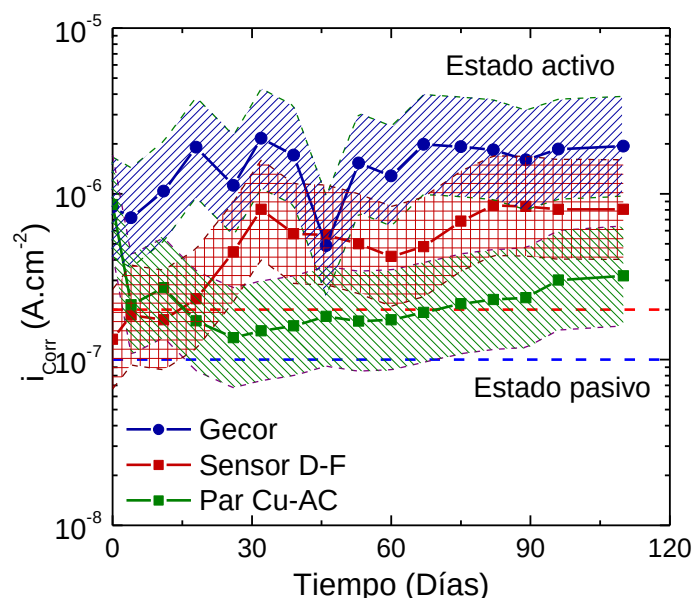


Figura 3-68. Valores promedio de la i_{Corr} de AC mediante el sensor D-F (rojo), dispositivo GECOR (azul) y el par galvánico Cu-AC con relación A:C de 1:7 (verde).

Por otra parte, el sensor galvánico detecta el pasaje del estado pasivo al activo del acero, a partir de aproximadamente 70 días de ensayo (Figura 3-68). Este comportamiento se asemeja al mostrado en la Figura B-1-b (Anexo B), que corresponde a resultados obtenidos en 5%Cl⁻ HR lab (condición similar a la que fueron expuestas las probetas de hormigón armado), donde a pesar de que el i_{Corr} del AC muestra valores correspondientes al estado activo desde el inicio de las mediciones, la I_{Galv} recién comienza a crecer a partir de aproximadamente 75 días de medición, dando cuenta de un retardo en la detección de la actividad del acero. Por lo tanto,

si bien el sensor galvánico predice menores valores de i_{Corr} que los otros sensores, es capaz de detectar la transición al estado activo del acero con un retardo de tiempo no muy largo, de manera que advierte sobre el inicio de la corrosión antes de que los efectos de la misma sean demasiado nocivos.

Finalmente, a la hora de saber con qué exactitud están midiendo los sensores de par galvánico, habría que realizar ensayos de pérdida de peso y contrastar ambas mediciones. Las velocidades de corrosión encontradas, si bien muestran que el acero está al estado activo, no son muy altas como para que sus efectos sean detectados por pérdida de peso en el corto/mediano plazo. Se requieren de varios años de exposición para poder comparar este valor con los predichos con los dispositivos empleados. Recién en ese momento se podrá tener calibrado al sensor galvánico desarrollado con mayor exactitud.

Por todo lo expuesto en el presente trabajo se demuestra la factibilidad de fabricar sensores de corrosión de estructuras de hormigón armado que sean sencillos y de bajo costo, basados en el principio de par galvánico.

CONCLUSIONES

- La caracterización electroquímica de 3 materiales propuestos para la fabricación de un sensor basado en el fenómeno de pares galvánicos (Cu, acero inoxidable y Ti), embebidos en mortero y sometido a diferentes condiciones medioambientales, muestra que el que genera mayores corrientes galvánicas al ser acoplado con acero al carbono, es el Cu.
- La factibilidad del empleo de pares galvánicos para la fabricación de sensores de corrosión de estructuras de hormigón armado ha podido ser experimentalmente demostrada por medio de ensayos en morteros expuestos a diferentes condiciones medioambientales.
- La relación de áreas ánodo:cátodo juega un rol importante en lo concerniente a la sensibilidad del sensor.
- De las tres relaciones de áreas ánodo:cátodo ensayadas (1:1, 1:7 y 1:15) la correspondiente a 1:7 es la que presenta mejor correlación entre las corrientes galvánicas de los pares y la densidad de corriente de corrosión de las barras de acero.
- De los tres pares galvánicos analizados (Cu-AC, SS-AC y Ti-AC), el par Cu-AC con relación de áreas 1:7 resultó ser el más promisorio para la fabricación de un sensor de corrosión.
- El sensor galvánico provee menores velocidades de corrosión que las determinadas con los otros dispositivos. Este fenómeno puede deberse a no haber tenido en cuenta la caída óhmica que se genera al medir la corriente galvánica, tema que requiere un estudio posterior.
- La comparación de los resultados obtenidos con este sensor en una estructura de hormigón armado real, con los provenientes de un equipo comercial y de un sensor

“convencional”, muestra que el sensor galvánico es capaz de detectar el pasaje del estado pasivo al activo del acero con un pequeño retraso de tiempo que no es significativo para la integridad del acero.

- Entre las ventajas que presenta el empleo de este tipo de sensores, se encuentran su bajo costo y el requerimiento de equipamiento sencillo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U.M. Angst, Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete, *Mater. Struct. Constr.* 51 (2018) 1–20. doi:10.1617/s11527-017-1131-6.
- [2] K. Gerhardus, V. Jeff, N. Thopson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*, Houston, Texas, USA, 2016. <http://impact.nace.org/>.
- [3] G.H. Koch, M.. P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, *Corrosion Costs and preventive strategies in the United States*, 2002.
- [4] R.B. Figueira, Electrochemical sensors for monitoring the corrosion conditions of reinforced concrete structures: A review, *Appl. Sci.* 7 (2017). doi:10.3390/app7111157.
- [5] T.H. Ha, S. Muralidharan, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee, K.W. Park, D.K. Kim, Role of sensors in corrosion monitoring and durability assessment in concrete structures: The state of the art, *Sensors Mater.* 16 (2004) 133–158.
- [6] M. Llorens, Á. Serrano, M. Valcuende, Sensores para la Determinación de la Durabilidad de Construcciones de Hormigón Armado, *Rev. Ing. Construcción - RIC.* 34 (2019) 81–98.
- [7] W.J. McCarter, Ø. Vennesland, Sensor systems for use in reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 18 (2004) 351–358. doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.03.008.
- [8] H.S. Lee, M.A. Ismail, J.K. Singh, J.H. Shin, Embedded sensor system to detect chloride permeation in concrete: an overview, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 52 (2017) 373–382. doi:10.1080/1478422X.2017.1300218.
- [9] P.C. Andrade, C. Alonso, R. Polder, R. Cigna, O. Vennesland, M. Salta, A. Raharinaivo, B. Elsener, RILEM TC 154-EMC: Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method, *Techniques.* 37 (2005) 623–643. doi:10.1617/13952.
- [10] H. Song, V. Saraswathy, Corrosion Monitoring of Reinforced Concrete Structures - A Review, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 1–28. doi:Doi 10.1504/Ijplm.2007.012871.
- [11] L. Uller, O. Trocónis, I. Alanis, P. Helene, R. Mejía, V. O'Reilly, *Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado*, DURAR Red, 1997.
- [12] S.P. Karthick, S. Muralidharan, V. Saraswathy, K. Thangavel, Long-term relative performance of embedded sensor and surface mounted electrode for corrosion monitoring of steel in concrete structures, *Sensors Actuators B Chem.* 192 (2014) 303–309. doi:10.1016/j.snb.2013.10.123.
- [13] J. Gulikers, Development of a Galvanic Monitoring Probe To Improve Service Life Prediction of Reinforced Concrete Structures With Respect To Reinforcement Corrosion, *Constr. Build. Materials.* 11 (1997) 143–148. doi:10.1016/S0950-0618(97)00032-9.
- [14] S. Feliu, J.A. González, S. Feliu, C. Andrade, Relationship between conductivity of concrete and corrosion of reinforcing bars, *Br. Corros. J.* 24 (1989) 195–198.

doi:10.1179/000705989798270027.

- [15] M. Raupach, P. Schiebl, Macrocell sensor systems for monitoring of the corrosion risk of the reinforcement in concrete structures, *NDT&E Int.* 34 (2001) 435–442.
- [16] J.H. Yoo, Z.T. Park, J.G. Kim, L. Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Part 1. Laboratory tests to correlate galvanic current with actual damage, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 2057–2062. doi:10.1016/S0008-8846(03)00226-6.
- [17] Z.-T. Park, Y.-S. Choi, J.-G. Kim, L. Chung, Development of a galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structure Part 2. Laboratory electrochemical testing of sensors in concrete, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1814–1819. doi:10.1016/j.cemconres.2003.11.027.
- [18] E.V. Pereira, R.B. Figueira, M.M.L. Salta, I.T.E. da Fonseca, A galvanic sensor for monitoring the corrosion condition of the concrete reinforcing steel: Relationship between the galvanic and the corrosion currents, *Sensors.* 9 (2009) 8391–8398. doi:10.3390/s91108391.
- [19] Y.H. Yoo, T.H. Nam, Y.S. Choi, J.G. Kim, L. Chung, A galvanic sensor system for detecting the corrosion damage of the steel embedded in concrete structures: Laboratory tests to determine the cathodic protection and stray-current, *Met. Mater. Int.* 17 (2011) 623–629. doi:10.1007/s12540-011-0816-6.
- [20] S. Lu, H. Ba, Corrosion risk assessment of chloride-contaminated concrete structures using embeddable multi-cell sensor system, *J. Cent. South Univ. Technol.* 18 (2011) 230–237. doi:10.1007/s11771-011-0684-8.
- [21] Y. Xu, K. Li, L. Liu, L. Yang, X. Wang, Y. Huang, Experimental study on rebar corrosion using the galvanic sensor combined with the electronic resistance technique, *Sensors.* 16 (2016) 2–19. doi:10.3390/s16091451.
- [22] ASTM C150-07, Standard Specification for Portland Cement, *ASTM Int.* 552 (2007) 1–10.
- [23] ASTM C1602/C1602M-18, Standard specification for mixing water used in the production of hydraulic cement concrete, *ASTM Int.* (2019) 1–5. doi:10.1520/C1602.
- [24] ASTM C 33/C33M-18, Standard specification for concrete aggregates, *ASTM Int.* (2018) 1–8. doi:10.1520/C0033.
- [25] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties, and materials*, 2006. doi:10.1036/0071462899.
- [26] H. Substances, O.S. Response, Standard Terminology Relating to concrete and concrete aggregate, *Current.* 93 (1998) 1–3. doi:10.1520/E0007-03R09.2.
- [27] L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedersen, R. Polder, *Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis and Repair*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [28] G. Duffó, S. Farina, *La corrosión de estructuras de hormigón armado: Principios básicos, monitoreo y prevención.*, 2016.
- [29] H.F.W. Taylor, F. Romero Rossi, *La química de los cementos*, Bilbao, 1978.

- [30] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC, NTC 2289: Barras corrugadas y lisas de acero de baja aleación, para refuerzo de concreto, ICONTEC. (2007) 1–22.
- [31] ACI 318S-08, Requisitos de reglamento para concreto estructural, Am. Concr. Inst. (2008) 1–520. doi:10.1016/S1130-6343(05)73662-X.
- [32] A. Neville, Tecnología del concreto, Mexico, 1999.
- [33] A.M. Aguirre, R. Mejía de Gutiérrez, Durabilidad del hormigón armado expuesto a condiciones agresivas, Mater. Construcción. 63 (2013) 7–38. doi:10.3989/mc.2013.00313.
- [34] EHE-08, Instrucción de Hormigón Estructural, (2011) 1–704.
- [35] M.J. Escorihuela, O. Fernández-Peña, Durabilidad del hormigón, Mater. Construcción. 26 (1976) 65–81. doi:10.3989/mc.1976.v26.i161.1247.
- [36] R. Winston, Uhlig's Corrosion Handbook, 3 Edition, The Electrochemical Society Series, 2011.
- [37] ACI Committee 515, A Guide to the Use of Waterproofing, Dampproofing, Protective, and Decorative Barrier Systems for Concrete, Am. Concr. Inst. 79 (1986) 5–11.
- [38] J. Segarra Foradada, Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón, Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), 2015. <http://hdl.handle.net/2099.1/3315>.
- [39] J. Gálvele, G. Duffó, Degradación de materiales - I Corrosión, Jorge Baudino Ediciones, Buenos Aires, 2006.
- [40] T. Kyösti, Corrosion of Steel in Concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.
- [41] A. Bentur, S. Diamond, N. Berke, Steel Corrosion in Concrete: Fundamentals and Civil Engineering Practice, London, 1997.
- [42] G. Markeset, R. Myrdal, Modelling of reinforcement corrosion in concrete-State of the art, 2008. doi:10.1002/maco.200603899.
- [43] R.T. Pabalan, F.P. Glasser, D. Pickett, G.R. Walter, S. Biswas, M.R. Juckett, L.M. Sabido, J.L. Myers, Review of literature and assessment of factors relevant to performance of grouted systems for radioactive waste disposal, Contract NRC NRC-02-07-006, CNWRA. 1 (2009) 359.
- [44] ACI Committee 222, Protection of Metals in Concrete Against Corrosion, Am. Concr. Inst. (2002) 41. www.concrete.org.
- [45] B.N. Popov, Corrosion Engineering, Principles and solved problems, 2015. doi:10.1016/b978-0-444-62722-3.00002-1.
- [46] Y. Zhao, W. Jin, Steel Corrosion-Induced Concrete Cracking, 2016. doi:10.1016/C2015-0-04038-2.
- [47] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, London, 1966.
- [48] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, P. Castro, Chloride threshold values to depassivate

- reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1047–1055. doi:10.1016/S0008-8846(00)00265-9.
- [49] A. Campos, G. Fajardo, J. Mendoza-Rangel, Estudio del comportamiento del avance de la carbonatación del concreto reforzado en ambiente natural y acelerado, *Concreto y Cem. Investig. y Desarro.* 8 (2016) 14–34.
- [50] M. Cohen, The Passivity and Breakdown of passivity on iron, in: R.P. Frankenthal, J. Kruger (Eds.), *Passiv. Met., The Electrochemical Society, INC, New Jersey*, 1978: pp. 521–545.
- [51] H.B. Gunay, P. Ghods, O.B. Isgor, G.J.C. Carpenter, X. Wu, Characterization of atomic structure of oxide films on carbon steel in simulated concrete pore solutions using EELS, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 195–202. doi:10.1016/j.apsusc.2013.03.014.
- [52] P. Ghods, O. Burkan Isgor, F. Bensebaa, D. Kingston, Angle-resolved XPS study of carbon steel passivity and chloride-induced depassivation in simulated concrete pore solution, *Corros. Sci.* 58 (2012) 159–167. doi:10.1016/j.corsci.2012.01.019.
- [53] P. Ghods, O.B. Isgor, J.R. Brown, F. Bensebaa, D. Kingston, XPS depth profiling study on the passive oxide film of carbon steel in saturated calcium hydroxide solution and the effect of chloride on the film properties, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4669–4677. doi:10.1016/j.apsusc.2010.12.120.
- [54] P. Ghods, O.B. Isgor, G.J.C. Carpenter, J. Li, G.A. McRae, G.P. Gu, Nano-scale study of passive films and chloride-induced depassivation of carbon steel rebar in simulated concrete pore solutions using FIB/TEM, *Cem. Concr. Res.* 47 (2013) 55–68. doi:10.1016/j.cemconres.2013.01.009.
- [55] T. Pan, Y. Lu, Quantum-chemistry based studying of rebar passivation in alkaline concrete environment, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 4967–4983.
- [56] D.S. Leek, The passivity of steel in concrete, *Q. J. Eng. Geol.* 24 (1991) 55–66. doi:0481-2085/91.
- [57] A. Poursaei, C.M. Hansson, Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1127–1133. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.005.
- [58] A. Poursaei, Corrosion of steel bars in saturated Ca(OH)₂ and concrete pore solution, *Concr. Res. Lett.* 1 (2010) 90–97. <http://www.issres.net/journal/index.php/crl/article/view/106>.
- [59] S. Feliu, C. Andrade, *Manual: Inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*, 1989. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [60] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, Ø. Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete - A review, *Cem. Concr. Res.* 39 (2009) 1122–1138. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.006.
- [61] D.A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., 1996.
- [62] S. Qian, D. Qu, G. Coates, Galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcements, *Can. Metall. Q.* 45 (2006) 475–484. doi:10.1179/000844306794408724.
- [63] ASTM G82, Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting

- Galvanic Corrosion Performance, ASTM Int. 98 (2003) 1–7. doi:10.1520/G0082-98R14.2.
- [64] D. Qu, S. Qian, B. Bruce, Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete, *Inst. Res. Constr. Nace North. Area Conf.* (2003) 1–26.
- [65] F. Mansfeld, Area Relationship in Galvanic Corrosion, *Corrosion*. 27 (1971) 436–442.
- [66] I. Martínez, C. Andrade, Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 545–554. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.05.007.
- [67] J.P. Broomfield, K. Davies, K. Hladky, The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Compos.* 24 (2002) 27–34. doi:10.1016/S0958-9465(01)00024-5.
- [68] C. Andrade, C. Alonso, Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site, *Constr. Build. Mater.* 10 (1996) 315–328.
- [69] C. Andrade, I. Martínez, C. Alonso, J. Fullea, Nuevas técnicas avanzadas para la medida in situ de la corrosión en hormigón armado, *Mater. Constr.* 51 (2001) 97–107.
- [70] Astm C 876, Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, ASTM Int. 91 (1999) 1–6. doi:10.1520/C0876-09.2.
- [71] T. Frølund, F.M. Jensen, R. Bassler, Determination of Reinforcement Corrosion Rate By Means of the Galvanostatic Pulse Technique, *First Int. Conf. Bridg. Maintenance, Saf. Manag.* (2002) 14–17.
- [72] J.A. González, A. Cobo, M.N. González, S. Feliu, On-site determination of corrosion rate in reinforced concrete structures by use of galvanostatic pulses, *Corros. Sci.* 43 (2001) 611–625. doi:10.1016/S0010-938X(00)00092-5.
- [73] S. Sathiyarayanan, P. Natarajan, K. Saravanan, S. Srinivasan, G. Venkatachari, Corrosion monitoring of steel in concrete by galvanostatic pulse technique, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 630–637. doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.03.005.
- [74] H.E. Sorensen, T. Frolund, Monitoring of reinforcement corrosion in marine concrete structure by the galvanostatic pulse method, (n.d.).
- [75] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete-Measurements beyond the Tafel law, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3019–3033. doi:10.1016/j.corsci.2005.06.021.
- [76] R. Baboian, ASTM STP 576 - Electrochemical Techniques for Predicting Galvanic Corrosion, American Society for Testing and Materials, 1976.
- [77] I.-S. Yoon, J.-W. Nam, Effect of water and chloride content on electrical resistivity in concrete, *Comput. Concr.* 18 (2016) 565–575. doi:10.12989/cac.2016.18.4.565.
- [78] R. Polder, J. Gulikers, R. Weidert, M. Raupach, RILEM TC 154-EMC : Electrochemical Techniques for Measuring Metallic Corrosion. Test methods for on site measurement of resistivity of concrete, *Corrosion*. 33 (2001) 603–611.
- [79] P. Azarsa, R. Gupta, Electrical Resistivity of Concrete for Durability Evaluation: A Review, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017 (2017) 1–30. doi:10.1155/2017/8453095.
- [80] ASTM D1125-95, Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of

- Water 1, ASTM Int. 95 (2005) 1–7.
- [81] E. Gomez, Efecto de la resistividad de la matriz y el contenido de oxígeno en la corrosión de estructuras de hormigón armado, 2017.
 - [82] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors, definitions and classification, *Int. Union Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250.
 - [83] G.S. Duffó, S.B. Farina, Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 2746–2751. doi:10.1016/j.conbuildmat.2009.04.001.
 - [84] S. Dong, C. Lin, R. Hu, L. Li, R. Du, Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1881–1888. doi:10.1016/j.electacta.2010.08.089.
 - [85] S. Muralidharan, T.H. Ha, J.H. Bae, Y.C. Ha, H.G. Lee, K.W. Park, D.K. Kim, Electrochemical studies on the solid embeddable reference sensors for corrosion monitoring in concrete structure, *Mater. Lett.* 60 (2006) 651–655. doi:10.1016/j.matlet.2005.09.058.
 - [86] M.F. Montemor, J.H. Alves, A.M. Simões, J.C.S. Fernandes, Z. Lourenço, A.J.S. Costa, A.J. Appleton, M.G.S. Ferreira, Multiprobe chloride sensor for in situ monitoring of reinforced concrete structures, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 233–236. doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.01.005.
 - [87] P. Castro, A.A. Sagüés, E.I. Moreno, L. Maldonado, J. Genescá, Characterization of Activated Titanium Solid Reference Electrodes for Corrosion Testing of Steel in Concrete, *Corrosion.* 52 (1996) 609–617.
 - [88] R.G. Du, R.G. Hu, R.S. Huang, C.J. Lin, In situ measurement of Cl⁻ concentrations and pH at the reinforcing steel/concrete interface by combination sensors, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3179–3185. doi:10.1021/ac0517139.
 - [89] M.J. Correia, Sensor for oxygen evaluation in concrete, *Cem. Concr. Compos.* 28 (2006) 226–232. doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.01.006.
 - [90] SENSORTEC, Specification of the Anode Ladder Corrosion Sensor, n.d. http://www.sensortec.de/images/pdf/Installation_manual_AL_eng.pdf.
 - [91] D.W. Law, S.G. Millard, J.H. Bungey, Linear polarization resistance measurements using a potentiostatically controlled guard ring, *NDT E Int.* 33 (2000) 15–21. doi:10.1016/S0963-8695(99)00015-8.
 - [92] S. Feliu, J.A. Gonzalez, M.L. Escudero, S. Feliu Jr, M.C. Andrade, Possibilities of the guard ring for electrical signal confinement in the polarization measurements of reinforcements, *Corrosion.* 46 (1990) 1015–1020. doi:10.5006/1.3585049.
 - [93] H. Yu, L. Caseres, An embedded multi-parameter corrosion sensor for reinforced concrete structures, *Mater. Corros.* 62 (2011) 1–6. doi:10.1002/maco.201106113.
 - [94] M.A. Climent-Llorca, E. Viqueira-Pérez, M.M. López-Atalaya, Embeddable Ag/AgCl sensors for in-situ monitoring chloride contents in concrete, *Cem. Concr. Res.* 26 (1996) 1157–1161. doi:10.1016/0008-8846(96)00104-4.
 - [95] H.S. Lee, S.W. Shin, J.M. Ahn, Y.C. Kim, Y.T. Kho, Development of corrosion sensors for

- monitoring steel-corroding agents in reinforced concrete structures, *Mater. Corros.* 54 (2003) 229–234. doi:10.1002/maco.200390051.
- [96] W.-J. Park, H.-S. Lee, S.-H. Joh, H.-S. Lee, Monitoring method for the chloride ion penetration in mortar by a thin-film sensor reacting to chloride ion, *Constr. Build. Mater.* 53 (2014) 403–410. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.11.095.
- [97] J.A. Jeong, C.K. Jin, Y.H. Kim, W.S. Chung, Electrochemical performance evaluation of corrosion monitoring sensor for reinforced concrete structures, *J. Adv. Concr. Technol.* 11 (2013) 1–6. doi:10.3151/jact.11.1.
- [98] P. Romano, P.S.D. Brito, L. Rodrigues, Monitoring of the degradation of concrete structures in environments containing chloride ions, *Constr. Build. Mater.* 47 (2013) 827–832. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.042.
- [99] C. Xu, Z. Li, W. Jin, A new corrosion sensor to determine the start and development of embedded rebar corrosion process at coastal concrete, *Sensors (Switzerland)*. 13 (2013) 13258–13275. doi:10.3390/s131013258.
- [100] Karthick Subbiah, Saraswathy Velu, S.J. Kwon, H.S. Lee, N. Rethinam, D.J. Park, A novel in-situ corrosion monitoring electrode for reinforced concrete structures, *Electrochim. Acta.* 259 (2017) 1129–1144. doi:10.1016/j.electacta.2017.10.088.
- [101] S. Zhou, W. Sheng, F. Deng, X. Wu, Z. Fu, A novel passive wireless sensing method for concrete chloride ion concentration monitoring, *Sensors (Switzerland)*. 17 (2017). doi:10.3390/s17122871.
- [102] A. Sassolini, N. Colozza, E. Papa, K. Hermansson, I. Cacciotti, F. Arduini, Screen-printed electrode as a cost-effective and miniaturized analytical tool for corrosion monitoring of reinforced concrete, *Electrochem. Commun.* 98 (2019) 69–72. doi:10.1016/j.elecom.2018.11.023.
- [103] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines: Part 1—Electrochemical Tests to Determine the Correlation of Probe Current to Actual Corrosion Damage in Synthetic Groundwater, *CORROSION*. 61 (2005) 293–301. doi:10.5006/1.3280638.
- [104] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, S.J. Yang, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines: Part 2—Correlation of Sensor Output to Actual Corrosion Damage of Pipeline in Soil and Tap Water Environments, *CORROSION*. 62 (2006) 522–532. doi:10.5006/1.3279911.
- [105] Y.-S. Choi, J.-G. Kim, J.-Y. Koo, A Galvanic Sensor for Monitoring the Corrosion Damage of Buried Pipelines: Part 3—Correlation of Probe Current to Cathodic Protection and Stray Current, *CORROSION*. 63 (2007) 951–957. doi:10.5006/1.3278313.
- [106] V.S. Agarwala, In-situ corrosivity monitoring of military hardware environment, *CORROSION*. (1996) 1–15.
- [107] T. McSpadden, T. Kelley, Use of Galvanic Probe Corrosion Monitors in Oil and, 2005.
- [108] ASTM A615/A615M-18, Deformed and Plain Carbon-Steel Bars for Concrete Reinforcement, *ASTM Int. M.* 31 (2018) 1–8.
- [109] ASTM A706/A706M-16, Standard Specification for Low-Alloy Steel Deformed and Plain Bars for Concrete, *ASTM Int.* (2016) 1–7. doi:10.1520/A0706.

- [110] ASTM C778-13, Standard Specification for Sand, ASTM Int. (2014) 1–3. doi:10.1520/C0778-13.2.
- [111] ASTM C305, Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency, ASTM Int. (2011) 1–3. doi:10.1520/C0305-13.2.
- [112] L. Greenspan, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 81A (1977) 89. doi:10.6028/jres.081A.011.
- [113] A. Wexler, S. Hasegawa, Relative humidity-temperature relationships of some saturated salt solutions in the temperature range 0 degree to 50 degrees C, J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934). 53 (1954) 19. doi:10.6028/jres.053.003.
- [114] ASTM D1141-98, Standard for the Preparation of Substitute Ocean Water, ASTM Int. 98 (1999) 98–100. doi:10.1520/D1141-98R13.
- [115] ASTM G102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM Int. 89 (2016) 1–7. doi:10.1520/G0102-89R15E01.2.
- [116] F. Schulz, Corrosión De Materiales Metálicos Embebidos En Hormigón, Tesis Doct, Universidad Nacional de General San Martín, Instituto de tecnología “Prof. Jorge A. Sabato,” Buenos Aires, Argentina, 2014.
- [117] ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM Int. (2017) 1–9. doi:10.1520/G0001-03.
- [118] O. Sengul, O.E. Gjrv, Electrical Resistivity Measurements for Quality Control During Concrete Construction, ACI Mater. J. (2009) 541–547. doi:10.14359/20195.
- [119] D. Addari, B. Elsener, A. Rossi, Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions, Electrochim. Acta. 53 (2008) 8078–8086. doi:10.1016/j.electacta.2008.06.007.
- [120] M. Moreno, W. Morris, M.G. Alvarez, G.S. Duff, Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions effect of carbonation and chloride content, Corros. Sci. 46 (2004) 2681–2699. doi:10.1016/j.corsci.2004.03.013.
- [121] M.C. Garcia-alonso, Corrosion behaviour of innovative stainless steels in mortar, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 1562–1569. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.010.
- [122] M.C. García Alonso, M.L. Escudero, J.M. Miranda, M.I. Vega, F. Capilla, M.J. Correia, M. Salta, A. Bennani, J.A. González, Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 1463–1471. doi:10.1016/j.cemconres.2007.06.003.
- [123] J. Shi, W. Sun, J. Jiang, Y. Zhang, Influence of chloride concentration and pre-passivation on the pitting corrosion resistance of low-alloy reinforcing steel in simulated concrete pore solution, Constr. Build. Mater. 111 (2016) 805–813. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.107.
- [124] 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. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019.
- [125] W. Chen, R.G. Du, C.Q. Ye, Y.F. Zhu, C.J. Lin, Study on the corrosion behavior of

- reinforcing steel in simulated concrete pore solutions using in situ Raman spectroscopy assisted by electrochemical techniques, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 5677–5682. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.003.
- [126] Cornell, R. M., U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [127] F. King, Corrosion of copper in alkaline chloride environments, *Tech. Rep. TR-0.2-25*. (2002).
- [128] U. Collisi, H.H. Strehblow, The formation of Cu₂O layers on Cu and their electrochemical and photoelectrochemical properties, *J. Electroanal. Chem.* 284 (1990) 385–401. doi:10.1016/0022-0728(90)85046-8.
- [129] L.E.A. Berlouis, D.A. Mamman, I.G. Azpuru, The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing fluoride, studied by in situ ellipsometry, *Surf. Sci.* 408 (1998) 173–181. doi:10.1016/S0039-6028(98)00213-1.
- [130] G.M. Brisard, J.D. Rudnicki, F. McLarnon, E.J. Cairns, Application of probe beam deflection to study the electrooxidation of copper in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 859–865. doi:10.1016/0013-4686(94)00360-D.
- [131] G. Kear, B.D. Barker, F.C. Walsh, Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—a critical review, *Corros. Sci.* 46 (2004) 109–135. doi:10.1016/S0010-938X(02)00257-3.
- [132] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1075–1081. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.06.002.
- [133] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2991–3000. doi:10.1016/j.electacta.2005.08.033.
- [134] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3049–3056. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.064.
- [135] S.A.M. Refaey, F. Taha, T.H.A. Hasanin, Electrochemical behavior of Sn-Ni nanostructured compound in alkaline media and the effect of halide ions, *Appl. Surf. Sci.* 227 (2004) 416–428. doi:10.1016/j.apsusc.2003.11.074.
- [136] L. Sanghi, S. Visvanathan, Electrochemical Behavior of Titanium in Alkaline Solutions, *Electrochim. Acta.* 7 (1962) 567–575.
- [137] L. Bertolini, M. Gastaldi, M. Pedferri, P. Pedferri, Effects of galvanic coupling between carbon steel and stainless steel reinforcement in concrete, *Int. Conf. Corros. Rehabil. Reinf. Concr. Struct.* (1998).
- [138] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, M.F. Montemor, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2271–2279. doi:10.1016/S0013-4686(02)00086-5.
- [139] M.A. Pech-Canul, P. Castro, Corrosion measurements of steel reinforcement in concrete exposed to a tropical marine atmosphere, *Cem. Concr. Res.* 32 (2002) 491–498.

- doi:10.1016/S0008-8846(01)00713-X.
- [140] C. Andrade, C. Alonso, A.M. García, Oxygen availability in the corrosion of reinforcements, *Adv. Cem. Res.* 3 (1990) 127–132. doi:10.1680/adcr.1990.3.11.127.
 - [141] C. Alonso, C. Andrade, J.A. González, Relation between resistivity and corrosion rate of reinforcements in carbonated mortar made with several cement types, *Cem. Concr. Res.* 18 (1988) 687–698. doi:10.1016/0008-8846(88)90091-9.
 - [142] G.S. Duffó, E.A. Arva, F.M. Schulz, D.R. Vazquez, Evaluation of the Corrosion of a Reinforced Concrete Designed for the Construction of an Intermediate-Level Radioactive Waste Disposal Facility, *Procedia Mater. Sci.* 1 (2012) 215–221. doi:10.1016/j.mspro.2012.06.029.
 - [143] C. Andrade, I. Martínez, Calibration by gravimetric losses of electrochemical corrosion rate measurement using modulated confinement of the current, *Mater. Struct. Constr.* 38 (2005) 833–841. doi:10.1617/14297.
 - [144] T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, Study of stainless steels corrosion in a strong acid mixture. Part 1: cyclic potentiodynamic polarization curves examined by means of an analytical method, *Corros. Sci.* 130 (2018) 113–125. doi:10.1016/j.corsci.2017.10.012.

Anexo A

CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN

Los principales parámetros que caracterizan o definen el comportamiento electroquímico de un metal en un medio particular, se pueden determinar a partir de las CPP. Sin embargo, no hay un procedimiento estandarizado para determinarlos. Bellezze *et al.* [144] describen un procedimiento para determinar los siguientes parámetros:

- Potencial de Corrosión (E_{Corr})
- Potencial de pasivación (E_{Pa}) y densidad de corriente de pasivación (i_{Pa})
- Potencial crítico ($E_{\text{Crít}}$) y densidad de corriente crítica ($i_{\text{Crít}}$)
- Densidad de corriente mínima de pasivación ($i_{\text{Pa-Min}}$)
- Potencial de transpasividad (E_{Tr}) y densidad de corriente de transpasividad (i_{Tr}), el cual puede ser por la evolución de oxígeno (E_{O_2}) o por picado (E_{P}), y va a depender de la características propias del sistema
- Potencial de Repasivación (E_{Rep})

Los parámetros a determinar van a depender principalmente de las características de la CPP, pues un material pasivo (ver Figura A-1) tiene propiedades o variables diferentes a las de un material con transición activa-pasiva (Figura A-1-b). Además, existen otros parámetros electroquímicos que son propios de cada sistema. Por ejemplo, en la CPP del SS se genera un aumento de la corriente ($i_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}}$) a un potencial determinado, el cual es atribuido a la oxidación del cromo ($E_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}^{+6}}$). Todos estos parámetros se determinaron teniendo en cuenta las consideraciones presentadas por Bellezze *et al.* [144], las cuales se describen a continuación:

1. El valor de E_{Corr} se puede determinar a partir del valor medio entre potenciales: uno correspondiente al de la menor densidad de corriente catódica medida, y el otro al de la de menor densidad de corriente anódica medida.

2. Con el barrido de potencial, desde el E_{Corr} , la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar un valor máximo de corriente en el caso de la CPP de un material con transición activo-pasiva (ver Figura A-1-b). Este pico de corriente representa el valor de potencial crítico ($E_{\text{Crít}}$) o potencial de pasivación (E_{Pa}), en donde los óxidos (u otros compuestos) formados sobre la superficie del material generan una capa pasiva estable. El valor de la corriente en este pico es la corriente crítica ($i_{\text{Crít}}$) o corriente de pasivación (i_{Pa}). Los valores de $E_{\text{Crít}}$ e $i_{\text{Crít}}$ se pueden determinar directamente de la CPP. En las CPP de materiales pasivos (ver Figura A-1-a) los valores de E_{Pa} e i_{Pa} no son fácilmente perceptibles. Para establecer estas y otras variables es necesario determinar algunos puntos de inflexión en la CPP.
3. Para determinar los puntos de inflexión, los cuales están relacionados con algunos parámetros electroquímicos, se deben seleccionar puntos centrales hipotéticos en regiones de la curva donde se observa una zona recta (puntos 1, 2, 3, 4 y 5), como se indica en las Figura A-1-a y b. Inicialmente se deben tomar tres valores por encima y por debajo al punto céntrico seleccionado. En cada punto céntrico se debe realizar un ajuste con la ecuación de una recta ($y = mx + b$). Los parámetros m y b van a depender del criterio de ajuste a tener en cuenta. Posteriormente, este rango se debe ampliar gradualmente hasta alcanzar el umbral de $R^2 > 0,95$. En el presente trabajo, en algunas CPP, el ruido impidió alcanzar valores de R^2 cercanos a 0,95; en ese caso se amplió el rango hasta lograr el valor lo más cercano posible a 0,95
4. Una vez ajustadas las rectas, se pueden establecer algunos parámetros en el punto donde se intersecan dos rectas. El punto en donde se considera que el metal está pasivo (E_{Pa} e i_{Pa}) se puede estimar en la intersección de las rectas 1 y 2 (ver Figura A-1-a). De igual manera se puede determinar el punto donde inicia la zona de transpasividad (E_{Tr} e i_{Tr}), el cual corresponde al punto donde se intersecan las rectas 3 y 4 (ver Figura A-1-a y b)
5. La densidad de corriente de pasivación mínima ($i_{\text{Pa-Mín}}$) también es un parámetro que se puede determinar directamente, y equivale al mínimo valor de corriente alcanzado en la zona pasiva de la CPP (ver Figura A-1-b)
6. Finalmente, el valor del potencial de repasivación puede determinarse, en las CPP de un metal que no sufre corrosión localizada, en el punto en donde la recta (5) interseca una línea horizontal, cuyo valor de corriente equivale al valor de i_{Tr} . Este punto indica el potencial en el cual el metal se vuelve a pasivar. En las CPP en donde se evidencia

susceptibilidad a la corrosión localizada (histéresis), el valor de E_{Rep} equivale al punto en donde se interseca la curva nuevamente, cuando se inicial el barrido de potencial en sentido catódico a partir del E_{Inv} (ver Figura A-1-b).

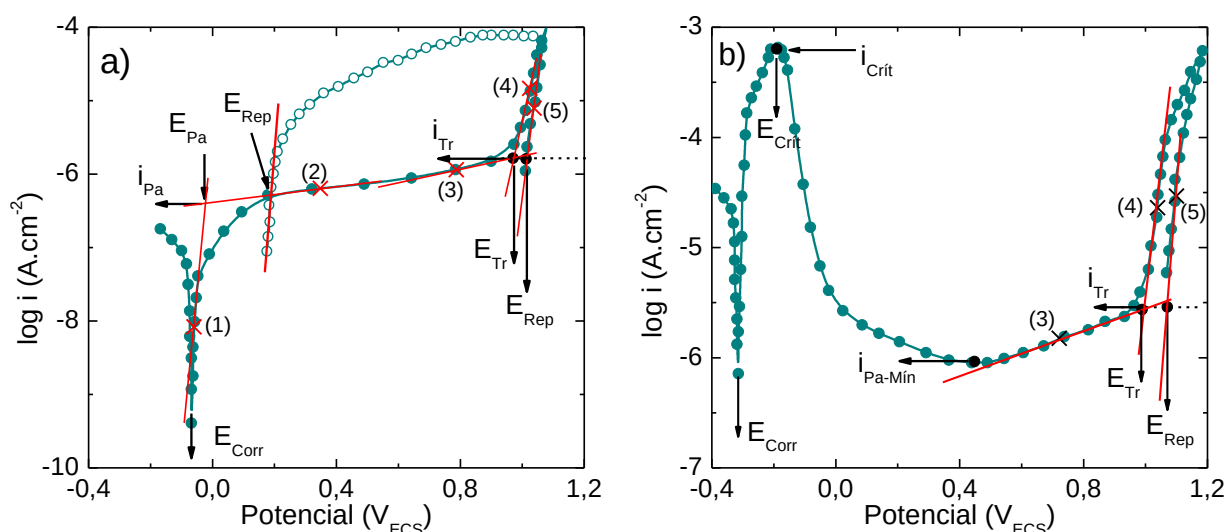


Figura A-1. Determinación de las principales variables electroquímicas a partir del trazado de rectas.

En base a lo descrito anteriormente, se procedió a seleccionar los puntos centrales arbitrarios en las zonas que corresponden a cada tipo de curva, como se puede ver en la Figura A-2. En esta figura se muestra una curva representativa de cada metal, que sirve de ejemplo para representar las rectas que se usaron para determinar los diferentes parámetros electroquímicos. Inicialmente se seleccionaron tres valores por encima y por debajo al punto seleccionado, y se amplió el rango hasta alcanzar un valor de R^2 lo más cerca posible al criterio de 0,95. Además, en el caso del SS, el valor del potencial y la densidad de corriente equivalente al proceso de oxidación del cromo, se determinó directamente el punto máximo de corriente localizado en el rango de potenciales entre +0,1 y +0,2 V_{ECS} . Adicionalmente, en las CPP del SS se observó, en algunas condiciones, un pequeño incremento de corriente a potenciales entre +0,43 y +0,5 V_{ECS} , adjudicado al proceso de formación de NiO_2 . El potencial (E_{NiO_2}) de esta reacción del Ni del SS, equivale a la intersección de las rectas (5) y (6) (ver Figura A-2-c).

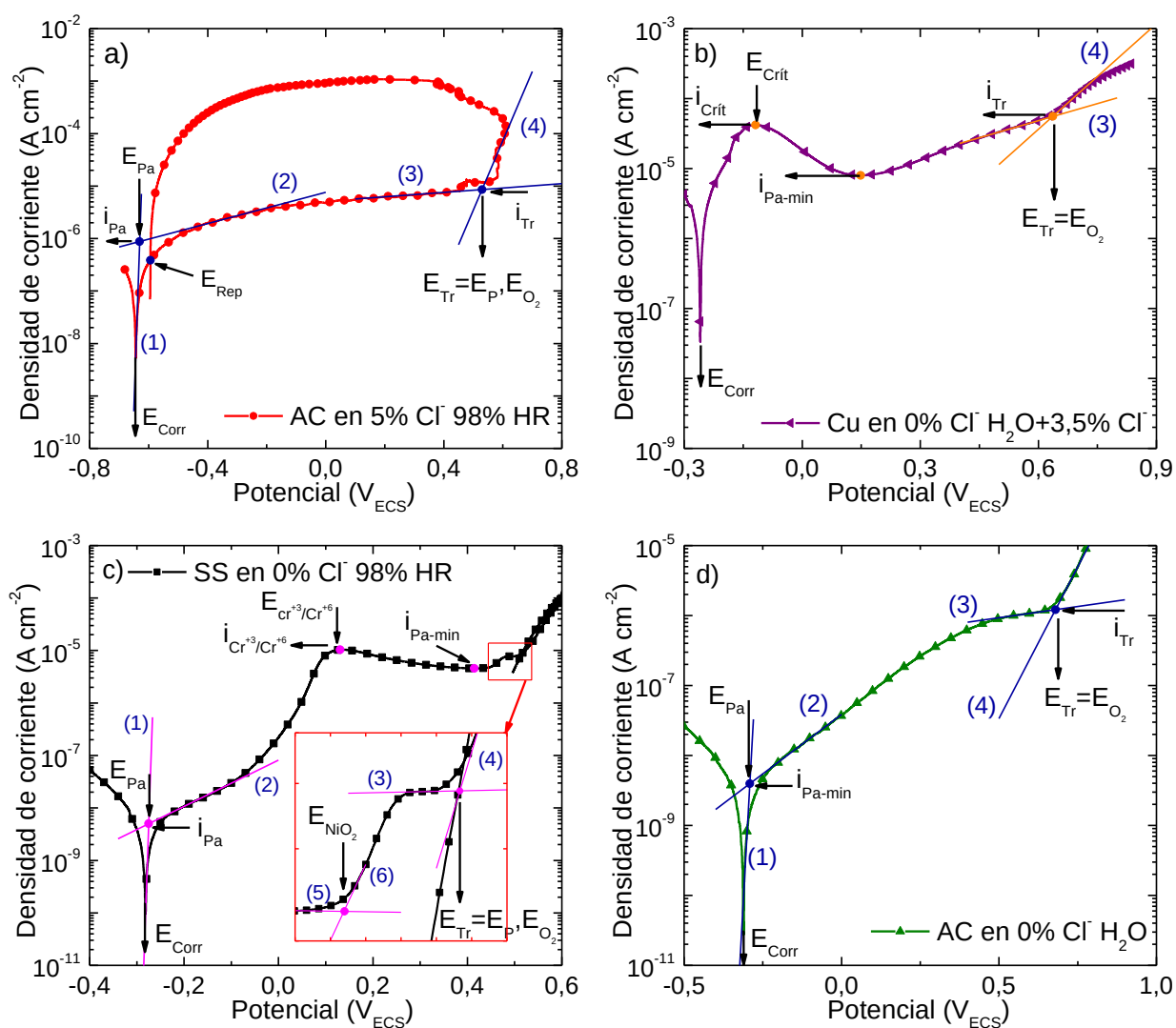


Figura A-2. Determinación de las principales variables electroquímicas a partir del trazado de rectas.

Tabla A-1. Parámetros electroquímicos medidos para el AC en las CPP en los seis medios.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	E_{Pa}	$i_{\text{Pa-min}}$	E_{O_2}	E_{p}	$i_{\text{Pa-máx}}$	E_{Rep}
	(V _{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	(V _{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	(V _{ECS})		$\times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	(V _{ECS})
0%Cl ⁻ HR lab	-0,29 ±0,03	0,07 ±0,05	-0,28 ±0,03	0,05 ±0,03	+0,55 ±0,04	---	1,71 ±0,18	+0,53 ±0,04
5%Cl ⁻ HR lab	-0,30 ±0,01	0,10 ±0,02	-0,28 ±0,01	0,10 ±0,03	---	+0,57 ±0,003	1,75 ±0,21	-0,54 ±0,01
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,29 ±0,03	0,02 ±0,01	-0,29 ±0,03	0,01 ±0,003	+0,58 ±0,01	---	2,51 ±0,09	+0,56 ±0,01
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,66 ±0,07	0,17 ±0,11	-0,64 ±0,08	0,45 ±0,32	---	+0,46 ±0,21	5,56 ±2,67	-0,60 ±0,01
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,41 ±0,12	0,08 ±0,05	-0,39 ±0,13	0,10 ±0,04	+0,62 ±0,004	---	2,05 ±0,23	+0,59±0,01
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,62 ±0,22	0,14 ±0,15	-0,60 ±0,23	0,11 ±0,08	---	+0,60 ±0,01	1,67 ±0,06	-0,45 ±0,04

Tabla A-2. Parámetros electroquímicos medidos para el Cu en las CPP en los seis medios.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	$E_{\text{Crít}}$	$i_{\text{Crít}}$	E_{Pa}
	(V _{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	(V _{ECS})	$\times 10^{-6}$ (A.cm ⁻²)	(V _{ECS})
0%Cl ⁻ HR lab	-0,25 ±0,03	0,578 ±0,51	-0,10 ±0,09	15,85 ±7,20	+0,05 ±0,06
5%Cl ⁻ HR lab	-0,246 ±0,004	2,227 ±0,60	-0,186 ±0,003	7,79 ±1,00	-0,09 ±0,02
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,291 ±0,001	0,477 ±0,41	-0,18 ±0,01	27,42 ±32,66	-0,07 ±0,10
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,33 ±0,01	1,306 ±0,24	-0,164 ±0,002	55,04 ±13,88	-0,001 ±0,001
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,29 ±0,01	0,648 ±0,17	-0,10 ±0,02	68,41 ±20,28	+0,14 ±0,04
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,33 ±0,10	1,948 ±1,88	-0,19 ±0,13	40,22 ±3,29	+0,08 ±0,07

Condición	$i_{Pa-inicio}$	$i_{Pa\ min}$	E_{O_2}	$i_{Pa-final}$	E_{Rep}
	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$		(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})
0%Cl ⁻ HR lab	5,43 $\pm$ 0,77	4,34 $\pm$ 0,64	+0,56 $\pm$ 0,18	25,25 $\pm$ 3,19	+0,52 $\pm$ 0,13
5%Cl ⁻ HR lab	4,23 $\pm$ 0,72	3,41 $\pm$ 0,81	+0,52 $\pm$ 0,01	6,10 $\pm$ 2,06	+0,12 $\pm$ 0,11
0%Cl ⁻ 98%HR	6,51 $\pm$ 5,02	4,99 $\pm$ 4,10	+0,56 $\pm$ 0,02	39,65 $\pm$ 24,93	---
5%Cl ⁻ 98%HR	10,65 $\pm$ 2,58	8,39 $\pm$ 1,32	+0,55 $\pm$ 0,01	24,80 $\pm$ 7,70	+0,11 $\pm$ 0,05
0%Cl ⁻ H ₂ O	16,39 $\pm$ 2,88	10,04 $\pm$ 6,45	+0,59 $\pm$ 0,04	25,77 $\pm$ 8,48	---
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	14,16 $\pm$ 7,16	11,51 $\pm$ 6,73	+0,63 $\pm$ 0,02	66,55 $\pm$ 11,11	---

Tabla A-3. Parámetros electroquímicos medidos para el SS en las CPP en los seis medios.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	E_{Pa}	$i_{Pa-inicio}$	$E_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$	$i_{Cr^{+3}/Cr^{+6}}$
	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$
0%Cl ⁻ HR lab	-0,32 $\pm$ 0,02	0,004 $\pm$ 0,001	-0,31 $\pm$ 0,02	0,02 $\pm$ 0,01	+0,14 $\pm$ 0,02	8,42 $\pm$ 1,35
5%Cl ⁻ HR lab	-0,34 $\pm$ 0,01	0,007 $\pm$ 0,004	-0,32 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,03	+0,17 $\pm$ 0,02	4,36 $\pm$ 0,43
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,27 $\pm$ 0,01	0,002 $\pm$ 0,001	-0,27 $\pm$ 0,01	0,005 $\pm$ 0,001	+0,14 $\pm$ 0,01	11,35 $\pm$ 1,02
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,41 $\pm$ 0,04	0,011 $\pm$ 0,014	-0,41 $\pm$ 0,04	0,08 $\pm$ 0,11	+0,14 $\pm$ 0,01	8,54 $\pm$ 1,03
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,41 $\pm$ 0,07	0,009 $\pm$ 0,004	-0,40 $\pm$ 0,06	0,02 $\pm$ 0,01	+0,20 $\pm$ 0,01	10,79 $\pm$ 0,64
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,39 $\pm$ 0,06	0,007 $\pm$ 0,002	-0,36 $\pm$ 0,05	0,04 $\pm$ 0,01	+0,18 $\pm$ 0,01	10,44 $\pm$ 0,61

Condición	i_{Pa-min}	$E_{Ni^{+2}/Ni^{+3}}$	$i_{Ni^{+2}/Ni^{+3}}$	E_{O_2}	E_p	E_{Rep}
	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})		
0%Cl ⁻ HR lab	4,13 $\pm$ 0,42	+0,44 $\pm$ 0,01	4,16 $\pm$ 0,43	+0,51 $\pm$ 0,02	---	0,48 $\pm$ 0,02
5%Cl ⁻ HR lab	3,15 $\pm$ 0,37	---	---	---	+0,51 $\pm$ 0,51	-0,37 $\pm$ 0,01
0%Cl ⁻ 98%HR	4,89 $\pm$ 0,29	+0,45 $\pm$ 0,01	5,03 $\pm$ 0,42	+0,52 $\pm$ 0,01	---	0,52 $\pm$ 0,01
5%Cl ⁻ 98%HR	4,34 $\pm$ 0,46	---	---	---	+0,48 $\pm$ 0,48	-0,36 $\pm$ 0,02
0%Cl ⁻ H ₂ O	4,96 $\pm$ 0,12	+0,50 $\pm$ 0,01	4,97 $\pm$ 0,11	+0,57 $\pm$ 0,01	---	0,54 $\pm$ 0,01
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	4,50 $\pm$ 0,33	+0,48 $\pm$ 0,01	4,57 $\pm$ 0,34	+0,54 $\pm$ 0,01	---	0,54 $\pm$ 0,01

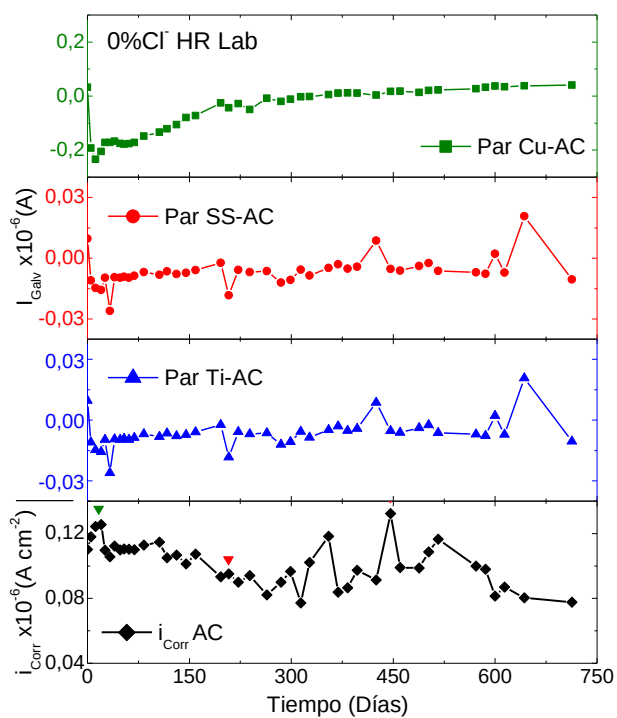
Tabla A-4. Parámetros electroquímicos medidos para el Ti en las CPP en los seis medios.

Condición	E_{Corr}	i_{Corr}	E_{Pa}	$I_{Pa-inicio}$	E_{O_2}	$I_{Pa-final}$
	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$	(V_{ECS})	$\times 10^{-6} (A.cm^{-2})$
0%Cl ⁻ HR lab	-0,40 $\pm$ 0,01	0,001 $\pm$ 0,0003	-0,38 $\pm$ 0,01	0,0020 $\pm$ 0,0004	+0,66 $\pm$ 0,04	1,14 $\pm$ 0,32
5%Cl ⁻ HR lab	-0,40 $\pm$ 0,02	0,005 $\pm$ 0,003	-0,38 $\pm$ 0,02	0,01 $\pm$ 0,01	+0,65 $\pm$ 0,01	1,13 $\pm$ 0,07
0%Cl ⁻ 98%HR	-0,35 $\pm$ 0,02	0,001 $\pm$ 0,0004	-0,33 $\pm$ 0,02	0,004 $\pm$ 0,002	+0,66 $\pm$ 0,01	1,22 $\pm$ 0,03
5%Cl ⁻ 98%HR	-0,40 $\pm$ 0,05	0,002 $\pm$ 0,001	-0,38 $\pm$ 0,05	0,007 $\pm$ 0,004	+0,65 $\pm$ 0,03	1,51 $\pm$ 0,21
0%Cl ⁻ H ₂ O	-0,29 $\pm$ 0,04	0,002 $\pm$ 0,001	-0,27 $\pm$ 0,04	0,007 $\pm$ 0,004	+0,71 $\pm$ 0,02	1,20 $\pm$ 0,03
0%Cl ⁻ H ₂ O+3,5%Cl ⁻	-0,39 $\pm$ 0,03	0,001 $\pm$ 0,001	-0,34 $\pm$ 0,003	0,004 $\pm$ 0,001	+0,69 $\pm$ 0,02	1,09 $\pm$ 0,08

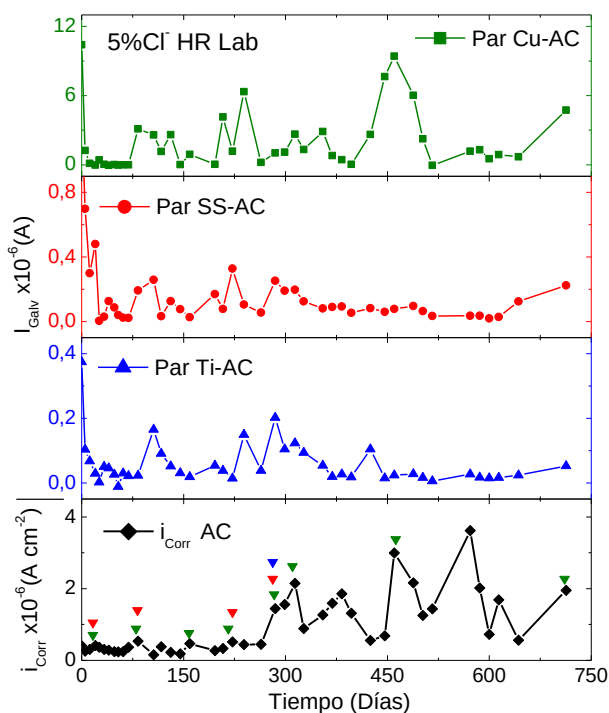
Anexo B

RELACIÓN ENTRE LA I_{GALV} DE LOS TRES PARES GALVÁNICOS Y LA i_{Corr} DEL AC

En este anexo se muestran y se comparan los valores promedios de la I_{Galv} de los tres pares analizados y la i_{Corr} promedio del AC en función del tiempo de exposición en cada condición. En las Figura B-1 y Figura B-2 se pueden ver los resultados de las medidas en los pares galvánicos con relación A:C de 1:1 y 1:7, respectivamente. Además, sobre la curva de i_{Corr} del AC vs tiempo se identificaron picos de corriente que también fueron registrados en las curvas I_{Galv} vs tiempo de los pares galvánicos. Estos picos de corriente se representan en las curvas con triángulos en color verde, azul y rojo, correspondientes a los pares Cu-AC, SS-AC y Ti-AC, respectivamente.



(a)



(b)

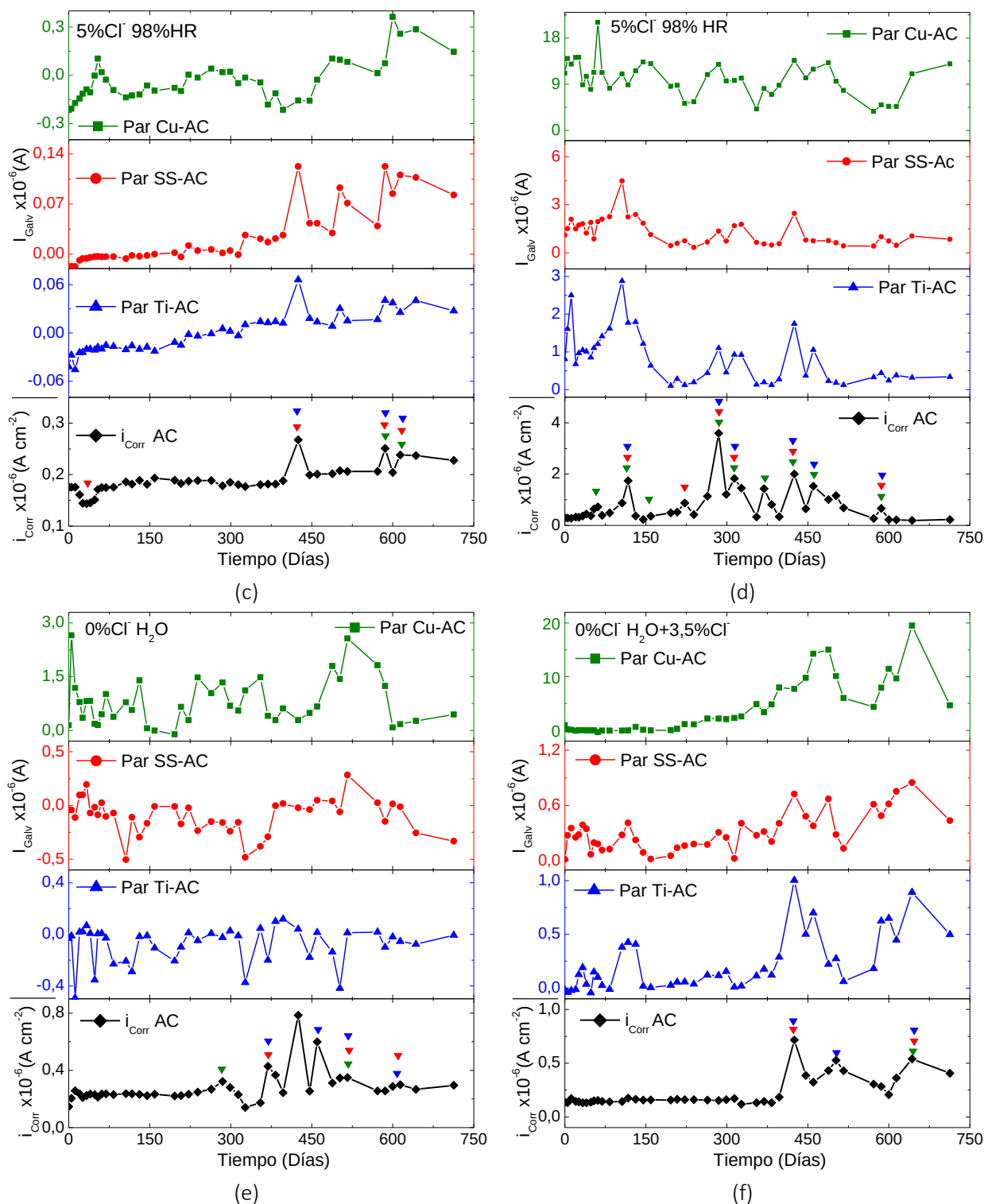
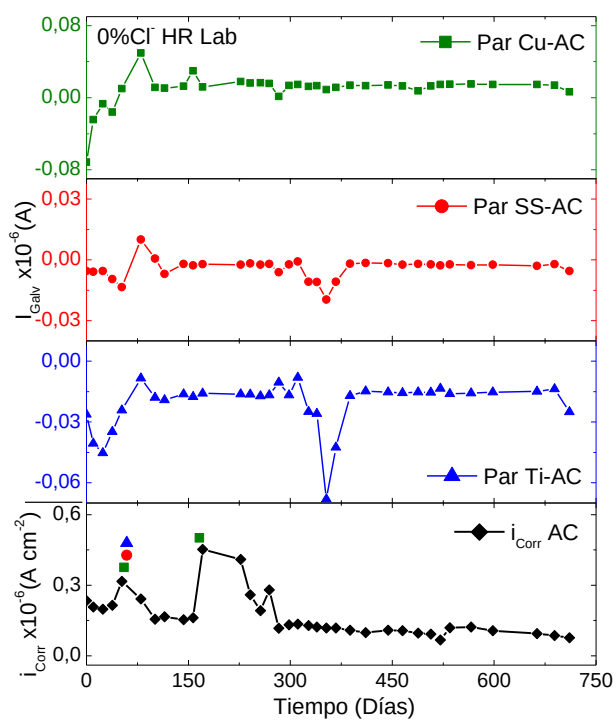
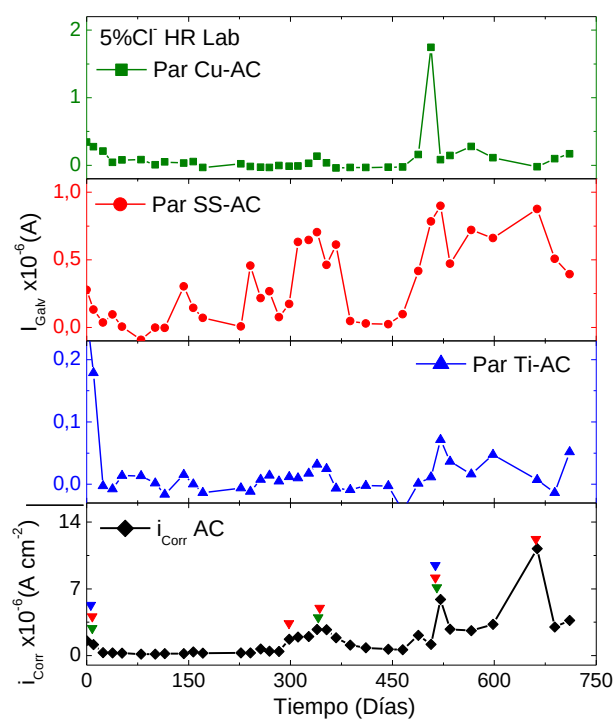


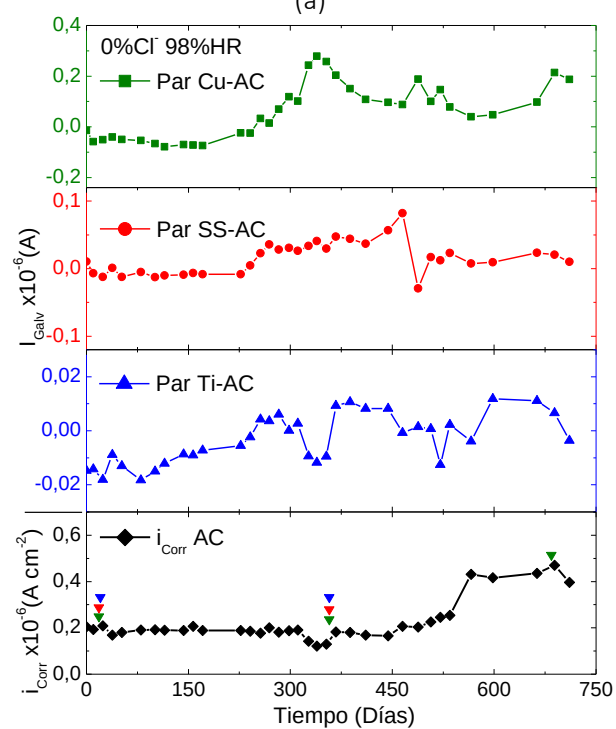
Figura B-1. Valores de i_{Corr} del AC (negro) y de I_{Galv} de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:1, expuestos a: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.



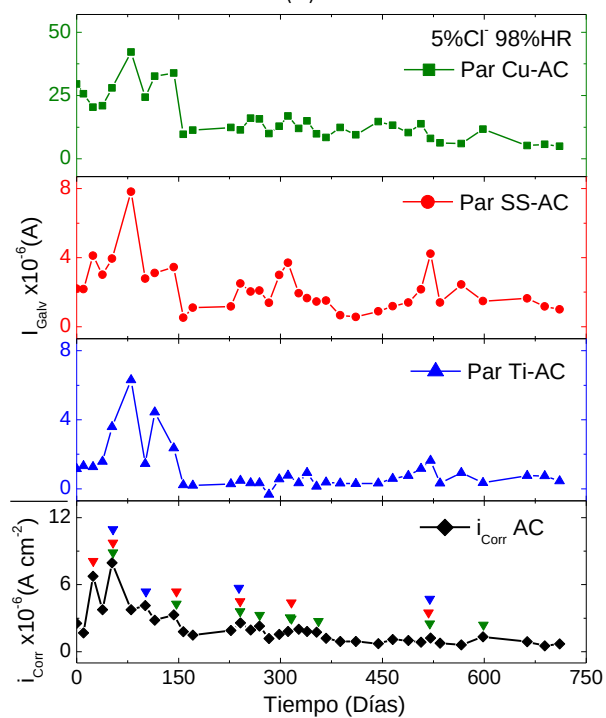
(a)



(b)



(c)



(d)

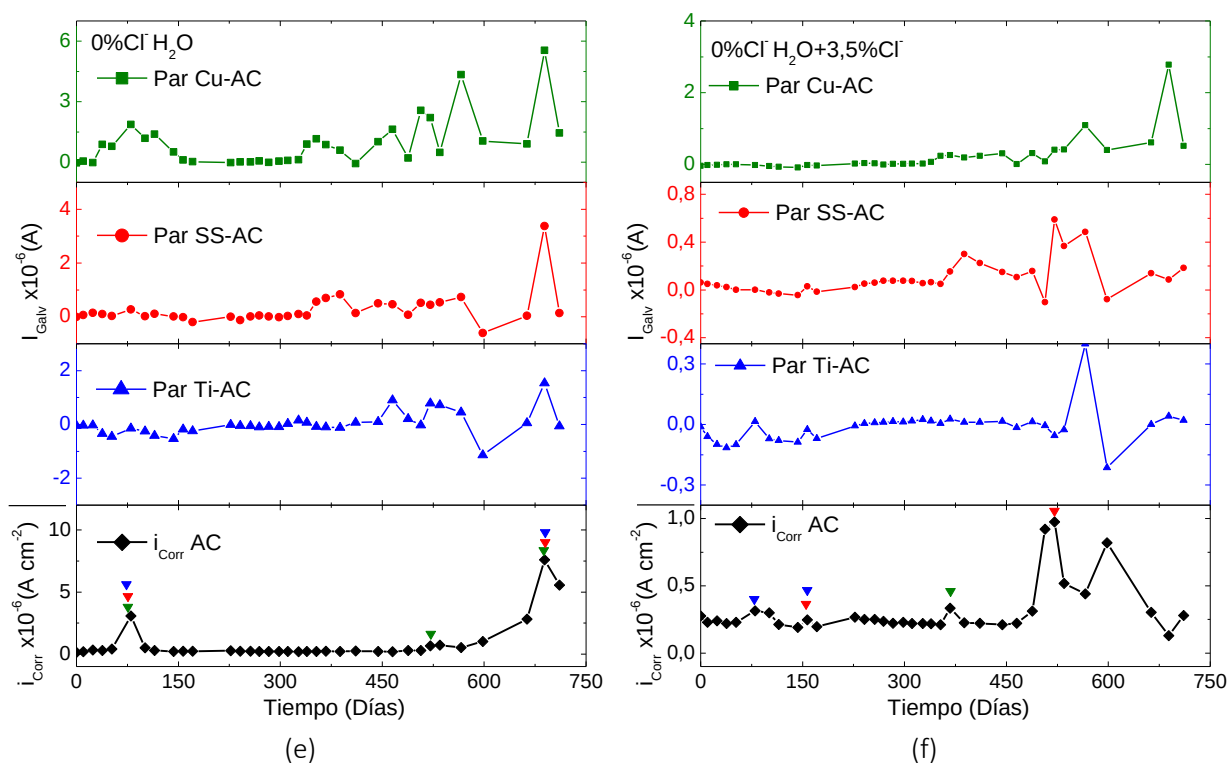


Figura B-2. Valores de i_{Corr} del AC (negro) y de I_{Galv} de los pares Cu-AC (verde), SS-AC (rojo) y Ti-AC (azul) con relación A:C 1:7, expuestos a: (a) 0%Cl⁻ HR lab, (b) 5%Cl⁻ HR lab, (c) 0%Cl⁻ 98%HR, (d) 5%Cl⁻ 98%HR, (e) 0%Cl⁻ H₂O y (f) 0%Cl⁻ H₂O+3,5%Cl⁻.