



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN

COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN EL HORMIGÓN

Manuel Edgardo Moreno

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GERNERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"**

Corrosión electroquímica de aceros en hormigón^(*)

En soluciones simuladas de poro y en probetas de hormigón

por Ing. Manuel Edgardo Moreno

Director

**Dra. Graciela Alvarez
Dr. Gustavo Duffó**

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

República Argentina

2000

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION C.A.C.
--

A mi esposa Marcela

A mi hijo Marcos

A mis padres

Agradecimientos

A mis directores Drs. Graciela Alvarez y Gustavo Duffo, por su dedicación, ayuda y por haber hecho la estadía confortable y cálida.

A los integrantes del Laboratorio LANAIS y del Grupo Cinética Electroquímica, en especial a Pascual Coronel, Claudio Lafont y Mabel Giordano por su permanente colaboración.

A Walter Morris, becario del CONICET, por su constante y desinteresado asesoramiento.

Al personal docente, administrativo y de servicios del Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato" de la Universidad Nacional de San Martín y la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Al Director del Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato", Dr. J. R. Galvele y a la Directora de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Dra. Alicia Sarce, por la ayuda que me brindaron y que agradezco profundamente.

Al personal de la Unidad de Actividades de Materiales, laboratorios de Metalografía, Microscopía electrónica de barrido y demás servicios.

A mis compañeros por haberme alegrado los días y a Ismael Nuñez por su oportuna ayuda.

RESUMEN

Se ha estudiado la susceptibilidad a la corrosión que presentan los aceros empleados como refuerzo en estructuras de hormigón armado a través del trazado de curvas de polarización. Este estudio se llevo a cabo en soluciones acuosas que simulan la composición de los poros del hormigón bajo diversas condiciones (hormigón no contaminado, débil y fuertemente carbonatado, contaminado con cloruros, etc). Para ello se han empleado soluciones de NaOH 0,9 M (pH 13.9), Ca(OH)_2 saturado (pH 12.5) y mezclas de carbonato más bicarbonato de sodio (pH 9) con y sin el agregado de cloruros. También se han preparado probetas de hormigón conteniendo segmentos de barras con el objetivo de comparar el desempeño obtenido con respecto a las soluciones simuladas de poro. Los resultados obtenidos de la simulación muestran el efecto benéfico de las condiciones altamente alcalinas sobre la corrosión localizada del acero provocada por los iones cloruro, estableciéndose en solución un valor límite de la relación $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ a partir de la cual se produce el fenómeno de picado. La situación más desfavorable se da en las soluciones que simulan hormigones débilmente carbonatados donde se observa corrosión generalizada y mayor susceptibilidad al picado. El trabajo fue complementado con la medición de la resistencia de la polarización para monitorear la evolución de la velocidad de corrosión en función del tiempo en soluciones simuladas y en probetas de hormigón. Se puede hacer una buena correlación entre los resultados obtenidos en solución de Ca(OH)_2 sin contaminar y las barras embebidas en hormigón preparadas con cemento portland normal.

ABSTRACT

The corrosion susceptibility of reinforcing steel bars (rebars) was studied by means of polarization curves. The study was performed using aqueous solutions that simulate the concrete pore solution composition under several conditions (uncontaminated concrete, weak and strong carbonation, contaminated with chloride ions, etc.) The solutions used were NaOH 0.9 M, saturated Ca(OH)_2 , and a mixture of sodium carbonate and bicarbonate. Concrete specimens containing rebar segments were also prepared in order to compare the steel corrosion performance obtained with the simulated concrete pore solutions. The simulation results show the beneficial effect of the highly alkaline conditions on the steel localized corrosion induced by chloride ions. A value of $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ among which pitting corrosion is observed was found. It was also found that this limits the steel passivation if the concrete pore achieves a pH close to 9 after carbonation occurs as a result of the reaction between the atmospheric CO_2 and the alkaline reserve present in the pore solution. Complementary polarization resistance (R_p) measurements were performed to monitor the evolution of the corrosion rate (CR) within time in simulated concrete pore solutions and concrete specimens. A good correlation was obtained when comparing the CR measurements performed on steel immersed in uncontaminated saturated Ca(OH)_2 solutions and rebar segments embedded in concrete prepared with ordinary Portland cement.

INDICE

1. INTRODUCCION AL HORMIGON ARMADO	1
1.1. Historia del Hormigón	1
1.2. Composición y características del hormigón armado	3
1.2.1. Cemento y adiciones	5
1.2.1.1. Obtención y constituyentes del cemento	5
1.2.1.2. Hidratación del cemento	6
1.2.1.3. Tipos de cementos Portland	7
1.2.1.4. Cementos Portland modificados	9
1.2.1.5. Estructura de la pasta de cemento	10
1.2.2. Agua	12
1.2.3. Agregados	13
1.2.4. Acero	14
1.3. Durabilidad del hormigón armado	16
1.3.1. Deterioro del hormigón	16
1.3.2. Corrosión de las armaduras en el hormigón armado	16
1.3.3. El estado pasivo del acero en el hormigón	18
1.3.4. Tipos de corrosión de las armaduras	19
1.3.4.1. Corrosión generalizada	20
1.3.4.2. Corrosión localizada	23
1.3.4.2.a. Corrosión por picaduras	23
1.3.4.2.b. Corrosión por rendijas	25
1.3.4.2.c. Corrosión bajo tensión	25
1.3.4.2.d. Corrosión por corrientes de interferencia	26
1.3.5. Factores acelerantes de la corrosión de las armaduras.	26
1.3.5.1. Contenido de humedad	27
1.3.5.2. Relación cloruros/oxhidrilos	28
1.3.5.3. Efecto de la temperatura	28
1.3.5.4. Macropores galvánicos	28
1.3.5.5. Estado superficial del acero	29
1.3.6. Efectos de la corrosión	29
1.4. Objetivos del presente trabajo	29

2. TECNICAS EXPERIMENTALES	41
2.1. Ensayos en soluciones simuladas de poros de hormigón	41
2.1.1. Materiales empleados	41
2.1.2. Soluciones	42
2.1.3. Celdas y equipos	42
2.1.4. Ensayos electroquímicos	43
2.1.4.1 Trazado de curvas de polarización	43
2.1.4.2 Medición de la resistencia de polarización	44
2.2. Ensayos de armaduras embebidas en hormigón	52
2.2.1. Materiales empleados	52
2.2.1.1. Armadura	52
2.2.1.2 Hormigón empleado	52
2.2.2. Fabricación de las probetas de hormigón armado	53
2.2.3. Equipos	55
2.2.4. Ensayos electroquímicos	55
2.2.4.1. Medición de la resistencia de polarización	56
2.2.4.2. Medición de la impedancia electroquímica	56
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	73
3.1. Curvas de polarización en soluciones simuladas de poro de hormigón	73
3.1.1. Solución NaOH 0,9 M (pH=13,9) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 10)	73
3.1.2. Solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=12,5) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 0,2)	74
3.1.3. Solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M (pH=9,0) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 1)	76
3.1.4. Solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M (pH=9,0) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 0,1)	77
3.2. Resistencia de polarización aparente y potencial de corrosión en soluciones simuladas de poros de hormigón.	79
3.2.1 Solución NaOH 0,9 M (pH=13,9) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 10)	79
3.2.2 Solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=12,5) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 0,2)	79
3.2.3 Solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M (pH=9,0) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 0,1)	80

3.2.4 Solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M (pH=9,0) + X [% m/v] Cl^- (X= 0 a 1)	81
3.3 Resistencia de polarización aparente y potencial de corrosión en armaduras embebidas en hormigón. Resistencia de la solución de poro del hormigón.	81
3.3.1. Hormigones base cemento portland normal	81
3.3.2. Hormigones base cemento resistente a sulfatos	82
3.3.3. Hormigones base cemento con escorias de altos hornos	83
3.3.4. Resistencia de la solución de poro del hormigón	83
4. DISCUSION	111
4.1. Curvas de polarización en soluciones que simulan los poros del hormigón	111
4.1.1 Soluciones altamente alcalinas NaOH 0,9 M y saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$	111
4.1.2 Soluciones que simulan poros de hormigón carbonatado.	113
4.2. Resistencia de polarización aparente y potencial de corrosión en soluciones que simulan los poros del hormigón.	117
4.2.1 En ausencia de iones cloruro	117
4.2.1.1. Solución NaOH 0,9 M (pH=13,9)	117
4.2.1.2 Solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=12,5)	117
4.2.1.3. Solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M (pH=9,0)	118
4.2.1.4. NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M (pH=9,0)	118
4.2.2 Influencia de los iones cloruro	119
4.3 Resistencia de polarización aparente y potencial a circuito abierto en armaduras embebidas en hormigón	125
4.4 Resistencia de la solución de poro del hormigón	126
5. CONCLUSIONES	140
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	146

1.-INTRODUCCION AL HORMIGON ARMADO

1.1.-Historia del hormigón

La búsqueda de materiales para unir piedras o ladrillos para fabricar paredes, pisos y fundaciones tiene una larga historia que se extiende hasta los tiempos del Neolítico. El uso de hormigones basados en cal para la construcción de pisos pulidos en el Neolítico situados en Galilea meridional fueron descritos por Malinowski y Garfinkeld [1991]. Mediciones realizadas con carbono 14 de granos y otros materiales encontrados en el lugar indican que fueron hechos alrededor del 7000 A.C. Las extensas zonas excavadas en calizas revelan que ya conocían la técnica de quemado o calcinación de la caliza para producir óxido de calcio (se calienta CaCO_3 por encima de 825°C para formar CaO) y que sumergiendo este producto en agua se obtiene una suspensión coloidal de Ca(OH)_2 .

Morteros basados en aglomerantes de cal fueron usados por los griegos. En general se agregó arena a los aglomerantes de cal para producir el mortero. Los morteros de cal son llamados morteros de aire puesto que endurecen después de secarse por reacción con el dióxido de carbono (CO_2) del aire. Los romanos perfeccionaron la preparación de morteros de cal. La excelencia y durabilidad de los morteros romanos se debía al cuidado en la mezcla y apisonado del mortero y no en la composición de la cal o alguna receta usada en el proceso de apagado de la cal. La razón residía en la cantidad de arena agregada al agua; mientras los griegos usaban una relación arena-cemento de 7:1, los romanos usaron 3:1. Los aglomerantes de fraguado hidráulico fueron primero desarrollados por los griegos y romanos. Estos cementos exhiben un aumento en la resistencia cuando están curados bajo agua después del fraguado. Ellos se logran agregando cenizas volcánicas (puzolanas) a la cal apagada y arena para producir un mortero que posee una resistencia superior comparada con las mezclas arena-cal y, una vez fraguados son más resistentes a la acción del agua. Estos cementos hidráulicos son conocidos como "cementos romanos". Las mezclas cal-puzolanas fueron descubiertas por los griegos alrededor del 700-600 A.C. Estos conocimientos fueron posteriormente transferidos a los romanos que lo usaron para construir hormigones desde el 150 A.C. El Panteón en Roma fue construido durante el reinado del emperador Adriano (120 D.C) con este tipo de aglomerantes, grava y arena. [Gani, 1997]

En la Edad Media, después de la declinación del imperio romano, disminuye el uso de los aglomerantes hidráulicos y los morteros preparados son de menor calidad.

En 1818 Vicat, en Francia, preparó un aglomerante romano artificial por calcinación de una mezcla artificial de calizas y arcillas. Este material fue el precursor del cemento portland. Las investigaciones de Vicat sobre el efecto de la composición de las materias primas usadas en la fabricación del cemento y sobre sus propiedades, revela que la caliza que forma cal hidráulica contiene sílice, alúmina, magnesia, manganeso y hierro en una proporción que va desde una quinta a una cuarta parte del total en peso. Vicat encontró que no pueden existir morteros perfectamente hidráulicos sin sílice y que las cales hidráulicas contienen arcillas.

El cemento portland fue patentado en 1824 por Joseph Apsdin. El cemento que produjo fue de mala calidad debido a la baja temperatura de calcinación usada. El cemento se llamó portland por que el producto tiene algún parecido con las rocas de la península de Pórtland (Gran Bretaña). A diferencia de los cementos romanos que resisten el agua sólo después que ha comenzado el fraguado, el cemento portland puede fraguar bajo el agua. Uno de los hijos de Apsdin, William, aumenta la calidad del cemento al usar una temperatura de calcinación mayor y logra que el clínquer de cemento esté parcialmente fundido. El primer uso extensivo del cemento pórtland fue en la construcción del sistema de alcantarillado de la ciudad de Londres entre 1859 y 1867. [Young, 1995]

El proceso moderno de alta temperatura para hacer cemento portland fue descubierto en 1884 por Issac Johnson, que calienta los ingredientes hasta una temperatura de fusión parcial. Esto no sólo acorta el tiempo de calcinación sino que también asegura la performance, resistencia y tiempo de fraguado del cemento. El procesamiento para ir de un clínquer duro producido por este proceso a un cemento fino fue simplificado por el uso de trituradoras de mandíbulas, que fue introducido en Inglaterra en 1862. El uso posteriormente creció por la introducción del hormigón armado, en el que la alta resistencia a la compresión del concreto es combinada con la, a su vez, muy alta resistencia a la tracción del acero. El hormigón armado fue patentado por un inglés, Wilkinson en 1885. Desde estos comienzos un gran número de hormigones armados patentados fueron desarrollados y usados en construcciones civiles.

En el siglo XIX hay una gran aumento en la producción de hierro en los altos hornos. Se producen aproximadamente igual volumen de hierro y escorias, de manera que al aumentar la producción de hierro aumenta la producción de escorias como un producto de descarte. Si estas escorias son rápidamente enfriadas forman un vidrio que cuando está finamente molido tiene propiedades hidráulicas y actúa como un cemento de fraguado lento cuando se mezcla con agua. La velocidad de fraguado aumenta en presencia de hidróxido de calcio. El potencial cementicio de las escorias de altos hornos fue descubierto por Emil Langen en Alemania en 1862. Él ha encontrado que cuando las escorias de altos hornos son mezcladas con cemento portland, el fraguado de éste produce suficiente hidróxido de calcio para activar las escorias.

Ya en el siglo XX, se encontraron fallas en las construcciones hechas con hormigones de cemento portland en los túneles de ferrocarriles en Francia. Las fallas se debían al ataque del cemento por las aguas subterráneas que contienen sulfatos disueltos. Para contrarrestar este efecto se desarrollaron cementos de alta alúmina (HAC) fundiendo bauxita (hidróxido de aluminio) con cal. El producto fue patentado en 1908 y era un cemento de fraguado hidráulico que no sólo resiste el ataque de los sulfatos sino que también fragua y endurece rápidamente. Ultimamente su uso es limitado, puesto que se ha encontrado que el cemento HAC falla si es expuesto a la combinación de alta humedad y temperatura. [Neville, 1975]

Finalmente en 1980 se dieron los dos mayores desarrollos recientes que han aumentado la producción de hormigones de alta resistencia por el uso de varias adiciones. La primera fue la mejora del diseño de mezcla por la adición de partículas extremadamente finas (microsílica), que rellena los huecos que existen entre las partículas de cemento mayores. El resultado es una matriz más compacta y un aumento de la resistencia. El segundo fue la adición de compuestos orgánicos que aumentan la fluidez de la mezcla de hormigón fresco, con la intención de usar menor cantidad de agua en la mezcla. Estos aditivos usados en la industria de la construcción han logrado un aumento en la resistencia a la compresión desde 20-40 MPa hasta 80-120 MPa.

1.2.- Composición y características del hormigón armado

El hormigón es uno de los materiales estructurales más importantes en la industria de la construcción mundial. Esto se debe a su gran versatilidad en formas, acabados y tamaños, fácil disponibilidad, excelentes propiedades mecánicas, bajo costo relativo y elevada durabilidad en ambientes agresivos para otros materiales. [Metha, 1986]

El hormigón es un sistema heterogéneo, constituido por dos componentes: agregados y pasta de cemento. La pasta de cemento, formada por cemento y agua, determina en el hormigón fresco, en alto grado, la trabajabilidad y la consistencia, y constituye, en el hormigón endurecido, la matriz que envuelve a los agregados y que determina la resistencia y la durabilidad del hormigón. A veces se adicionan pequeñas cantidades de ciertas sustancias, aditivos químicos y adiciones pulverulentas para conferir al hormigón fresco o endurecido propiedades especiales. Los agregados son una mezcla de arena y grava con una adecuada granulometría, y no solo cumplen la función de relleno (son mas baratos que el cemento), sino que influyen en sus propiedades y durabilidad.

El hormigón armado surge de la disposición conveniente de una armadura de acero en una matriz de hormigón. Se busca de esta manera aprovechar las ventajas de la unión. Es decir, combinar la alta resistencia a la tracción del acero con las muy buenas propiedades a la compresión del hormigón. Se aprovecha para ello la elevada adherencia entre ambos, que permite una correcta transferencia de propiedades mecánicas.

Para la fabricación del hormigón es necesario realizar la mezcla y amasado de los agregados y la pasta de cemento. El resultado de este proceso es un material que presenta una estructura porosa. Es esta estructura la que desempeña un papel muy importante en la determinación de las propiedades mecánicas y la durabilidad el hormigón.

La estructura del hormigón depende principalmente de [Metha, 1986]:

- a) Las características fisicoquímicas y dosificación de los componentes empleados en su elaboración (agregados, cemento, agua, aditivos, adiciones).
- b) Del procedimiento seguido para la puesta en obra.
- c) Del tipo de curado.

1.2.1.- Cemento y adiciones

1.2.1.1.- Obtención y constituyentes

El clínquer de cemento llamado portland es el aglomerante de uso mas extendido. El clínquer es un producto que se obtiene por cocción a unos 1500 °C en hornos rotativos (1 a 2 rpm) hasta la fusión parcial de una mezcla de materiales calcáreos (normalmente caliza, conchillas marinas, etc) con materiales argilíceos (arcillas y aluminosilicatos). El clínquer obtenido se presenta en forma de piedras porosas granuladas que son molidas en molinos de bolas [Gani, 1997]. Cuando se mezcla el clínquer de cemento con agua se forma una pasta capaz de fraguar y endurecer de forma progresiva.

Los constituyentes fundamentales del clínquer son:

ALITA : Silicato tricálcico (C_3S) : $SiO_2 \cdot 3 CaO$

BELITA : Silicato dicálcico (C_2S) : $SiO_2 \cdot 2 CaO$

Aluminato tricálcico (C_3A) : $Al_2O_3 \cdot 3 CaO$

CELITA : Ferroaluminato tetracálcico (AFC_4) : $Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 4 CaO$

Según las proporciones relativas de estos constituyentes se pueden obtener cementos con diferentes propiedades. Al costado de los constituyentes se han colocado la notación taquígrafica de óxidos. Según esta notacion las moléculas de H_2O , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 se expresan respectivamente como H, A, C, S, y el yeso ($SO_4Ca \cdot 2 H_2O$) como $C\hat{S}H_2$.

En la figura 1.2.1, se puede ver la estructura del clinker de cemento portland.

El cemento portland se obtiene por molienda de su clínquer con yeso, que actúa como regulador de fraguado. El cemento puede contener adiciones llamadas activas por su capacidad hidráulica, como puzolanas, cenizas volantes o escorias de altos hornos.

1.2.1.2.- Hidratación del cemento

En presencia de agua, los compuestos cristalinos anhidros que constituyen el cemento, se hidratan produciéndose una cristalización que conduce a un sistema de constituyentes hidratados estables llamados productos de hidratación. Como resultado de este proceso, la viscosidad aumenta bruscamente (*fraguado*), llegándose posteriormente a un producto endurecido. En la figura 1.2.2., puede observarse como varían las cantidades relativas de los compuestos, productos de la hidratación del cemento portland, en función del tiempo. (Neville, 1975).

Los parámetros mas importantes que pueden ser usados para caracterizar la hidratación del cemento son: la velocidad de reacción, la cantidad de calor liberado durante la hidratación, el desarrollo de la resistencia y la durabilidad. Ahora, los cuatro constituyentes principales del cemento tienen características de hidratación diferentes que pueden ser resumidas como sigue:

i) Cuando es mezclada con el agua, la fase C_3S se hidrata para formar $Ca(OH)_2$ cristalino (conocido como CH , hidroxido de calcio o portlandita) y el gel de $SiO_2 \cdot CaO$ (CSH) según la reacción:



El C_3S es el principal responsable del gran aumento inicial de la resistencia del cemento. Este libera una moderada cantidad de calor de hidratación. El $Ca(OH)_2$ producido por esta reacción y la siguiente pasa a constituir la reserva alcalina de los cementos que resulta de capital importancia en su durabilidad y que llevan el pH de la fase acuosa a valores entre 12,6 y 14.

ii) El C_2S reacciona lentamente y solamente empieza a contribuir significativamente a la resistencia despues del mes de colado. Tanto el C_3S como el C_2S contribuyen igualmente a la resistencia final. Puesto que el C_2S se hidrata lentamente, su calor de hidratación puede ser

disipado y no afecta significativamente la estructura del hormigon. La reacción de hidratación puede ser representada como:



iii) El C_3A (que reacciona inicialmente con el yeso si esta presente) es el compuesto menos deseable. Contribuye muy poco a la resistencia y libera una gran cantidad de calor de hidratación ($\Delta H = -362 \text{ kJ/mol}$); es responsable del fraguado instantáneo y es altamente susceptible al ataque por sulfatos. El yeso es normalmente agregado al cemento para reaccionar con el C_3A para ayudar a controlar la velocidad de hidratación y forma un aluminosulfato hidratado de calcio (etringita).

iv) El AFC_4 (que también reacciona inicialmente con el yeso) tiene una velocidad de reacción moderada como también lo es la cantidad de calor liberado. Contribuye muy poco a la resistencia, pero es mucho menos susceptible al ataque por sulfatos.

En la figura 1.2.3. se puede ver el desarrollo de la resistencia mecánica de cada una de las fases en función del tiempo. La figura 1.2.4 muestra la velocidad de hidratación de los constituyentes del cemento portland en la pasta de cemento.

1.2.1.3.- Tipos de cemento portland

A partir del conocimiento de los principales constituyentes es posible predecir las propiedades de un cemento dado. Más aún modificando la composición del cemento puede ser mejoradas las propiedades para ciertas aplicaciones. Esto provee la base para producir cementos portland con diferentes propiedades.

Hay muchas especificaciones diferentes para el cemento portland. La mas común es la establecida por la American Society for Testing and Materials (ASTM). Esta norma distingue cinco cementos portland, los que difieren solamente en la cantidad relativa de sus constituyentes. Las composiciones típicas de estos cementos se da en la *Tabla 1.1.1.*

Tabla 1.1.1. Composiciones típicas de cementos producidos en USA (Mindess, 1981)

Tipo	C ₃ S %	C ₂ S %	C ₃ A %	AFC ₄ %	C ₃ S _{H₂} agregado	ΔH _{Hidratación} (7 días, J / g)	Finura (Blaine, m ² /Kg.)
I	50	25	12	8	5	330	350
II	45	30	7	12	5	250	350
III	60	15	10	8	5	500	450
IV	25	50	5	12	4	210	300
V	40	40	4	10	4	250	350

Tipo I: (Normal (CPN)) es el tipo más común de cemento portland, usado por lo general en la construcciones que no estén expuestas a sulfatos provenientes del suelo o de aguas subterráneas.

Tipo II: (MCH, MRS) este cemento es usado cuando se requiere una moderada resistencia a sulfatos y un moderado calor de hidratación pero con una mayor rapidez en la ganancia de resistencia.

Tipo III: (Fraguado rápido (ARI)) este cemento no difiere mucho del “Tipo I”. Las propiedades de fraguado rápido son debidas principalmente a la mayor fineza del cemento y también, en menor medida, al mayor contenido de C₃S.

Tipo IV: (Bajo calor de hidratación (BCH)) este cemento fue desarrollado en USA para usarlo en la construcción de represas y diques masivos. Debido al menor contenido de C₃S y C₃A, tiene un desarrollo más lento de la resistencia que el cemento ordinario, pero la resistencia final es la misma. Se usa para grandes construcciones o en lugares con alta temperatura ambiente, donde el calor generado durante el fraguado y curado es difícil de disipar y el aumento de temperatura en el hormigón puede ser excesivamente grande y causar severa fisuración térmica.

Tipo V: (Resistente a Sulfatos (ARS)) los sulfatos presentes en las aguas subterráneas o suelos contaminados pueden atacar el cemento. En general la reacción entre los sulfatos y el cemento forma productos que causan la fisuración del cemento. La extensión del ataque

depende del tipo de sulfato presente en el agua (calcio, sodio o magnesio). Estos cementos se fabrican con contenidos de C_3A menor al 4 %.

Es de destacar que las propiedades finales generales de los hormigones endurecidos hechos con estos cementos son muy similares. En los cinco tipos, la suma de los contenidos de C_3S y C_2S es más o menos la misma: 75 % en peso.

1.2.1.4.- Cementos portland modificados

La ASTM define al cemento portland como “el producto obtenido por pulverización del clínker consistiendo esencialmente de silicato de calcio hidráulico al que solamente le ha sido agregado sulfato de calcio y/o agua”, aún cuando menores cantidades de adiciones de procesamiento tales como “ayuda molienda” pueden ser usados para facilitar la molienda y manipulación del cemento, siempre que no modifiquen las propiedades del producto final. Sin embargo hay otros materiales que, solos o más comunmente combinados con cemento portland, tienen propiedades cementicias en sí mismos. Estos materiales, tales como puzolanas y escorias de altos hornos son mezclados con cementos portland para producir una clase de cementos conocidos como cementos portland modificados (Mindess, 1983).

Los cementos pórtland modificados más comunes se describen a continuación:

Cementos Portland Puzolánicos: las puzolanas son partículas de sílice reactiva muy finamente molidas, que pueden reaccionar con el hidróxido de calcio en la pasta de cemento para producir más silicato de calcio hidratado ($C - S - H$).

Si bien hay puzolanas naturales tales como cenizas volcánicas, pumicitas y tierras diatomeas, las puzolanas sintéticas son las más comúnmente usadas. De estas últimas, las de mayor difusión son las cenizas volantes, que son los residuos inorgánicos obtenidos del carbón en las estaciones termoeléctricas. La adición de puzolanas usualmente reduce el calor de hidratación y la resistencia inicial, mientras que la resistencia final y la durabilidad pueden incrementarse.

Cementos Portland con Escorias: las escorias de altos hornos son un subproducto de la industria del hierro y el acero. Están compuestas principalmente de CaO , sílice y alúmina. Las

escorias, cuando son templadas para dar una estructura de sílice amorfa, se hidratan, siendo este proceso más rápido solamente cuando son activadas por otros materiales. En los cementos portland con escorias de altos hornos el hidróxido de calcio (suministrado por la hidratación del cemento portland) es usado como activador. El contenido de escorias puede variar desde 25 % hasta 90 %. Las escorias, en forma análoga a las puzolanas, se hidratan lentamente para producir C-S-H adicional. Sin embargo, a diferencia de éstas, hay suficiente cantidad de calcio en las escorias para mantener la reacción una vez que se ha iniciado; el óxido de calcio se necesita solamente al comienzo del proceso. Los cementos con escorias desarrollan más lentamente la resistencia que los cementos portland ordinarios y también tienen menor calor de hidratación. También mejora generalmente la resistencia a los sulfatos y otros agentes agresivos.

Cementos Supersulfatados: son producidos cuando las escorias son activadas con sulfato de calcio (CaSO_4) en combinación con una pequeña cantidad de CaO o cemento portland. Los cementos supersulfatados tienden a tener más bajo calor de hidratación que los cementos con escorias, pero ganan resistencia más rápidamente que cualquier cemento portland normal (ordinario). Tienen también una mayor resistencia a los sulfatos.

1.2.1.5.- Estructura de la pasta de cemento

La pasta de cemento hidratada a escala microscópica está formada por silicatos cálcicos hidratados (gel CSH), hidróxido de calcio (CH), aluminatos y ferritos cálcicos, sulfoaluminatos cálcicos y cemento anhidro, además de una extensa red de poros y capilares que pueden contener una cantidad variable de fase líquida.

Es esta última fase constitutiva del hormigón (red de poros y fase líquida) la que más afecta su durabilidad. Seguidamente se describe el proceso de hidratación del que resulta la estructura porosa, (figura 1.2.5.).

En agua, los granos de cemento tienden a juntarse en pequeños grupos dejando aberturas llenas de agua entre grupo y grupo. Cuando cada grano de cemento se hidrata, se forma un halo de gel alrededor del cemento y en algunas de las aberturas crecen cristales de hidróxido de calcio. Los halos reducen el contacto entre los granos de cemento y el agua pero

la reacción prosigue y, gradualmente el espacio entre los granos comienzan a rellenarse con gel. Los poros en el gel atrapan algo de agua y puede haber relictos de cemento no hidratado ubicados en los centros de los granos originales.

El gel de cemento no es suficiente para llenar completamente el espacio entre los grupos de granos. A medida que crece el gel y se constituye la pasta de cemento, el agua es atrapada en pasajes capilares. La hidratación continúa y como consecuencia, el volumen de agua disminuye hasta que es insuficiente para rellenar los capilares, por lo que se forman pequeñas burbujas de vapor.

Al principio los capilares están interconectados y así permanecen si la pasta tiene una alta relación agua/cemento original o si no se permite la hidratación en períodos largos. Se ha demostrado que, mientras se provea suficiente agua, la interconexión de los poros en el hormigón con bajas relaciones agua/cemento puede ser bloqueada. Altas relaciones agua/cemento dan estructuras porosas, donde el aire, agua y cualquier sal disuelta pueden penetrar en el interior de la masa del hormigón. En la figura 1.2.6 se muestra como varía el coeficiente de permeabilidad con la relación agua/cemento.

En todos los casos de la hidratación del cemento, resulta una estructura porosa de la que dependen propiedades fundamentales como la resistencia mecánica y la durabilidad. El tamaño de los poros varía desde pocos nanómetros hasta algunos milímetros. El volumen total de poros y su distribución dependen fundamentalmente de la relación agua/cemento de la mezcla, la forma y tiempo de curado, la introducción de aire en la mezcla, etc.

En una primera aproximación, puede decirse que la resistencia del hormigón es directamente proporcional al contenido de cemento e inversamente proporcional a la porosidad. Cualquier reducción en la relación agua/cemento mediante el uso de mezclas y granulometrías adecuadas, o agentes fluidificantes, va a incidir directamente sobre la resistencia mecánica y la permeabilidad. Las nuevas tecnologías sobre el hormigón de alta resistencia y durabilidad (alta performance) se basan en reducir la porosidad al máximo.

1.2.2.- Agua

La hidratación completa del cemento necesita alrededor del 40 % de su peso en agua. Un 23 % del agua se combina químicamente para dar productos de hidratación y el resto se adsorbe en la superficie del gel (San Juan Barbudo, 1992).

La cantidad de agua añadida inicialmente a la mezcla de agregados y cemento es siempre superior a la necesaria para la hidratación completa. Esto es así para dar trabajabilidad al hormigón, previa al moldeo. En general se usan relaciones agua/cemento superiores a 0,4. Para relaciones agua/cemento > 0,4 el volumen de gel formado es insuficiente para rellenar el espacio disponible y entonces algo de agua permanece sin reaccionar ni adsorberse. El agua en exceso constituye la fase acuosa del hormigón y es la responsable de la red de poros en el hormigón endurecido. Los principales iones presentes en la fase acuosa son: Ca^{2+} , OH^- , Na^+ , K^+ , y SO_4^{2-} . Los primeros provienen del Ca(OH)_2 , formado en la hidratación de los silicatos del cemento. Los iones alcalinos se incorporan con las materias primas de la elaboración del cemento. La presencia del ión sulfato se debe a los combustibles empleados en el horno de clinquerización, o al yeso añadido al clínquer como regulador de fraguado.

En general, cualquier agua potable es aceptable para hacer un hormigón. Sin embargo es posible fabricar hormigones de calidad aceptable con aguas que no responden a las normas estándar del agua potable. Las impurezas mezcladas en el agua pueden ocasionar no sólo un detrimento en la resistencia, sino también en el tiempo de fraguado, durabilidad y estabilidad volumétrica. Entre las impurezas destacamos (Mindess, 1983):

- Sólidos suspendidos: normalmente hasta 2000 ppm de arcillas o limo suspendido puede ser tolerado. Mayores cantidades pueden incrementar la demanda de agua, aumentar la contracción al secado o causar eflorescencia (depósitos de sal en la superficie del hormigón). Las algas u otras materias orgánicas suspendidas pueden interferir con la hidratación, retardando el fraguado y el desarrollo de la resistencia.

- Sólidos disueltos: el efecto de los sólidos disueltos depende de la naturaleza de éstos. Los carbonatos y bicarbonatos solubles pueden causar un fraguado rápido, y grandes cantidades de carbonato y sulfato pueden reducir la resistencia. Algunas aguas industriales no

tratadas pueden retardar el fraguado y el endurecimiento. Mientras que se pueden usar aguas de $\text{pH} < 7$, los ácidos orgánicos pueden afectar el endurecimiento y el asentamiento. Las aguas alcalinas que contienen NaOH o KOH pueden causar fraguado rápido y baja resistencia final.

- Agua de mar: el agua de mar tiende a causar un fraguado más rápido y alguna ganancia de resistencia debida a la acción de las sales de cloro, pero la resistencia final tiende a reducirse un 10-20 % comparada con un hormigón hecho con agua fresca. La presencia de iones cloruro también aumenta el riesgo de corrosión de las armaduras y es tan así que el agua de mar no debe ser usada en hormigón pretensado. Trabajos recientes indican que el agua de mar no debe de usarse de ser posible.

1.2.3.- Agregados

En el hormigón los agregados son una mezcla íntima de agregado grueso y arena de diversos tamaños. El agregado es mucho más barato que el cemento y, por lo tanto se coloca en la mezcla tanto como sea posible. Por lo menos el 70-80 % del volumen del hormigón está compuesto por agregado. El agregado no es simplemente relleno, sus propiedades químicas, físicas y térmicas influyen profundamente en la durabilidad y la resistencia del cemento. El material del agregado usualmente tiene una mayor estabilidad de volumen y mejor durabilidad que el cemento.

Los agregados se dividen normalmente en dos clases: agregados finos y gruesos. Como agregado grueso se puede utilizar grava (canto rodado) o piedra partida; éste debe estar preferentemente bien graduado entre el tamiz IRAM 4,75 mm y el correspondiente a su tamaño máximo.

Como agregado fino se utilizan en general arenas naturales de composición silícea. Las arenas trituradas sólo pueden usarse mezcladas con arenas naturales. La norma IRAM 1627 establece los límites de granulometría de los agregados finos normales ($< 4,75$ mm) y gruesos normales.

Las normas IRAM establecen que los agregados gruesos y finos deben estar libres de sustancias que sean reactivas con los álcalis del cemento, como así también fija límites a las

sustancias perjudiciales (partículas desmenuzables, blandas, ftanita, finos(pasa tamiz de 75 μm), etc. Una adecuada granulometría de los agregados resulta esencial para conseguir un hormigón de adecuada compacidad (San Juan Barbudo, 1992).

Parámetros tales como la distribución granulométrica y el coeficiente de forma influyen directamente en la resistencia y compacidad y por lo tanto, en la durabilidad del hormigón (San Juan Barbudo, 1992).

1.2.4.- Acero

La armadura de acero en el hormigón cumple la función de absorber las tensiones de tracción que actúan sobre la estructura. Según se haya sometido a la armadura a un tratamiento de tensión o no, el hormigón será pretensado, postensado o simplemente armado.

En el caso del hormigón simplemente armado, la norma IRAM-IAS establece los requerimientos de las armaduras utilizadas sean:

- Barras de acero conformadas de dureza natural (U 500-528). (figura 1.2.7)
- Alambres de acero (U 500-26)
- Barras de acero laminadas en caliente, lisas y de sección circular.(U 500-502)
- Barras de acero conformadas de dureza natural soldables (U 500-207)
- Mallas de alambre de aceros soldados (U 500-06)

Las características mecánicas que como mínimo deben garantizarse son:

- Límite de fluencia
- Resistencia a la tracción
- Alargamiento porcentual de rotura
- Aptitud al doblado y desdoblado
- Resistencia al corte en mallas de alambre soldadas

Otros requisitos adicionales que pueden ser exigidos dependiendo de la aplicación son:

- Soldabilidad
- Resistencia a la fatiga

Para el caso de las barras de acero conformadas de dureza natural (aceros ADN 420) y los alambres de acero(ver figura 1.2.8), los límites de composición química de colada y de producto para los elementos azufre y fósforo son los indicados en la *Tabla 1.1.2*.

Tabla 1.1.2. Límites de composición química de aceros de barras conformadas de dureza natural y alambres, según norma IRAM-IAS U 500-528.

Elemento	Análisis de colada	Análisis de producto
Azufre (S) máx (%)	0,050	0,058
Fósforo (P) máx (%)	0,040	0,048

El acero empleado en las armaduras es el llamado genéricamente de “construcción”. En general son aceros al carbono con un contenido medio entre 0.1 y 0.4 % en carbono.

Para los aceros soldables (aceros ADN 4205) se establecen límites de composición química, según normas IRAM-IAS U 500-207. Los límites de composición química de colada y de producto se indican en la tabla 1.1.3.

Tabla 1.1.3. Límites de composición químicas de aceros soldables, según norma U 500-207.

Elemento	C (máx. [%])	S (máx. [%])	P (máx. [%])	N (máx. [%])
Análisis de colada	0,22	0,050	0,050	0,012
Análisis de producto	0,24	0,055	0,055	0,013

En cuanto al hormigón pretensado, las normas IRAM-IAS U 500-07 y U 500-03 establecen los requerimientos para los cordones de dos o tres alambres y cordón de siete alambres respectivamente, usados en este tipo de estructuras.

1.3.- Durabilidad del hormigón armado

Además de las ventajas estructurales que resultan de la combinación de ambos materiales, el hormigón actúa como barrera física de las armaduras respecto del medio ambiente y posee características químicas que ofrecen al acero una excelente protección contra la corrosión. Sin embargo se comprobó que con el transcurso del tiempo el hormigón puede deteriorarse, tanto debido a procesos de degradación del propio hormigón como a través de la corrosión de sus armaduras.

1.3.1.- Deterioro del hormigón

Si el recubrimiento de hormigón sobre las armaduras no se mantiene en buenas condiciones, no se puede esperar un buen desempeño del hormigón armado. El hormigón se puede deteriorar por:

- Fisuración provocada por esfuerzos mecánicos de diversas fuentes.
- Erosión mecánica.
- Congelamiento, durante el cual, el agua retenida en la red de poros y canales solidifica presionando contra las paredes de los mismos hasta fisurar el hormigón.
- Ataque ácido que disuelve las fases alcalinas del hormigón.
- Ataque por sulfatos, que reaccionan con los componentes del hormigón formando productos muy voluminosos, los cuales presionan hasta fisurar la masa de hormigón.
- Reacción álcali-agregado debida a la reactividad de agregados gruesos de estructura amorfa frente al medio fuertemente alcalino, generando también fases voluminosas y fisuración.
- Ataque biológico, provocado por la acción de los metabolitos de microorganismos.
- Desalcalinización de las fases del cemento por efecto de un lavado continuo con agua.

1.3.2- Corrosión de las armaduras en el hormigón armado

La corrosión de la armadura en el hormigón es un proceso electroquímico en el que se produce la oxidación destructiva del acero, por el medio que lo rodea. La corrosión ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica la cual consiste de cuatro elementos principales (figura 1.3.1): a) un ánodo, donde ocurre la oxidación; b) un cátodo, donde ocurre la reducción; c) un conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de

electrones y d) un electrolito conductor, en este caso el hormigón, que permite el movimiento de los iones presentes en la fase acuosa.

La reacción anódica es la oxidación del hierro que se disuelve como ión ferroso, liberando electrones que emigran a través del metal hasta el cátodo:



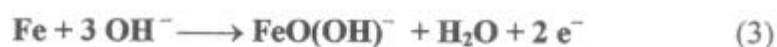
La reacción catódica más común disponible es la reducción del oxígeno disuelto en el agua para producir OH^{-} :



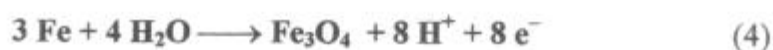
Es importante destacar que sin la presencia simultánea en el hormigón de oxígeno y humedad no es termodinámicamente posible la corrosión, y sin una cantidad mínima crítica, no es posible que se desarrolle con una velocidad apreciable.

Una forma de presentar las reacciones implicadas en un sistema de corrosión, es por medio de un diagrama de equilibrio potencial/pH, también conocido como diagrama de Pourbaix. Un diagrama simplificado potencial/pH para el sistema Fe-H₂O, a una temperatura de 25°C y a una concentración de iones disueltos (distintos que H^{+} y OH^{-}) de 1 molar, se muestra en la figura 1.3.2.

El diagrama de la figura 1.3.2 puede ser dividido en regiones principales indicadas como inmunidad, corrosión y pasividad. En las regiones de corrosión las reacciones anódicas que originan iones solubles Fe^{2+} (ecuación (1)) y FeO(OH)^{-} son termodinámicamente estables.



En la región de pasividad, la formación de óxidos muy estables tales como Fe_3O_4 y Fe_2O_3 crean una capa protectora de productos de corrosión sobre la superficie. Las reacciones que se producen son las siguientes:



Page (1975) sugiere que también juega un rol importante en la pasividad del hierro y el acero en ambiente de hormigón alcalino la existencia de una capa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en contacto íntimo con la superficie del acero que estabiliza el pH en el ámbito pasivo, y que puede explicar en parte la gran diferencia de concentración umbral para producir picado entre soluciones simuladas y probetas de hormigón.

Finalmente en la región de inmunidad, el Fe es termodinámicamente estable y no es posible la corrosión. Las líneas punteadas inclinadas en el diagrama indican las regiones de estabilidad termodinámica para el oxígeno (línea b, arriba) y el hidrógeno (línea a, abajo) en agua.

El diagrama de Pourbaix provee información acerca de si un proceso particular de corrosión es termodinámicamente posible, pero no provee información sobre la velocidad con que esta reacción puede proceder. La velocidad de reacción está determinada por la densidad de corriente, que es la cantidad de carga eléctrica por unidad de tiempo y de área que esta implicada en tal proceso de corrosión.

1.3.3.- El estado pasivo del acero en el hormigón

Debido al alto pH de la solución de poro del hormigón, como predice el diagrama de Pourbaix, el Fe de las armaduras de refuerzo del hormigón se mantiene en un estado pasivo y la corrosión es casi insignificante. La capa pasivante es una capa de óxidos submicroscópica, compacta y adherente sobre la superficie del acero (Gouda, 1966). El potencial de corrosión del acero en el hormigón varía sobre un amplio ámbito dependiendo de la disponibilidad de oxígeno (O_2) para la reacción catódica. Para estructuras de hormigón expuestas al aire, el nivel de oxígeno disuelto es suficiente para mantener el potencial de corrosión en el ámbito de +100 mV a -200 mV respecto al electrodo de cobre/sulfato de cobre (CSE). Estos valores asociados surgen de la norma C 876-91 de la ASTM que además de establecer la metodología para medir potenciales (V_{CSE}) en barras de refuerzo de hormigón armado, establece un criterio probabilístico de evaluación del estado del acero en base a esos potenciales medidos.

En la *Tabla 1.2.1* se expresa un criterio de los potenciales (V_{CSE}) del acero en hormigón que contempla la influencia de algunas variables ambientales y que es mas completa que la norma anteriormente mencionada (Tronconis de Rincón y col, 1997).

*Tabla 1.2.1.-Criterio de valoración de potenciales (V_{CSE}) del acero en hormigón.
H.R.:humedad relativa.*

Condición	Potencial (V_{CSE})	Observaciones	Riesgo de daño
Estado pasivo	+ 0,200 a -0,200	Ausencia de Cl^- pH> 12,5 H_2O (H.R.↑)	Despreciable
Corrosión localizada	- 0,200 a -0,600	Cl^- , O_2 , H_2O , (H.R.↑)	Alto
Corrosión uniforme	- 0,150 a -0,600	-Carbonatado O_2 , H_2O (H.R.↑)	Moderado Alto
	+ 0,200 a -0,150	-Carbonatado O_2 , seco (H.R.↓)	Bajo
	- 0,400 a -0,600	- Cl^- elevado, H_2O ó Carbonatado (H.R.↑)	Alto
Corrosión uniforme	< -0,600	↑ Cl^- , ↑ H_2O (sin O_2)	Despreciable

Sin embargo, dado que nunca se abarcan todas las situaciones posibles, se debe tener presente que la única medida que nos asegura el estado del sistema es el valor de la velocidad de corrosión. La diferencia de potenciales de corrosión permite diferenciar más bien distintos estados dentro de una misma estructura.

1.3.4.- Tipos de corrosión de las armaduras

En el hormigón armado, las formas que puede adoptar la corrosión de la armadura son diversas. Fontana (1967) ha clasificado los diferentes tipos de corrosión de acuerdo a la apariencia física del ataque : corrosión generalizada y corrosión localizada.

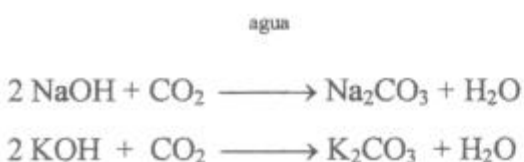
1.3.4.1.-Corrosión generalizada

La corrosión generalizada se produce por un descenso en la alcalinidad del hormigón que puede ser debido a una lixiviación por percolación y lavado de aguas puras o ligeramente ácidas, o por la reacción de los compuestos de carácter básico; NaOH, KOH y Ca(OH)₂, de la fase acuosa del hormigón con los componentes ácidos de la atmósfera (CO₂, SO₂, etc.) de lo que resulta una pérdida generalizada de la película pasiva. En la atmósfera el más abundante es el CO₂ por lo que cuando éste es la causa de la reducción de la alcalinidad, al proceso se lo denomina **carbonatación**.(figura 1.3.3.)

En la carbonatación, el dióxido de carbono de la atmósfera difunde en el hormigón a través de la red de capilares y poros, y reacciona con los componentes alcalinos de la fase acuosa originando un descenso del pH del material a valores por debajo de 9 (Alanis y col., 1994). La reacción principal que produce la disminución de pH es entre el CO₂ y el Ca(OH)₂ disuelto en el agua de poro, según:



aunque también se producen las siguientes reacciones:



además, parte del silicato de calcio hidratado (CSH) de la pasta de cemento participa en el proceso de carbonatación de acuerdo a la siguiente reacción (Shiessl, 1998):



La concentración de CO₂ en la atmósfera generalmente varía entre 0,03 y 0,1 mol % (Tuutti, 1982). Los valores mayores se aproximan a los de áreas urbanas densamente pobladas, mientras que los valores menores son valores medios de áreas rurales.

El deterioro causado por la carbonatación sobre la armadura puede ser predicho observando el correspondiente diagrama de Pourbaix para el sistema hierro/agua (figura 1.3.4). Al disminuir el pH hasta valores por debajo de 9 la película pasiva deja de ser estable, pasando a ser termodinámicamente posible la disolución del hierro, de forma tal que la armadura se corroe en forma generalizada.

Una característica de este proceso es la existencia de un frente de avance, llamado frente de carbonatación, que separa dos zonas con pH muy diferentes, una con pH mayor que 12,6 y otra con pH menor que 9. Este frente se puede apreciar visualmente mediante el rociado con fenolftaleína del hormigón, que produce una coloración rojo púrpura en la zona alcalina y se torna incolora en la zona carbonatada (figura 1.3.5). La profundidad de avance de esta zona carbonatada, que es un proceso controlado por difusión, sigue una ley del tipo:

$$x = K_1 \cdot (t)^{1/2}$$

donde x es la profundidad carbonatada, t el tiempo y K_1 una constante que depende de varios factores.

El frente de carbonatación avanza desde el exterior y cuando alcanza la armadura, la película de pasivación que protege al acero pierde su estabilidad y el metal se corroe en forma generalizada. Los productos de corrosión del acero, hidróxidos y óxidos hidratados del hierro, tienen un volumen varias veces mayor al del acero que reemplazan, por lo cual ejercen presión sobre la cubierta de hormigón hasta provocar fisuras, descascaramientos y delaminaciones.

La velocidad de avance de este frente carbonatado es de vital importancia para calcular el tiempo que tardará éste en llegar hasta la armadura. La velocidad de avance es fundamentalmente función de: a) el contenido de humedad del hormigón, b) su porosidad (y por lo tanto su relación agua/cemento) y c) su contenido en materia alcalina carbonatable.

Debido a que el mecanismo de la carbonatación comprende la difusión del CO_2 en el hormigón a través de la fase gaseosa de los poros y su disolución en el agua de los poros, el contenido en humedad resulta crucial. Si los poros están completamente secos, el CO_2 difunde fácilmente a través de la red de poros del hormigón pero no podrá reaccionar debido a la

ausencia de agua. Si los poros están completamente saturados, su penetración es muy lenta, puesto que la difusión del CO_2 en agua es 104 veces menor que en el aire. La presencia de agua en los poros del hormigón depende principalmente de la humedad relativa externa y el tamaño de poro (Parrot, 1987). Sólo cuando los poros están parcialmente llenos de agua (entre 50 y 80 %) es cuando se dan las condiciones óptimas para la carbonatación (Kobayashi, 1990; Andrade y col., 1995).(figura 1.3.6.).

La precipitación de CaCO_3 en las paredes de los poros reduce el tamaño de éstos, la distribución y la porosidad total del hormigón. Debido a ello el hormigón se hace mas denso y menos permeable.

La alcalinidad total disponible para reaccionar con el dióxido de carbono cambia con el contenido y el tipo de cemento. En general, el cemento portland ordinario contiene cerca de 65 % de CaO y 0,5 – 1,5 % Na_2O y K_2O . En un cemento de escorias de altos hornos la cantidad de CaO puede disminuir a cerca del 44 % dependiendo del contenido de escorias en el cemento. Para otros cementos mezclas, la cantidad de CaO está entre los valores anteriormente mencionados. La capacidad de unión para el CO_2 es proporcional a la cantidad de componentes alcalinos en el cemento.

Otros factores que aumentan la penetración de CO_2 o facilitan el proceso de carbonatación son: el aumento del tiempo de curado y la humedad en la condición de curado, las condiciones de exposición ambiental (aumento de la temperatura y aumento de la concentración de anhídrido carbónico).

El proceso de carbonatación produce cambios en la composición de las soluciones de poro. En el estado final la solución de poro consiste en una solución acuosa diluida de carbonatos y bicarbonatos (Sergi, 1986; Venuat, 1969). La concentración de CO_3^{-2} y HCO_3^- puede variar sobre un amplio ámbito siendo función del contenido de álcali del cemento y la presión parcial del CO_2 atmosférico (Alonso y Andrade, 1989)

1.3.4.2.- Corrosión localizada

La corrosión localizada es un tipo de corrosión en la que el ataque se produce en zonas muy pequeñas, en algunos casos imposibles de detectar, y la cantidad de material disuelto no guarda ninguna relación con el daño que puede ocasionar.

Para el caso del hormigón, hay varios agentes desencadenantes de la corrosión localizada y cada uno de ellos está asociado a determinadas fuentes de suministro. Por ejemplo, puede ser debida a iones depasivantes (cloruros, sulfatos, sulfuros, etc.) que provienen de la materia prima, de aditivos o por penetración desde el exterior; se pueden formar pilas entre zonas de distinto pH o de diferente aireación, generalmente asociadas a la presencia de fisuras; o pueden formarse pares galvánicos, debido al contacto eléctrico entre distintos materiales; y corrientes erráticas por fugas eléctricas.(Tronconis de Rincón, 1997)

1.3.4.2.a.-Corrosión por picaduras

La situación más agresiva y la responsable del mayor número de casos de corrosión localizada es debido a la presencia de cloruros. Los iones sulfuro y sulfato son mucho menos frecuentes, y por ende, menos peligrosos que los cloruros.

Los iones cloruro pueden destruir en forma puntual la capa pasivante, lo que provoca un tipo de corrosión denominado picado. Los cloruros pueden estar en el hormigón debido al uso de materiales contaminados en el diseño de la mezcla, o bien porque penetran desde el exterior a través de la red de poros del hormigón.

Para que se inicie el proceso de picado es necesario que se alcance una concentración crítica de iones Cl^- en las inmediaciones de la barra. Por debajo de esta concentración crítica no existe la posibilidad de picado. Este valor umbral depende de varios factores, a saber, el tipo de cemento (finura, contenido de yeso, contenido de aluminato tricálcico, etc.), proporción de cemento, relación agua/cemento, contenido de humedad, etc. No es fácil determinar un valor límite de cloruros capaz de depasivar las armaduras, pero un valor medio generalmente aceptado es de 0,4 % en relación al peso de cemento. (figura 1.3.7).

Uno de los problemas que presenta la determinación de este valor umbral es el hecho de que las fases aluminato-ferríticas se combinan con los cloruros para dar cloro aluminatos ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, denominada “Sal de Friedel”) que quedan formando parte de las fases sólidas del cemento hidratado:

Sólo resultan peligrosos los cloruros que permanecen disueltos en la fase acuosa de los poros. A esto se agrega que parte de los cloruros combinados pueden volver a disolución por efecto de procesos tales como la carbonatación.

Si los iones cloruro provienen del exterior y llegan a la barra por un proceso difusivo, la cantidad de cloruros se irá incrementando con el tiempo y podrá eventualmente alcanzar el valor umbral; y de esto se deduce la existencia de un período previo al inicio del picado. Uno de los factores más influyentes en éste, caso es la permeabilidad del hormigón, la que depende entre otros factores de su calidad, de la naturaleza química del cemento original, tanto como de la naturaleza de la red de poros y de las condiciones a las que es expuesto. El tiempo que tardan en llegar los cloruros a la armadura depende de los factores mencionados y de otros como la concentración en el medio exterior, de la naturaleza del catión que acompaña al cloruro, de la temperatura, y del ancho y densidad de fisuras presentes, puesto que éstas constituyen caminos rápidos para la penetración de iones agresivos hasta la armadura. La profundidad “x” que alcanzan los cloruros a un tiempo “t”, cuando penetran por difusión responde a la ecuación:

$$x = K_2 * (t)^{1/2}$$

donde K_2 es una constante que depende de los factores mencionados.

Como se ha mencionado, la presencia de una cantidad suficiente de iones cloruros libres en la superficie de la barra causa la ruptura de la capa pasiva que protege el acero. De acuerdo a Haussmann (1967), el valor umbral es función de la relación entre la concentración de iones cloruros e hidroxilo y es tal que no se produce picado si:

$$\{[\text{Cl}^-] / [\text{OH}^-]\} \leq 0,61$$

donde $[Cl^-]$ y $[OH^-]$ son las concentraciones en moles por litro de iones cloruros y oxhidrilos, respectivamente. Sin embargo este trabajo esta basado en ensayos con barras de acero inmersas en soluciones simuladas de poro. Algunos autores (Pettersson, 1995; Kayyali, 1988) indican que esta relación puede tomar valores en el ámbito entre 2,5 y 6, dependiendo de la relación agua / cemento y las condiciones de curado del hormigón analizado.

1.3.4.2.b.- Corrosión por rendijas

La corrosión de este tipo ocurre cuando en la superficie del metal existe un espacio lo suficientemente pequeño como para evitar el acceso continuo de electrolito y oxígeno a la zona, cuyo resultado es la aparición de regiones en donde el ataque progresa a altas velocidades, con un mecanismo similar al del picado. Existen varias situaciones que pueden conducir a este daño, por ejemplo, cuando se usan barras revestidas con pintura epoxy, las grietas generadas en la resina epoxy permiten que el medio agresivo llegue hasta la armadura. El deterioro de la adherencia entre el acero y el recubrimiento se puede producir por un daño mecánico (durante el doblado de las varillas, por ejemplo) o por procesos electroquímicos sobre el acero que pudieran darse en el hormigón.

1.3.4.2.c.- Corrosión bajo tensión

Es el tipo de corrosión que se produce cuando un material está simultáneamente en contacto con un medio agresivo y en presencia de tensiones de tracción, y que se manifiesta por la aparición de fisuras y roturas a niveles muy bajos de tensiones mecánicas.

Esto ocurre preferentemente en los hormigones pre y postensados, donde se utilizan en general aceros de alta resistencia, y donde es posible el acceso de hidrógeno al material, generado por la corrosión del acero o por protección catódica, por ejemplo. Este fenómeno está asociado a una mala calidad del hormigón (mal llenado de las vainas) y a la presencia de determinados iones, generalmente aportados por algunos aditivos. El daño generado es del tipo catastrófico, ya que está asociado a una pérdida de ductilidad del acero y a la fractura de la armadura.

1.3.4.2.d.- Corrosión por corrientes de interferencia.

Las corrientes de interferencia, también llamadas vagabundas, erráticas o de fuga, son definidas como las corrientes que fluyen por la estructura y que no forman parte de una celda electroquímica específica. Para que ocurra corrosión por corrientes de interferencia debe existir un intercambio de corrientes entre una estructura metálica y un electrolito. La corriente continua es la que tiene un efecto más pronunciado sobre la corrosión ya que fluye continuamente en un solo sentido.

Las fuentes más comunes de este tipo de corriente son los sistemas de protección catódica operando en las cercanías de estructuras de hormigón armado, sistemas de potencia eléctrica como trenes eléctricos, o máquinas de soldar. Si en el entorno de las zonas donde se producen los gradientes de voltaje, se encuentra situada una estructura de hormigón reforzada con acero, puede ocurrir, que el punto de entrada de corriente a la estructura actúe como cátodo, pero la salida actúe como ánodo, corroyéndose el metal.

Es importante destacar que si el acero se encuentra pasivado en un hormigón no contaminado con cloruros, la corriente de interferencia no produciría corrosión alguna mientras el material esté en la zona de inmunidad del correspondiente diagrama de Pourbaix.

1.3.5.- Factores acelerantes de la corrosión de armaduras.

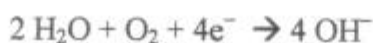
Una vez que se produjo el depasivado del acero y se inicia el proceso corrosivo, éste es importante, en términos de vida útil del material, si se encuentra presente una cantidad mínima de oxígeno y humedad; por lo que los factores que fijan la cinética del proceso de corrosión son:

- a) El contenido de humedad, que a su vez determina la disponibilidad de oxígeno en las cercanías de las armaduras,
- b) La proporción de cloruros
- c) La temperatura
- d) La existencia de macropares galvánicos y
- e) Estado superficial del acero.

1.3.5.1.- Contenido de humedad

El hormigón es un material que absorbe con facilidad la humedad ambiente, y que a su vez, se seca muy despacio. En condiciones de no inmersión, si la humedad exterior es constante, se establece un equilibrio entre el contenido de humedad en el interior del hormigón y la humedad relativa ambiental (H.R.); pero si la humedad exterior oscila, el interior del hormigón no puede seguir los cambios a la misma velocidad, dando como resultado que sólo la capa exterior de la estructura es la que se mantiene en equilibrio con la HR exterior. En la mayoría de los hormigones, a partir de 3 ó 4 cm del medio exterior, los poros siempre se encuentran saturados o casi saturados de humedad. Este comportamiento está muy influenciado por la porosidad, ya que hormigones muy porosos permitirán una respiración más profunda que los hormigones más densos, que solo respirarán en los 1 o 2 cm más externos. Esta circunstancia tiene diversas consecuencias que deberán ser tenidas en cuenta en el momento de valorar el estado en que se encuentran las armaduras situadas a determinada profundidad. (figura 1.3.8.)

El contenido de humedad es el factor que más influye en la velocidad de corrosión, ya que el agua es imprescindible porque no sólo permite la movilidad de los iones a través del electrolito, sino que también interviene en el proceso catódico de reducción de oxígeno en medios neutros o básicos a través de la reacción:



Si los poros están saturados de humedad (figura 1.3.9.), la resistividad será pequeña. Esto facilitaría el fenómeno de corrosión, pero hay que tener en cuenta que el oxígeno primero tiene que disolverse en el agua para poder alcanzar la armadura. En este caso se dice que el proceso está controlado por el acceso de oxígeno, y por lo tanto las velocidades de corrosión producidas serán moderadas o bajas, como ocurre en estructuras sumergidas a cierta profundidad. Si los poros contienen poca humedad, entonces la resistividad será muy elevada y el proceso de corrosión se encuentra muy dificultado, originando velocidades de corrosión bajas aunque el hormigón se encuentre en presencia de cloruros y carbonatado. Las máximas velocidades de corrosión se manifiestan en hormigones con contenidos altos de humedad, pero sin saturación de poros. En este caso, el oxígeno llega libremente hasta las armaduras, y

la resistividad del material es lo suficientemente baja como para permitir altas velocidades de corrosión.

1.3.5.2.- Relación cloruros/oxhidrilos

Ya se ha hablado acerca de este tema en 1.3.4.2.a. Aunque no se ha establecido fehacientemente una relación cuantitativa entre la relación Cl^-/OH^- y la velocidad de corrosión, se ha constatado un incremento en la velocidad de corrosión con el aumento de dicha relación.

1.3.5.3.- Efecto de la temperatura:

La temperatura juega un papel importante en los procesos de deterioro del hormigón, ya que por un lado su incremento permite mayor difusividad de las especies e incrementos en las cinéticas del electrodo, pero su disminución puede dar lugar a condensaciones que a su vez pueden permitir aumentos locales en la humedad del material. También es importante destacar que los tres factores ambientales (humedad, oxígeno y temperatura) tienen efectos contrapuestos, por lo que es complicado predecir el efecto de la corrosión en los aceros a partir del conocimiento de uno de ellos. Esta característica del “efecto inversor” (por ejemplo, a mayor humedad se facilita la corrosión, pero a su vez se dificulta el acceso de oxígeno hasta la armadura; o bien que el aumento de la temperatura acelera la corrosión pero disminuye la condensación) lleva generalmente a predicciones erróneas respecto del comportamiento de las armaduras.

1.3.5.4.- Macropares galvánicos:

Se entiende como macropar galvánico a las pilas de corrosión que se generan cuando dos materiales diferentes, o el mismo material en distintas condiciones, se encuentran en contacto eléctrico entre sí, donde uno de ellos (el de menor potencial de electrodo) actúa como ánodo disolviéndose, y el otro (el de mayor potencial de electrodo) actúa como cátodo ocurriendo sobre él las reacciones de reducción. Un ejemplo característico de este tipo de corrosión se presenta en tableros donde las armaduras externas están en contacto con cloruros, mientras que las internas, conectadas entre sí, permanecen pasivas (figura 1.3.10). Cuando se produce esta situación, se incrementa la velocidad de corrosión del material menos noble,

respecto a si estuviera aislado. Un factor importante a tener en cuenta en estos casos, es la resistividad del material entre las armaduras.(Alanis y col., 1994).

1.3.5.5.- Estado superficial del acero:

Siendo la superficie del acero la primera interfase con el medio, es lógico pensar que su estado superficial afectará las reacciones que tendrán lugar en contacto con él. En términos generales, el acero cuya superficie posee la cubierta de óxidos provenientes del proceso de conformado (*mill scale*) será menos reactivo que aquel cuya superficie está libre de dicha capa. Sin embargo, la presencia de productos de oxidación producidos por la corrosión atmosférica no necesariamente demuestran igual comportamiento, ya que incluso es probable que dichos productos se encuentran contaminados con iones agresivos, tales como el cloruro, que propician la corrosión.

1.3.6.- Efectos de la Corrosión

La corrosión se manifiesta sobre el acero disminuyendo su capacidad mecánica al disminuir la sección eficaz; sobre el hormigón, fisurado debido a la presencia de productos de corrosión más voluminosos que el acero que lo origina, y sobre la adherencia acero/hormigón, que impide que se ponga de manifiesto el efecto sinérgico que sobre las propiedades mecánicas de una estructura presenta el hormigón combinado con el acero. La figura 1.3.11. muestra la generación de fisuras y la delaminación del hormigón (desprendimiento de la cubierta de hormigón y exposición de las barras de acero) debidas al proceso de carbonatación.

1.4.- Objetivos del presente trabajo

En el marco del programa de gestión de residuos radiactivos de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) se incluye el diseño y construcción de una facilidad para la disposición final de residuos de media actividad. La gestión de estos residuos requiere garantizar una protección segura del medio ambiente por un período de 300 años. El criterio aplicado para lograr este objetivo es la utilización de barreras múltiples, independientes y

redundantes. Entre los componentes más importantes de las barreras ingenieriles que se prevee utilizar se encuentran la bóveda y el contenedor de hormigón armado. La durabilidad de los mismos tiene fundamental importancia en la integridad de la facilidad. Por consiguiente, se hace imperativo la obtención de información sobre uno de los más frecuentes procesos de degradación del hormigón armado como son los procesos derivados de la corrosión de las armaduras. En este marco se inscribe esta tesis que abarca, por las limitaciones obvias en tiempo, la primera etapa de investigación de la corrosión de las barras de refuerzo inmersas en matrices de hormigón así como también ensayos en soluciones simuladas de poro de hormigón, a fin de caracterizar el comportamiento del acero en medio alcalino.

En el presente trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento a la corrosión de aceros de construcción en soluciones similares a las que pueden existir en los poros de estructuras de hormigón alcalino y carbonatado. Se determinó el efecto de la presencia de iones cloruro, un contaminante salino frecuentemente presente en las estructuras de hormigón. También se realizó el monitoreo del potencial de corrosión y la corriente de corrosión, por el método de resistencia de polarización en los sistemas previamente descritos. Este conocimiento, como se verá en el desarrollo de este trabajo; ayuda a interpretar los resultados de un sistema complejo como son las estructuras de hormigón armado, a partir de sistemas más sencillos.

Por último, se realizaron ensayos electroquímicos en probetas de hormigón armado con tres tipos diferentes de cementos base (cementos portland normal, cementos de alta resistencia a sulfatos y cementos con escorias de alto horno). Las formulaciones fueron realizadas por personal del grupo de construcciones del INTI a requerimiento de la CNEA. Se evaluó el comportamiento a la corrosión de las probetas de hormigón en las primeras etapas del curado y su similitud con el comportamiento electroquímico de las soluciones simuladas.

Este y otros estudios complementarios permitirán fijar criterios para la selección del mejor material para el contenedor, la estimación de la durabilidad del mismo, así como los métodos de seguimiento y control de las estructuras.



Figura 1.2.1.-Microestructura de un clínquer comercial. Los cristales de alita son grises y los de belita redondeados y más oscuros. Las fases entre alita y belita son la ferrita (blanca) y C_3A (oscura). Los poros son negros (redibujado desde una micrografía de Scrivener, 1989)

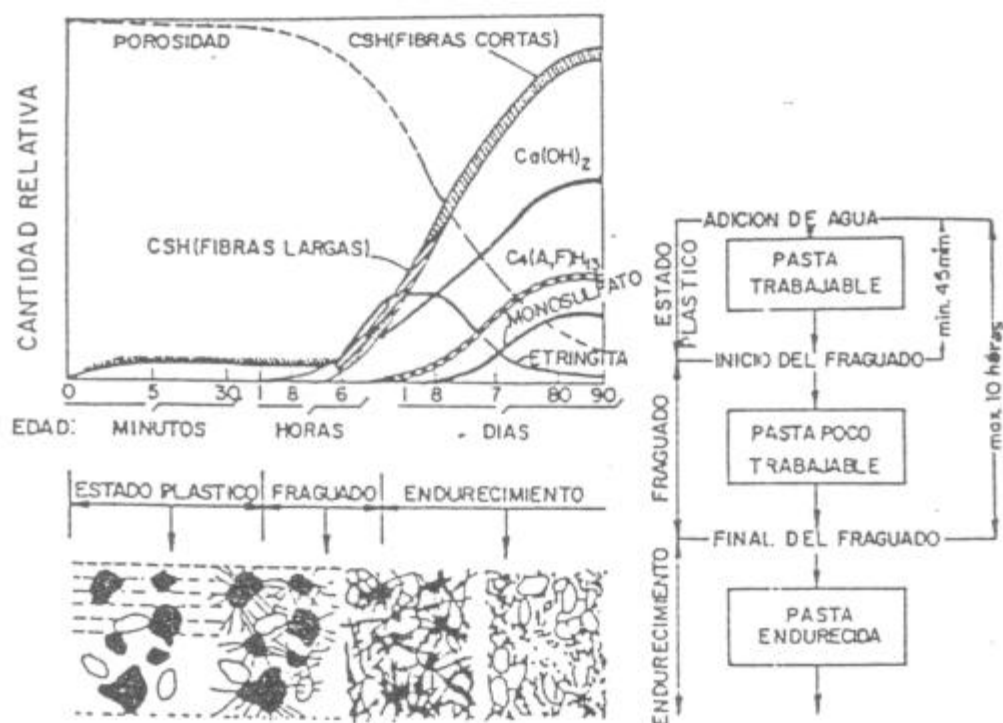


Figura 1.2.2.-Variación de las cantidades relativas de los productos de hidratación del cemento Portland en función del tiempo. Se puede apreciar que durante el fraguado comienzan a aumentar el $Ca(OH)_2$ y el CSH formado, lo que hace crecer la viscosidad.

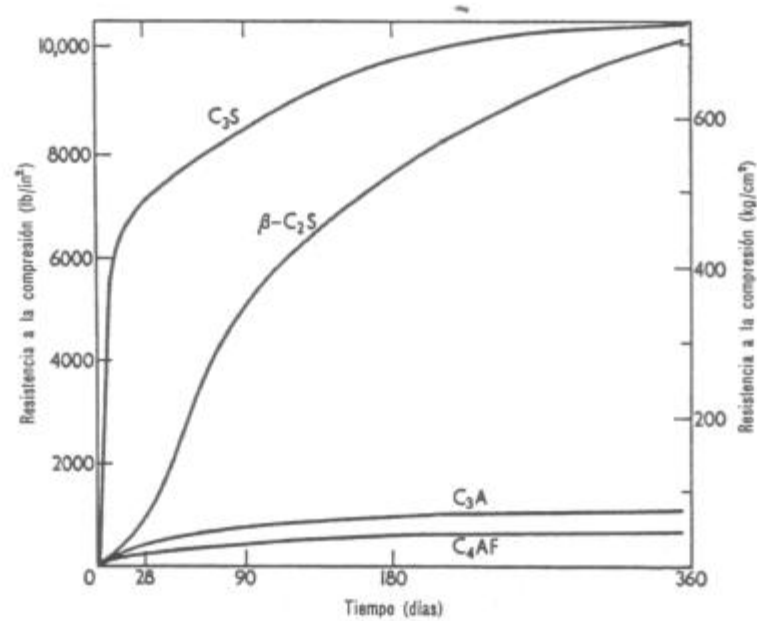


Figura 1.2.3.-Desarrollo de la resistencia mecánica de los constituyentes del cemento en función del tiempo. C₃S: Alita; C₂S: Belita; C₃A: Aluminato tricálcico; C₄AF: Celita .

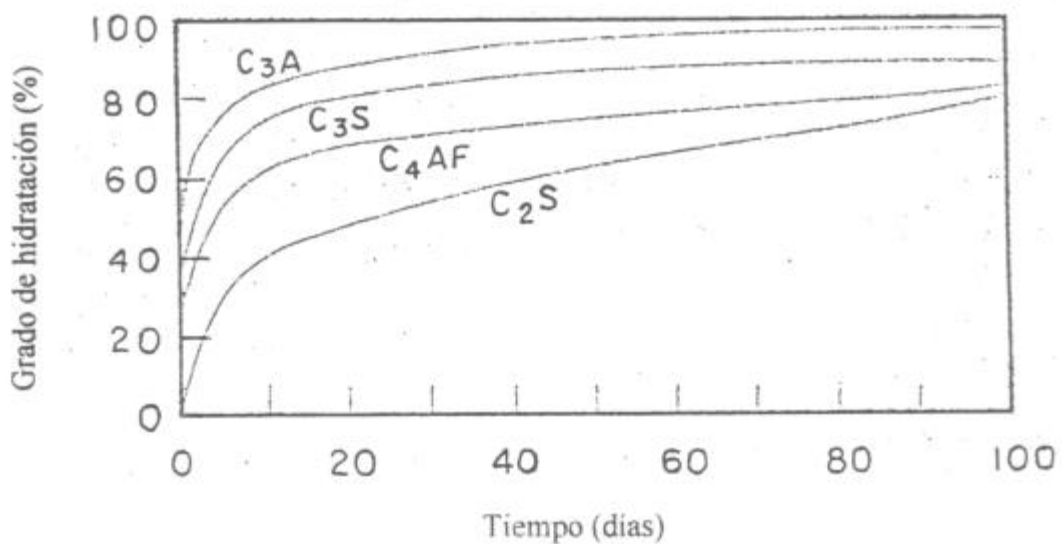


Figura 1.2.4.-Velocidad de hidratación de los constituyentes del cemento en la pasta de cemento pórtland normal (CPN). C₃S: Alita; C₂S: Belita; C₃A: Aluminato tricálcico; C₄AF: Celita .

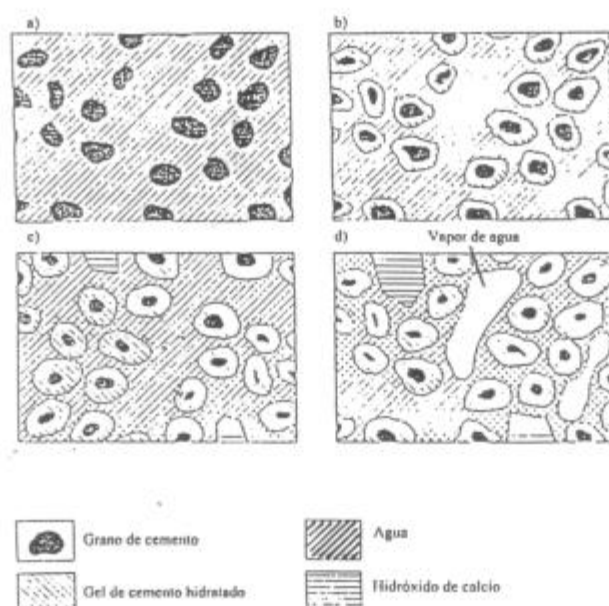


Figura 1.2.5.-Proceso de formación de la estructura de la pasta de cemento:

a) Agrupación de granos de cemento. b) Formación del halo de gel y crecimiento de cristales de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. c) Relleno del espacio con gel. d) Formación de burbujas de vapor de agua.

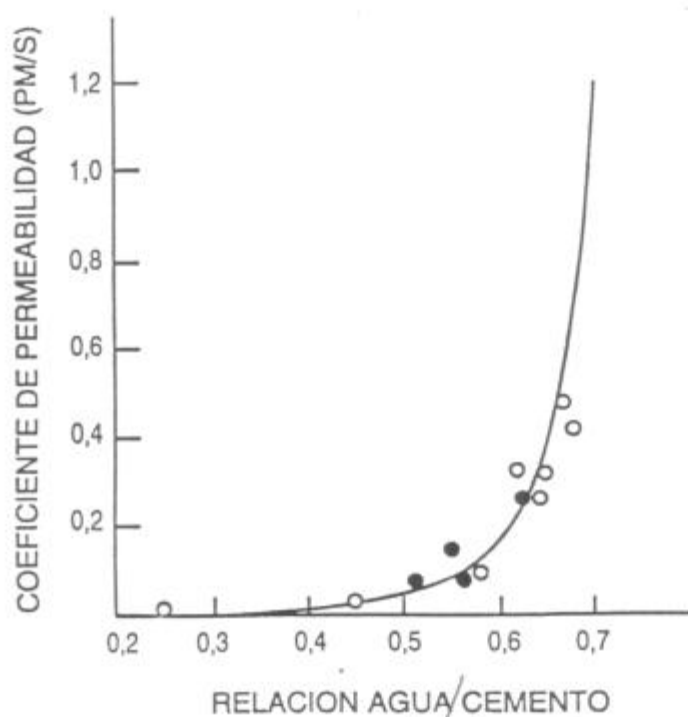


Figura 1.2.6.-Gráfico de Powers. Muestra la relación entre el coeficiente de permeabilidad y la relación agua/cemento de la mezcla.

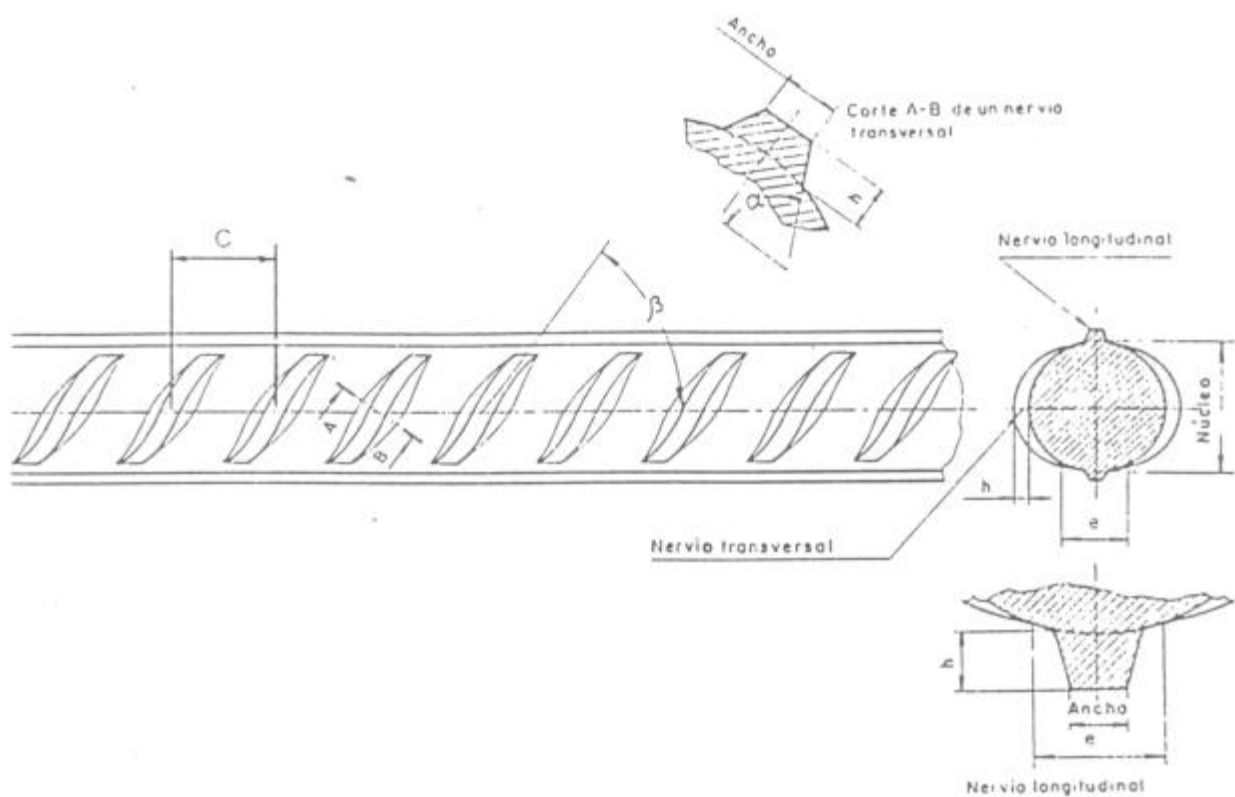


Figura 1.2.7.-Barra conformada de dureza natural con dos filas de nervios transversales y nervios longitudinales. Vista en planta y corte transversal.

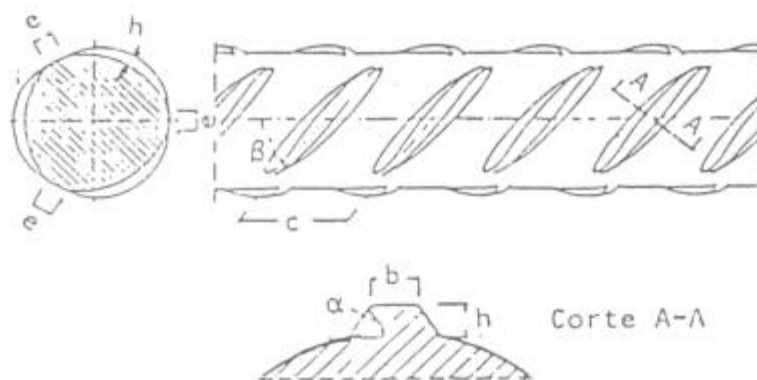


Figura 1.2.8.-Alambre nervurado con tres filas de nervios transversales. Vista en planta y corte transversal.

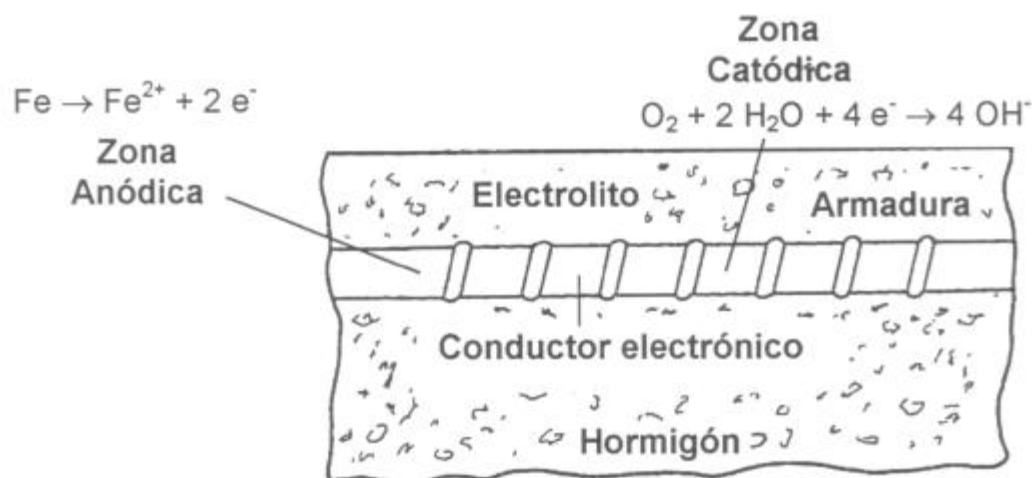
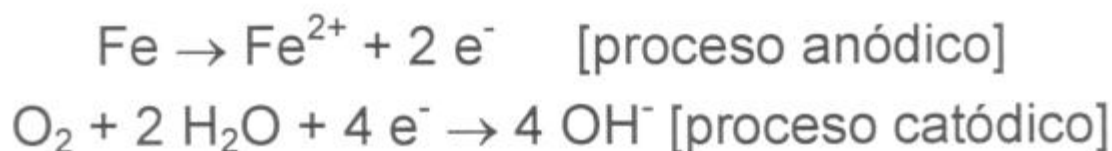


Figura 1.3.1.-Corrosión en el hormigón armado. Reacciones que se producen.

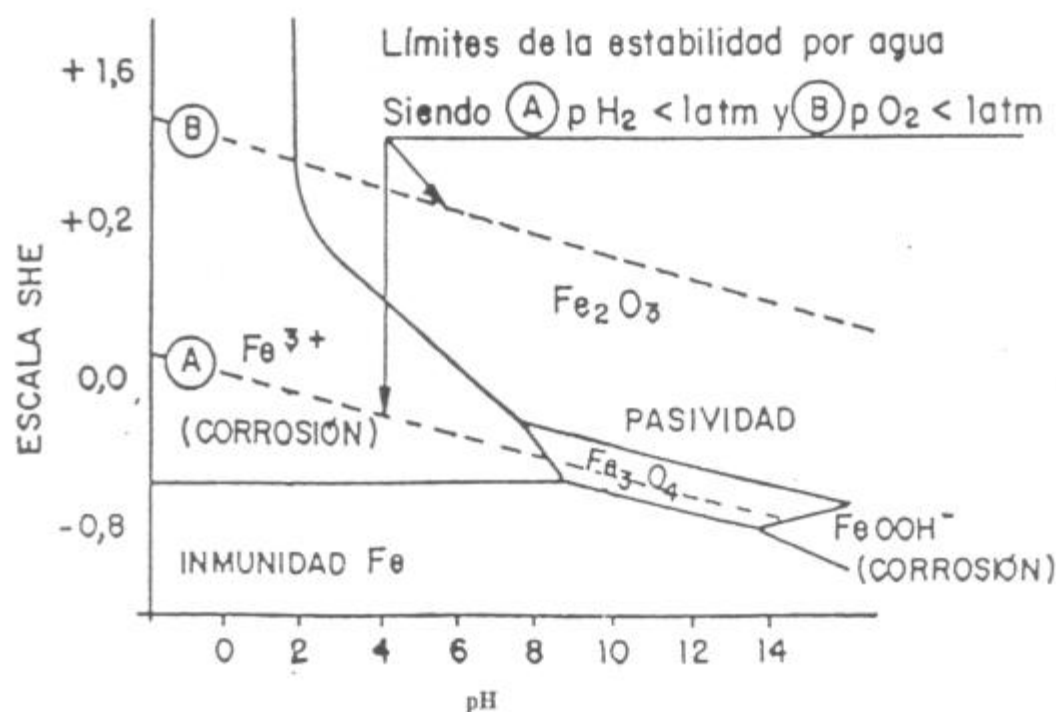


Figura 1.3.2.-Diagrama de equilibrio potencial- pH para el sistema Fe-H₂O a 25 °C. SHE: Potencial (Volts) respecto al electrodo normal de hidrógeno.

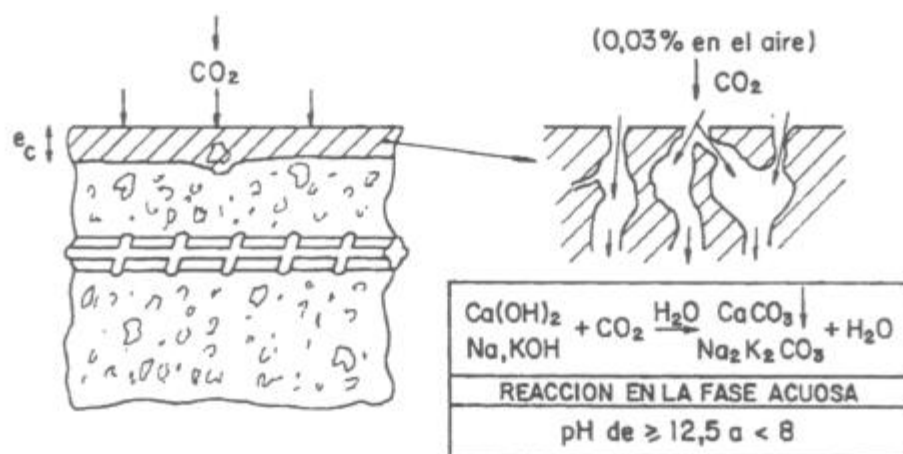


Figura 1.3.3.-Proceso de carbonatación. La penetración de CO_2 en el hormigón de la atmósfera hace bajar el pH de la solución presente en los poros.

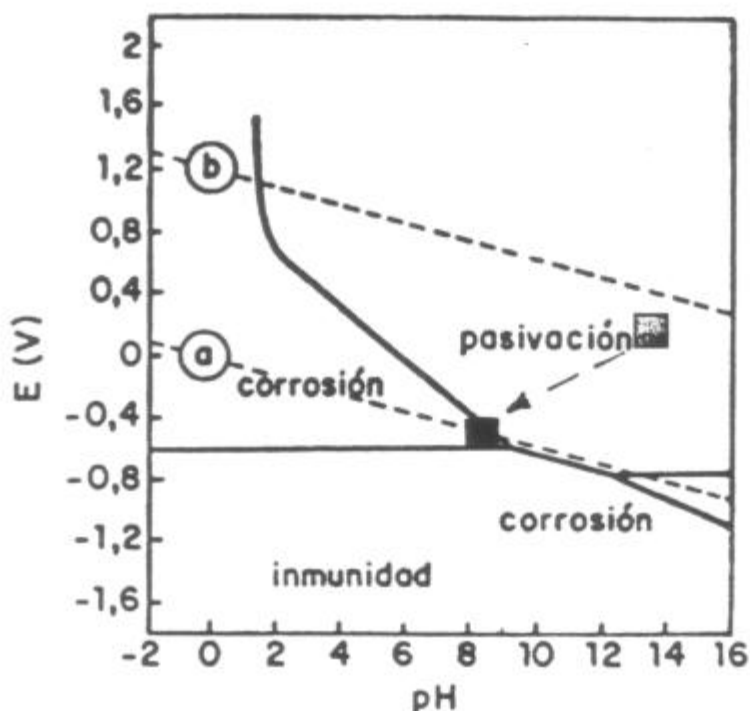


Figura 1.3.4.-Diagrama de equilibrio potencial ($E [\text{Volt}]_{\text{enh}}$)- pH para el sistema $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C . Debido al proceso de carbonatación, el sistema evoluciona en el sentido de la flecha y la corrosión del hierro es termodinámicamente posible.

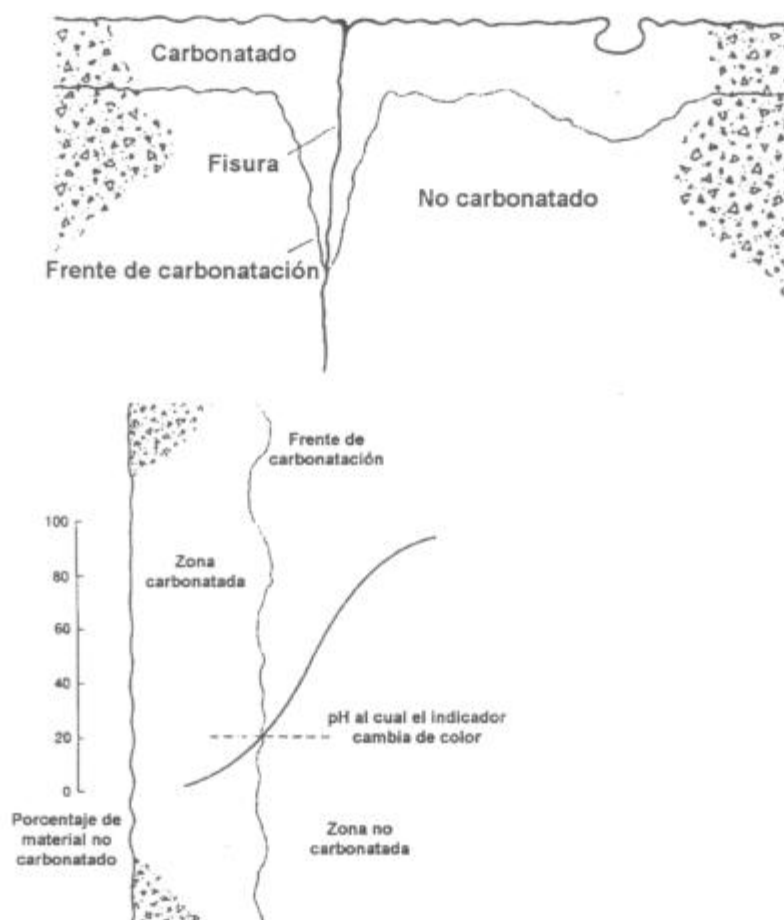


Figura 1.3.5.-Frente de carbonatación. El frente de carbonatación está indicado por el cambio de color del indicador (fenolftaleína).

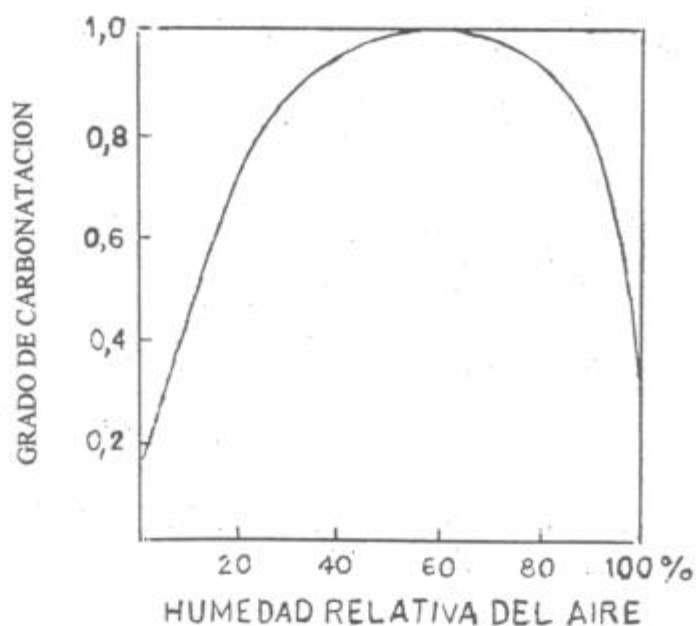


Figura 1.3.6.-Grado de carbonatación del hormigón en función de la humedad relativa del aire.

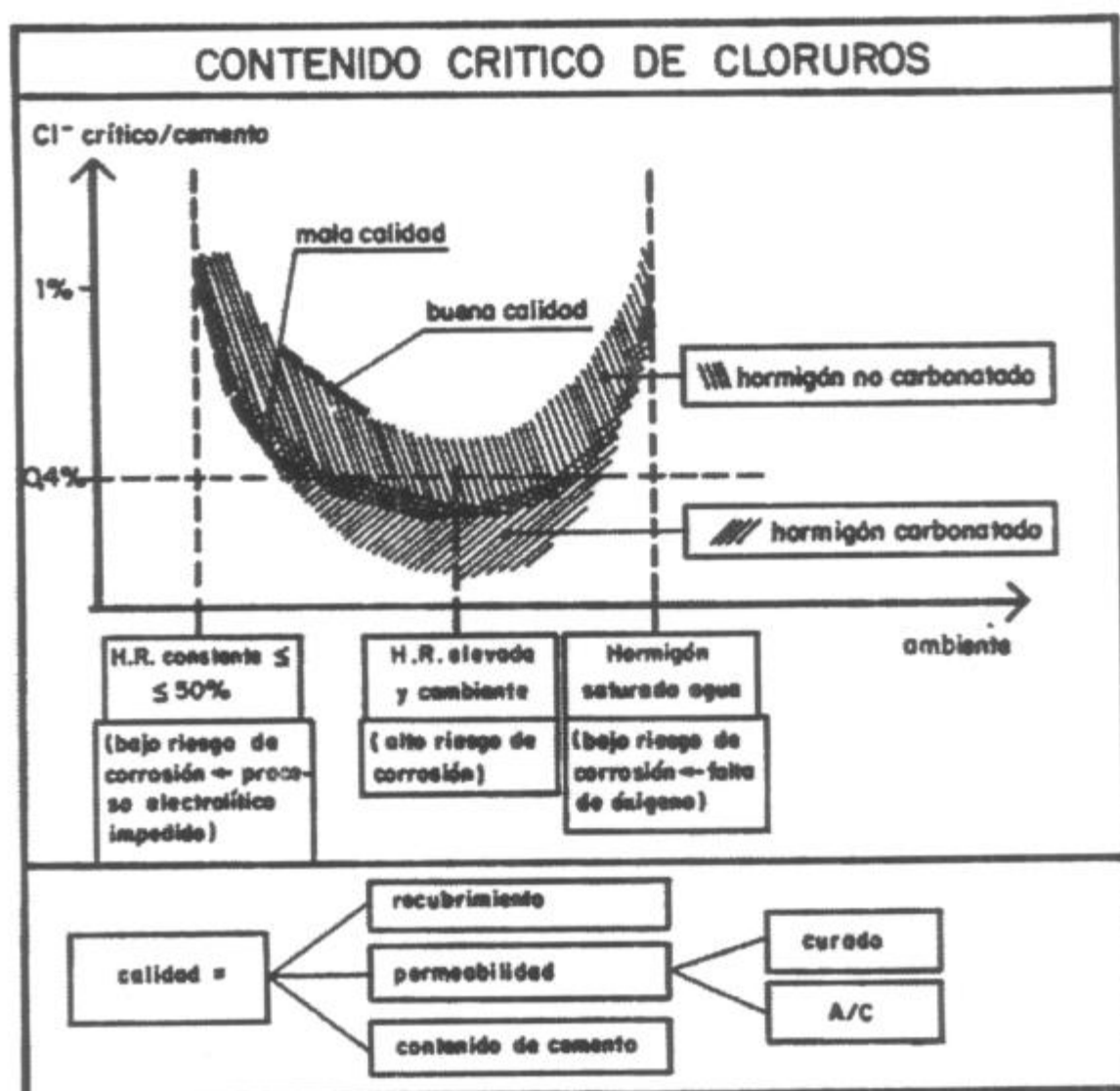


Figura 1.3.7.- Contenido crítico de cloruros en relación al peso de cemento según el ambiente.

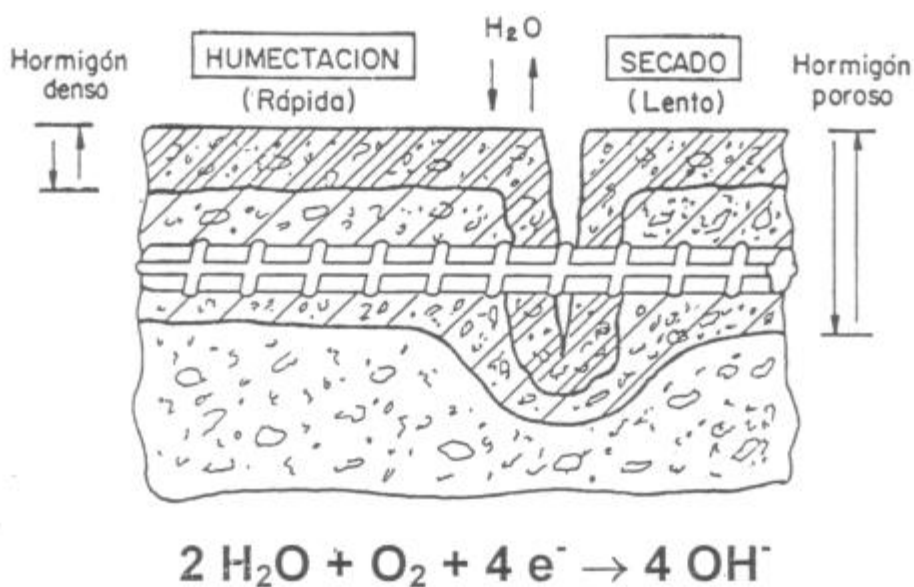


Figura 1.3.8.-Influencia de la humedad relativa sobre la capacidad de “respiración” del hormigón. Cuanto más denso es el hormigón menor es la profundidad de “respiración”.



Figura 1.3.9.- Influencia del contenido de humedad en la corrosión del acero en el hormigón armado. Para altos contenidos de humedad del hormigón, pero sin llegar a la saturación, se tienen las máximas velocidades de corrosión del acero. (H.R.: humedad relativa)

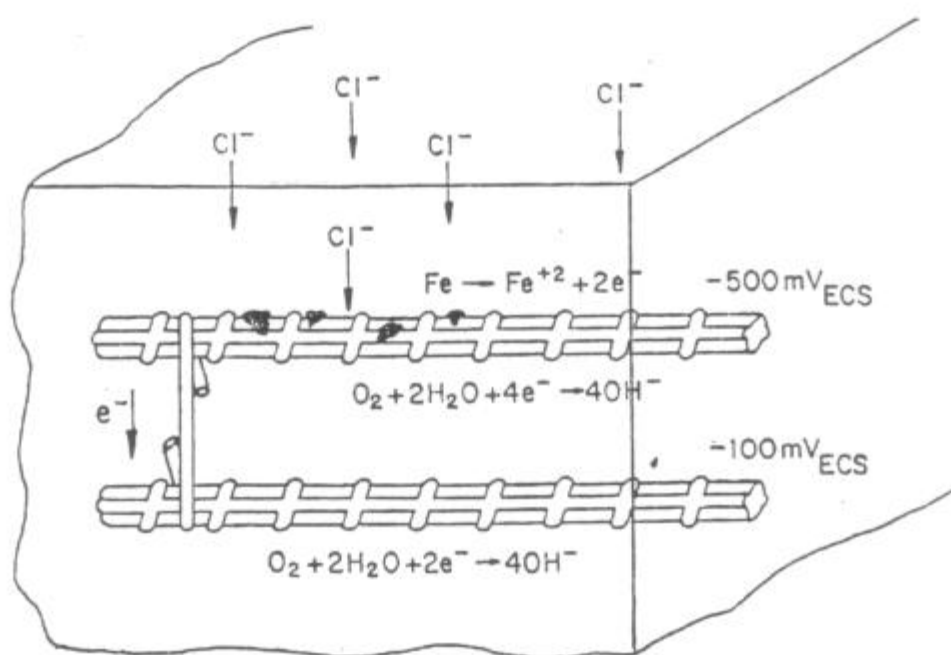


Figura 1.3.10.- Formación de macropares galvánicos entre dos barras de acero. La barra superior se comporta como ánodo y se está disolviendo por estar en contacto con cloruros. La barra inferior permanece pasiva y actúa como cátodo del macropar.

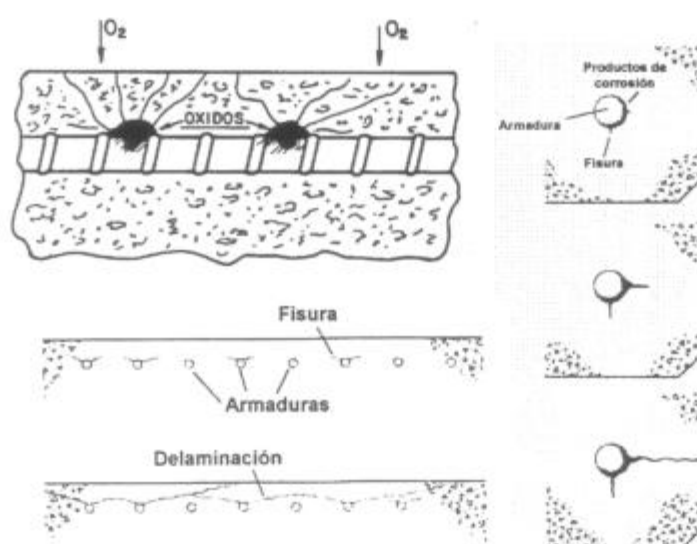


Figura 1.3.11.-Efectos de la corrosión. Debido al proceso de carbonatación se generan productos de corrosión voluminosos causando fisuras, grietas y delaminación en el hormigón

2.- TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1.- Ensayos en soluciones que simulan las de los poros del hormigón

2.1.1.- Materiales empleados

Las probetas empleadas fueron fabricadas a partir de alambres nervurados (según proyecto 3 de norma U-500-26 del IRAM-IAS) de acero al carbono 1010 de 4,5 mm de diámetro, de los comúnmente usados como estribos en la construcciones de hormigón armado. La composición química de dicho material es la mostrada en la *Tabla 2.1.1.*

Tabla 2.1.1.- Composición química de los alambres nervurados de acero 1010 empleado en la fabricación de probetas.

C	P	S	Si	Mn	Al	Cu	Ni	Cr
0,134 %	0,016 %	0,04 %	0,82 %	0,69 %	0,43 %	0,18 %	700ppm	< 0,1 %

Para el análisis metalográfico del material se efectuaron cortes longitudinales y transversales del alambre,posteriormente montado en resina acrílica, el cual se pulió sucesivamente con papel de carburo de silicio desde malla 220 hasta malla 600, y posteriormente con pasta de diamante desde 7 μm hasta 0,25 μm . Luego se les efectuó un ataque químico con solución de Nital al 5 %. Este tratamiento reveló la presencia de una microestructura ferrítico-perlítica (consistente con el contenido de carbono en el material) con granos alargados en el sentido longitudinal, resultado del trabajado mecánico (conformado en frío) a que son sometidos los alambres durante su fabricación ,a efectos de incrementar su resistencia mecánica. En las figuras 2.1.1 y 2.1.2 se observa el detalle de las micrografías obtenidas.

Para los ensayos electroquímicos, se utilizaron trozos de alambres nervurados de 40 mm de largo, a los que se les efectuó un contacto eléctrico mediante un alambre de cobre soldado con estaño y aislado por medio de un tubo de vidrio Pyrex; se delimitó la superficie del material a ser expuesta al electrolito (aproximadamente 3,5 cm^2) mediante recubrimiento con resina epoxi.

Previo a los ensayos, las probetas (que se emplearon en la condición *as-received*) fueron desengrasadas con acetona en ultrasonido durante 1 minuto y posteriormente secadas con aire caliente.

2.1.2.- Soluciones

Las soluciones se prepararon utilizando reactivos de calidad analítica (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 y NaHCO_3) y agua deionizada obtenida con un equipo Millipore Milli-RO 10 Plus y Milli-Q-Plus ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ de resistividad). En las soluciones que poseen cloruros, el mismo se agregó como NaCl, y la concentración de éste se expresa en % Cl^- m/v.

Se ensayaron las siguientes soluciones:

1. NaOH 0,9 M, pH=13,9; simulando la solución existente en poros de un hormigón altamente alcalino) + X % Cl^- (X= 0 a 10).
2. Saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH=12,5; simulando la solución presente en poros de un hormigón alcalino) + X % Cl^- (X= 0 a 0,2).
3. NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M, pH=9; simulando un hormigón carbonatado + X % Cl^- (X= 0 a 0,1).
4. NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M, pH=9, simulando el efecto de una carbonatación severa + X % Cl^- (X= 0 a 1).

Los valores de pH fueron determinados en todos los casos previa y posteriormente a la realización de los ensayos. Todas las experiencias fueron efectuadas a temperatura ambiente, y con las soluciones aireadas naturalmente (con un contenido medio de oxígeno aproximadamente igual a 8 ppm).

2.1.3.- Celdas y equipos

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda electrolítica convencional de 80 ml de capacidad (figura 2.1.3), construida en vidrio Pyrex, que consta de tres electrodos siendo el contraelectrodo un arrollamiento de alambre de platino de 0,6 mm de diámetro y 60

cm de longitud, que rodeaba completamente a la probeta en ensayo. El control de potencial se hizo a través de un capilar de Luggin, utilizando un electrodo de referencia de calomel saturado. Posteriormente los potenciales medidos fueron referidos al electrodo normal de hidrógeno (enh). Luego de cada ensayo, la probeta fue lavada con agua, alcohol y secada con aire caliente. La celda fue cuidadosamente lavada con solución de ácido fosfórico al 50% a efectos de eliminar completamente los restos de productos de corrosión. Para cada nuevo ensayo se renovó el electrodo de trabajo

Para las mediciones electroquímicas se utilizó un potenciostato/galvanostato, marca EG&G PAR modelo 173, acoplado a un generador de funciones EG&G PAR modelo 176, y los resultados fueron graficados en un registrador EG&G PAR X-Y.

2.1.4.- Ensayos electroquímicos

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo empleando dos técnicas diferentes :

- a) Trazado de curvas de polarización anódica potenciodinámicas, para caracterizar electroquímicamente los sistemas en estudio.
- b) Medición de la resistencia de polarización (R_p), para determinar la velocidad instantánea de corrosión.

2.1.4.1.- Trazado de curvas de polarización

Previo al inicio del barrido potenciodinámico, las probetas se expusieron a la solución durante 1 hora a efectos de dejar estabilizar el potencial de corrosión (E_{corr}) o potencial a circuito abierto. Posteriormente se aplicaba al material un potencial 200 mV por debajo del correspondiente potencial de corrosión durante 1 minuto para proceder a una suave limpieza catódica que permitiera comenzar todos los ensayos con la misma condición superficial. A continuación se inició el barrido de potencial a una velocidad de 0,5 mV/s, con un filtro de señal de 10 mseg. El ámbito de barrido total fue en la mayoría de los casos de 1000 mV, aunque en algunos casos el barrido se interrumpía cuando se producía un fuerte

ascenso en la intensidad de corriente debido a la descomposición de la solución y/o rotura de la pasividad. Todos los ensayos fueron repetidos al menos tres veces en idénticas condiciones.

Luego de los ensayos, las probetas fueron extraídas de la solución, enjuagadas con agua, posteriormente con acetona, secadas con aire caliente y de esa forma quedaban preparadas para su posterior observación con los microscopios óptico o electrónico de barrido (Philips SEM 500).

2.1.4.2.- Medición de la resistencia de polarización (R_p).

En primer lugar se hará una descripción del fundamento matemático de la técnica de la resistencia de polarización, y de cómo a partir de su valor es posible determinar la velocidad instantánea de corrosión de un sistema dado.

Este procedimiento se basa en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión (E_{corr}), y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión. Si se suponen válidas las hipótesis a partir de la cual se deduce la ecuación de Tafel (Carranza, 1994), se tiene que:

$$i = i_{corr} (e^{\beta_a \eta} - e^{-\beta_c \eta}) \quad (1)$$

donde i_{corr} es la corriente de corrosión, i la densidad de corriente a cada potencial, β_a y β_c las constantes de Tafel de la reacción anódica y catódica respectivamente y η la polarización respecto del potencial de corrosión E_{corr} .

La resistencia de polarización (R_p) está definida como la tangente de la curva i - E en el E_{corr} :

$$R_p = \left| \frac{dE}{di} \right|_{E_{corr}}$$

Derivando la ecuación de Tafel (1) en el E_{corr} se tiene:

$$\frac{1}{R_p} = i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)$$

de la que se deduce una de las formas de la ecuación de Stern y Geary.

$$i_{\text{corr}} = B / R_p \quad (2)$$

siendo $B = 1/(\beta_a + \beta_c) = b_a \cdot b_c / [2.303 \cdot (b_a + b_c)]$ donde $\beta = 2.303 / b$, siendo b la pendiente de Tafel extraída del gráfico $\log i = f(E)$ donde el subíndice a se refiere a la parte anódica de la curva, y el subíndice c a la rama catódica.

A través de la medida del cociente $\Delta i / \Delta E$ en las inmediaciones del E_{corr} y siendo el ΔE aplicado una pequeña polarización (± 10 - 20 mV), es posible determinar i_{corr} por medio de la ecuación (2).

El valor de la constante B varía entre límites estrechos pues tampoco es amplio el margen de variabilidad de las pendientes de Tafel, que en la mayoría de los casos, están comprendidas entre 60 y 120 mV, figurando además en el numerador y denominador. Los valores numéricos de las pendientes de Tafel dependen del paso determinante de la velocidad de cada mecanismo de reacción. Por ejemplo, un metal en estado pasivo se caracteriza por una $b_a = \infty$. En este caso la expresión para la intensidad de corriente de corrosión se reduce a:

$$i_{\text{corr}} = b_c / (2.3 \cdot R_p) \quad (3)$$

Los valores de las pendientes de Tafel pueden ser obtenidas a partir de las curvas de polarización, extraídos de la bibliografía, o del cálculo teórico. Si bien, en principio, el experimento debería involucrar tanto las ramas anódica como catódica, usualmente sólo una de estas curvas es registrada, en la mayoría de los casos la catódica (Carranza, 1994)

Los valores obtenidos de i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$] se pueden transformar en pérdida de espesor/tiempo mediante la ley de Faraday:

$$\mu\text{m/año} = (M \cdot i_{\text{corr}}) / (\delta \cdot n \cdot F) = 11,6 \cdot i_{\text{corr}} \quad (4)$$

donde, M es la masa atómica del hierro (Fe), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y δ la densidad del hierro.

Existe una serie de limitaciones a la aplicación de esta técnica, que los mismos autores (M. Stern y E. D. Weisert, 1959) y otros estudios posteriores (M. Prazak, 1972; A. Pourbaix, 1974,a); Gonzales y Fullea, 1974; Callow y col., 1976, a) y b) han señalado, y se refieren a los casos en que:

- 1) Las pendientes de Tafel son desconocidas, o varíen con el tiempo.
- 2) Falta de linearidad en la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión.
- 3) El medio tiene una muy alta resistividad debido al mismo electrolito, o a películas de productos de corrosión.
- 4) El potencial de corrosión varíe durante la medición.
- 5) Haya picado o corrosión localizada.
- 6) La reacción de corrosión sea controlada por difusión o el metal está pasivado.
- 7) Los potenciales de equilibrio de las semirreacciones anódica o catódica estén muy cercanos al potencial de corrosión.
- 8) El sistema, al ser polarizado, requiera un cierto tiempo para alcanzar el estado estacionario.
- 9) Aparezcan perturbaciones en la interfase electrodo de trabajo-electrolito durante la medición.

Excepto para el caso (7), para el cual la técnica de R_p no puede ser usada, todas las demás limitaciones han sido estudiadas por diversos autores mostrando formas prácticas de evitar las fuentes potenciales de error.

Con respecto a la limitación (3) debe considerarse que si la resistividad del medio es

considerable, lo que se determina por los métodos descriptos es en realidad:

$$R'p = R_p + R_s \quad (5)$$

donde $R'p$ es la resistencia de polarización aparente y R_s es la resistencia óhmica del medio. Entonces, para determinar R_p es necesario determinar R_s y restar del valor de $R'p$.

Las últimas dos limitaciones son importantes en sistemas con cinéticas de corrosión extremadamente bajas, como es el caso en metales pasivados o en el acero embebido en hormigón.

Con respecto a la limitación (6), Gonzales Fernandez (1989) señala que para densidades de corriente límite de difusión o residuales de pasivación grandes, la corrosión puede estar regida por polarización de activación si el primer tramo de las curvas de polarización se ajusta a una polarización de activación, aún cuando para densidades de corriente más altas controle la semirreacción catódica una corriente límite de difusión, o la anódica un fenómeno de pasivación.

Si i_L o i_p (densidades de corriente límite de difusión o residuales de pasivación) son demasiado grandes para influir en la cinética de corrosión, será válida la expresión normal de la fórmula de Stern y Geary. En caso contrario se estimará i_{corr} a partir de las ecuaciones simplificadas.

La medición de la R_p es, hasta ahora, el procedimiento indirecto de estimación de la velocidad de corrosión más difundido, tanto en la industria como en el laboratorio, y su aplicación práctica se basa en aplicar una polarización de sólo ± 10 mV respecto del potencial de corrosión (E_{corr}), para no salirse de la zona de relación lineal entre potencial e intensidad, ni alterar el electrodo, medir i **cuando se alcanza el estado estacionario** y determinar $R_p = \Delta E / \Delta i$ para estimar i_{corr} por la fórmula de Stern y Geary (ecuación 2).

$$i_{corr} = B^*(\Delta i / \Delta E) = B / R_p$$

Otra posibilidad es aplicar una rampa de potencial a una **velocidad de polarización adecuada** y determinar R_p de la pendiente de la recta obtenida en una representación $E-i$. Estas indicaciones son suficientes para una gran mayoría de sistemas metal/medio, en los que ante un escalón o rampa de potencial se obtienen respuestas rápidas. En los sistemas con elevada resistencia al ataque como es el caso de los materiales metálicos pasivos, el sistema demora en alcanzar el estado estacionario a continuación de un escalón de potencial. Otro fenómeno que se observa es que no se obtiene una relación lineal entre potencial e intensidad al imponer a una de las dos variables una velocidad de barrido determinada. Es decir, aparecen limitaciones para aplicar estas metodologías, a saber:

- El tiempo necesario para que el sistema una vez polarizado alcance las condiciones del estado estacionario.
- Las perturbaciones inducidas en el electrodo de trabajo por la señal impuesta (polarización).

En cuanto al tiempo necesario para que el sistema que está siendo polarizado alcance el estado estacionario, es necesario adoptar un modelo que nos permita simular la respuesta del sistema ante una señal externa. Puesto que la corrosión es un fenómeno de superficie que tiene lugar en la interfase metal/electrolito en el cual se produce la formación y transporte de partículas con carga eléctrica, se utilizará un modelo eléctrico. La doble capa en torno a los electrodos, las películas pasivantes y otras capas superficiales, se comportan como condensadores, o circuitos eléctricos más complejos que tienen condensadores. La transferencia de carga con formación y desaparición de iones y el transporte de los mismos, son procesos que limitan el flujo de corriente o intensidad actuando como resistencias eléctricas. Por lo tanto los sistemas electroquímicos se pueden simular por una combinación de resistencias, condensadores y bobinas que ante una señal eléctrica reproducen su respuesta con una aproximación aceptable. De acá surge el concepto de circuito equivalente del sistema metal/medio estudiado. Un modelo de circuito equivalente que reproduce bastante bien la respuesta de muchos sistemas electroquímicos es el propuesto por Randles que se puede ver en la figura 2.1.4.

En ese circuito, R_s representa la resistencia ofrecida por el electrolito al paso de la corriente, C la capacidad de la doble capa en torno al electrodo y R_T la resistencia de

transferencia de carga, magnitud equivalente conceptualmente a R_p . Tanto C como R_T funcionan en el electrodo como si estuvieran en paralelo (Gonzales Fernández, 1989).

Cuando a este circuito se le aplica un escalón de potencial, la respuesta tiene un componente estacionario:

$$I_{\infty} = \Delta E / (R_S + R_T) \quad (6)$$

y otro transitorio:

$$I_{tr} = \{ \Delta E \cdot R_T / [(R_S + R_T) \cdot R_S] \} \cdot \exp(-t / [C \cdot R_S \cdot R_T / (R_S + R_T)]) \quad (7)$$

Con una velocidad de atenuación que viene regulada por la constante de tiempo

$$\tau_E = C \cdot R_S \cdot R_T / (R_S + R_T) \quad (8)$$

que para $R_T \gg R_S$ como suele ser el caso de muchos sistemas reales, tiende al valor $\tau_E = C \cdot R_S$. Para el caso de que se aplique una rampa de potencial, la constante de tiempo es la misma que para el caso anterior y se deduce del tratamiento matemático que para tiempos largos, es decir velocidades de polarización suficientemente pequeñas, se tendría:

$$dI/dE = 1/(R_S + R_T) \quad (9)$$

De acuerdo a estudios realizados por Andrade y col. (1986) en barras de acero embebidas en hormigón a velocidades de barrido de 0,1 mV/s y después de transcurridos 50-60 s, se puede obtener la pendiente del gráfico $E-i$, y por lo tanto la R_p . A partir de este valor y asumiendo como valores de la constante B , 26 mV cuando el acero está activo y 52 mV cuando está pasivo se puede determinar el i_{corr} según la expresión (2).

En cuanto a la parte experimental, como no se disponía de experiencia en la medición de la resistencia de polarización en medios alcalinos, primeramente debió ponerse a punto la técnica a emplear. Se probaron 4 metodologías diferentes para la medición de la resistencia de polarización, las que se detallan a continuación.

i) Barrido anódico a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s, desde -20 mV hasta 0 mV respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) o de circuito abierto. Previo al inicio del barrido se imponía durante 1 minuto un potencial 20 mV por debajo del potencial de corrosión. Este procedimiento es similar al indicado en la norma G 59-91 de la ASTM. Luego de transcurrido el minuto de polarización se iniciaba el barrido. Las primeras mediciones efectuadas en solución de NaOH 0,9 M, mostraban que durante los 20 mV de barrido la corriente medida era catódica y la gráfica obtenida de densidad de corriente en función del potencial aplicado se aproximaba a una recta; pero con el transcurrir del tiempo, el potencial de corrosión se corría hacia valores menores cada vez que se polarizaba para iniciar el ensayo. A su vez la traza de la gráfica dejaba de ser recta y pasaba a ser una curva con puntos de inflexión, tal como se observa en la figura 2.1.5. Se tomaba como valor de R_p al correspondiente a la pendiente de la gráfica E_{aplicado} vs. densidad de corriente en la zona de comportamiento lineal.

ii) Barrido catódico desde 0 mV a -20 mV respecto del potencial de corrosión (E_{corr}) o de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. Se ensayaron todas las soluciones después de transcurridas 5 horas de la inmersión de la probeta. En todos los casos se hacía evidente el efecto capacitivo de la interfase por el transitorio mostrado durante el comienzo de cada ensayo. Sin embargo, transcurrido 1 minuto desde el inicio del barrido (6 mV de barrido de potenciales) la traza de la gráfica se aproximaba a una recta y los valores de dichas pendientes eran consistentes con los resultados esperados (figura 2.1.6 y 2.1.7). Aquí también el valor de R_p es el correspondiente a la pendiente de la gráfica E_{aplicado} vs. densidad de corriente en la zona de comportamiento lineal.

iii) Se aplicó un potencial catódico 20 mV por debajo del potencial de corrosión (E_{corr}) o de circuito abierto, y se graficó la evolución de la densidad de corriente con el tiempo, hasta su estabilización (aproximadamente 60-80 segundos). Se observó la presencia de un pico en la densidad de corriente atribuido al transitorio debido al efecto capacitivo de la interfase. En los ensayos realizados en NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M, se encontró que después de 1 minuto de iniciada la polarización la densidad de corriente se estabilizaba (figura 2.1.8). Igual comportamiento se encontró en los otros sistemas. Aquí el valor de R_p era igual al cociente 0,020 V/densidad de corriente al estado estacionario.

iv) Se aplicaron potenciales catódicos 5, 10, 15 y 20 mV por debajo del potencial de corrosión (E_{corr}) o de circuito abierto y se midió la evolución de la densidad de corriente hasta su estabilización (aproximadamente 1 minuto). Entre medida y medida se dejaba transcurrir 5 minutos al potencial de corrosión. En este caso después de cada polarización el potencial de corrosión del sistema se corría hacia valores cada vez más catódicos y su recuperación demoraba. La técnica era lenta e influía notoriamente en el comportamiento del sistema. El valor de R_p se obtenía a partir de la pendiente de la gráfica obtenida entre el potencial aplicado (E_{aplicado}) y la densidad de corriente estacionaria. En las *Tablas 2.1.2 y 2.1.3* se exponen los resultados obtenidos aplicando esta técnica.

Tabla 2.1.2.- Resultados de densidad de corriente obtenidos aplicando escalones de potenciales de 5,10,15,20 mV con respecto al E_{corr} y dejando transcurrir un minuto en solución de NaOH 0,9 M.

Potencial mV _{ECS}	Corriente (μA)
-304 (E_{corr})	0
-309	$1.3 \cdot 10^{-1}$
-314	$2.5 \cdot 10^{-1}$
-324	$5.7 \cdot 10^{-1}$

Tabla 2.1.3.- Resultados de densidad de corriente obtenidos aplicando escalones de potenciales de 5,10,15,20 mV con respecto a E_{corr} y dejando transcurrir un minuto en solución NaHCO₃ 0.015 M + Na₂CO₃ 0.005 M.

Potencial mV _{ECS}	Corriente (μA)
-501 (E_{corr})	0
-506	0.26
-511	0.49
-516	1.15

Del análisis de los resultados obtenidos con las diversas técnicas empleadas, de su reproducibilidad y confianza al comparar los resultados con los informados en la literatura, se decidió emplear la técnica mencionada en segundo término (técnica ii). Las mediciones en cada sistema se realizaban según un cronograma preestablecido de manera de tener la evolución de la resistencia de polarización (y por ende, de la velocidad instantánea de corrosión) durante 168 horas (7 días). Todos los ensayos fueron realizados por duplicado. También se monitoreó simultáneamente la evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) o de circuito abierto durante todo el ensayo, a efectos de correlacionar, de ser posible, los eventuales cambios en la velocidad de corrosión con el estado superficial del material evaluado a través de su potencial de corrosión.

2.2.- Ensayos de armaduras embebidas en hormigón

2.2.1.-Materiales Empleados

2.2.1.1.- Armadura

En las probetas de hormigón armado se utilizó un alambre nervurado de 8 mm de diámetro de acero al carbono 1010 , que son los comúnmente usados como barras de refuerzo en el hormigón. La composición química de este material es la mostrada en la *Tabla 2.2.1*.

Tabla 2.2.1.- Composición química del alambre de acero 1010 empleado en la fabricación de probetas de hormigón armado.

C	P	S	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	N
0,07%	<0,01%	0,024%	0,074%	0,33%	0,92%	0,43%	<0,1%	0,005%

Para el análisis metalográfico se procedio como es descripto en 2.1.1. obteniéndose cortes longitudinales y transversales del alambre que revelaron la presencia de una microestructura ferrítico-perlítica con los granos alargados en el sentido longitudinal,pero con una orientación menos marcada que los alambres de menor diámetro. También es mayor el

nivel inclusionario tanto intragranular como intergranular. En las figuras 2.2.1 y 2.2.2 se observa el detalle de las micrografías obtenidas.

2.2.1.2.- Hormigón empleado

Para la construcción de las probetas de hormigón armado, se emplearon tres cementos base distintos, a saber:

- a) Cemento portland normal. (CPN)
- b) Cemento de alta resistencia a sulfatos. (ARS)
- c) Cemento con escorias de altos hornos. (EAH)

El agregado fino empleado fue una mezcla de dos tipos de arena, oriental y argentina, con baja adsorción (0,2 %) y una densidad igual a 2,63 Kg/dm³. Como agregado grueso se utilizó material granítico triturado proveniente de la provincia de Buenos Aires, con un tamaño máximo de 19 mm, densidad 2,73 Kg/dm³ y baja adsorción (0,6 %). Es necesario destacar que previo al moldeo se realizó un tamizado del mortero a 1/4".

Para hacer compatible una baja relación agua/cemento (aproximadamente 0,35) con una alta trabajabilidad y un contenido de cemento constante de 410 Kg/m³, se empleó un superplastificante del tipo naftaleno sulfonado. El uso de una baja relación agua/cemento maximiza la densidad y minimiza la porosidad. En la mezcla se empleó de 1 a 2,5 % de plastificante.(Ramallo y col., 1995)

Para la formulación de, los tres tipos de hormigones, éstos fueron preparados con idéntica composición de agregado grueso y fino, cuya proporción fue la siguiente:

Agregado grueso	56 %
Agregado oriental	24 %
Agregado argentino	20%

Se mantuvo constantemente un contenido de mezcla de cemento más mineral igual a 410 Kg/m^3 . Se utilizó una relación agua/cemento comprendida entre 0,3 y 0,38 y densidades de la mezcla comprendidas entre 2,38 y $2,48 \text{ Kg/dm}^3$.

2.2.2.- Fabricación de las probetas de hormigón armado

Se fabricaron probetas en forma de paralelepípedos de 20 cm de alto y sección cuadrada de 10 cm de lado. Con estas dimensiones se logra practicidad, se asegura una superficie expuesta de la barra suficiente como para llevar a cabo las mediciones electroquímicas y la forma, junto con la disposición de las barras, facilita el cálculo de la resistividad del hormigón. Las barras, de 20 cm de largo, fueron dispuestas en el sentido longitudinal de la matriz y paralelas entre sí. Se colocaron 3 barras por probeta, dos rectas y una en forma de U para estudiar el efecto del doblado sobre la susceptibilidad al ataque corrosivo, y fueron posicionadas de forma tal de obtener un espesor de recubrimiento de 2 cm. En todas las barras se dejó una superficie expuesta de 30 cm^2 , delimitada por medio de recubrimiento adecuado (pintura epoxi).

Para lograr la disposición más adecuada de las probetas, se construyeron posicionadores que permitieran mantener las barras y el electrodo de referencia interno en su posición durante el colado y vibrado del hormigón. Con este objetivo se cortaron paralelepípedos de madera de sección cuadrada de 10 cm de lado en las que se taladraron orificios que permitieron el posicionado de las barras según el diseño establecido (figura 2.2.3). Una vez montado el posicionador con las armaduras y el electrodo de referencia interno, todo el conjunto se colocó en los moldes estándar (ver figura 2.2.4) para el colado del hormigón previamente tamizado (figura 2.2.5). A medida que se realizaba el colado del hormigón, se vibraba el conjunto para disminuir la cantidad de aire que pudiera quedar atrapado en el mortero.

Como electrodo de referencia interno se utilizó un electrodo de Ti/TiO_2 activado, de 3,8 mm de diámetro y 50 mm de largo. Este electrodo quedaba dispuesto en forma paralela a las barras enfrentado al área expuesta de éstas y estaba conectado al exterior mediante un cable de cobre aislado. Todas las conexiones eléctricas fueron aisladas recubriéndolas con resina epoxi. El electrodo de titanio activado tiene un potencial que varía levemente con el

tiempo por lo cual, dado los prolongados periodos de estudio, se monitoreó su potencial respecto a un electrodo de Cu/CuSO_4 saturado.

De cada cemento empleado (3 tipos diferentes), se armaron 6 probetas similares, las que en un futuro, luego de su período de acondicionamiento (período hasta el cual abarca esta tesis) se someterán de a pares a agua de mar (para estudiar el efecto del cloruro), a una solución acuosa de sulfato de sodio (para analizar el efecto del ion sulfato) y a un ambiente externo (a efectos de estudiar el efecto de la carbonatación y de períodos alternados de mojado-secado).

El tiempo de curado de las probetas fue de 7 días a una humedad relativa ambiente del 100 % (según especifica la norma ASTM C-192), similar a las condiciones reales de curado en el campo.

Posteriormente al desmoldado de las probetas, estas se identificaron como N, A y E, según que el cemento base sea cemento portland normal, cemento de alta resistencia a sulfatos, o cemento con escorias de altos hornos, respectivamente. Las barras fueron identificadas como X, Y y Z según se puede ver en la figura 2.2.6, siendo la identificada como Z la barra doblada en U.

Para el período de acondicionamiento, las probetas, que fueron obtenidas en varias tandas de fabricación, se expusieron durante un tiempo comprendido entre 1,5 y 2 meses al ambiente de laboratorio. En este ambiente la humedad promedio era del 50 % y la temperatura media de 20°C. Durante este periodo se montaron los terminales y conexiones necesarias para proceder a la medición de la evolución de la resistencia de polarización (R_p).

2.2.3.-Equipos

Se utilizó un equipo de mediciones electroquímicas marca Gamry Instruments modelo DHC1. Este equipo cuenta con una plaqueta denominada PC4, que es un instrumento de investigación electroquímica de alta calidad, lo suficientemente compacto para caber en una computadora y que le permite operar como un potenciostato, galvanostato o como un medidor de resistencia cero. También incluye un generador de ondas sinusoidales que

permite su uso para mediciones de impedancia hasta por lo menos 100 kHz. La computadora, a su vez, permite la captura de los resultados y por medio de un software adecuado. Se procedía posteriormente al análisis de los resultados obtenidos. En la figura 2.2.7 se muestra el equipo mencionado.

2.2.4.- Ensayos electroquímicos

Sobre las probetas de hormigón armado se aplicaron dos técnicas de medición diferentes:

- i) Medición de la evolución con el tiempo de la resistencia de polarización (R_p), para determinar la velocidad instantánea de corrosión y del potencial de corrosión (E_{corr}).
- ii) Medición de la impedancia electroquímica a alta frecuencia para determinar la resistencia eléctrica del hormigón.

2.2.4.1.- Medición de la resistencia de polarización (R_p).

El fundamento de esta técnica fue descrito en una sección anterior. Desde el punto de vista experimental, se utilizó la técnica de medición de resistencia de polarización potenciodinámica seleccionada en el ítem 2.1.4.2, es decir la de barrido catódico desde el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta 20 mV por debajo de él. La velocidad de barrido empleada fue de 0,1 mV/s y las mediciones efectuadas durante el período de acondicionamiento de las probetas de hormigón armado fueron efectuadas según un cronograma preestablecido. Todas las mediciones fueron realizadas por duplicado. Como contraelectrodo se utilizó una de las barras embebidas en el hormigón. Previo a cada determinación de R_p se determinó el potencial del electrodo interno de referencia (EIR) con respecto al electrodo de Cu/CuSO₄ saturado.

Para la conservación de datos, se utilizó la siguiente nomenclatura: por ejemplo, el archivo A2X1-14-12-rp significa que se trata de la probeta 2 de cemento base de alta

resistencia a sulfatos, la barra testeada fue la X (en cuyo caso se utilizó como contraelectrodo la barra Y) y se trata de la primera medición del día de la resistencia de polarización y su fecha de realización fue el 14 de diciembre de 1999.

2.2.4.2.-Medición de la Impedancia Electroquímica

El método de impedancia aplicado al presente estudio consiste básicamente en hacer variar levemente el potencial electroquímico del acero (generalmente en menos de 10 mV) en una forma sinusoidal con el tiempo, a una frecuencia prefijada y por un intervalo que puede ser de varios ciclos. Esta variación se hace por medio de un oscilador eléctrico conectado al acero y un electrodo auxiliar que completa el circuito a través del hormigón. El voltaje del oscilador es controlado por medio de un potencióstato automático. El voltaje y la corriente resultante se registran en función del tiempo.

La medición se repite usando varias frecuencias diferentes. Para el acero en hormigón, es común medir a frecuencias que van desde 0,001 Hz hasta 1 kHz. Posteriormente los resultados se analizan numéricamente y son presentados en forma gráfica para su interpretación.

El análisis de los resultados se realiza en base a definiciones indicadas en la figura 2.2.8. Si la amplitud de las variaciones es pequeña y los impulsos transientes ya se han amortiguado, el voltaje V y la corriente I son sinusoidales. Si embargo en general la corriente estará adelantada o atrasada con respecto al voltaje y la impedancia se define como el número complejo Z con componentes reales e imaginarias de valores $Re(Z)$ y $Im(Z)$ respectivamente. Estas componentes son definidas en función de Z y θ usando las fórmulas siguientes:

$$I(t) = I_{MAX} \sin(\omega t + \theta)$$

$$V(t) = V_{MAX} \cos(\omega t)$$

$$|Z| = V_{MAX} / I_{MAX}$$

$$\theta = 2.\pi. (t / T) \text{ [rad]}$$

$$\text{Re} (Z)= |Z| . \cos \theta$$

$$\text{Im} (Z)= |Z| . \text{sen } \theta$$

donde θ es el ángulo de desfase entre la corriente y el voltaje, I_{MAX} y V_{MAX} son la amplitud máxima de la corriente y el voltaje respectivamente, T el período de la señal y t el tiempo transcurrido. De las definiciones vemos que mientras V e I son funciones del tiempo y la frecuencia, Z es solamente una función de la frecuencia.

La impedancia se puede mostrar gráficamente por medio de un vector en el plano complejo, como esta indicado en la figura 2.2.9. Esta representación se conoce como el diagrama de impedancia de Nyquist. La utilidad del método de impedancia para medir velocidades de corrosión en sistemas complicados se puede ilustrar para el caso en el cual hay considerable capacidad eléctrica interfacial y resistencia del electrolito (un caso común en concreto).

Supóngase que el proceso de corrosión está sometido sólo a limitaciones de activación y que no hay otras complicaciones. En este caso el sistema puede ser visto en términos de un circuito equivalente como el propuesto por Randles. La teoría de circuitos de corriente alterna predice que un circuito de este tipo tendrá una impedancia:

$$Z = R_s + 1 / (j \omega C + R_T^{-1})$$

para este circuito en particular, el diagrama de impedancia será de la forma mostrada en la figura 2.2.10, o sea un semicírculo de diámetro R_T y separación R_s del eje complejo. Por lo tanto, para obtener R_T sería suficiente con medir la impedancia del sistema a unas cuantas frecuencias, obtener geoméricamente el semicírculo que une los puntos, y R_T se obtendría por extrapolación a ambos extremos (Sagües, 1997) . La figura 2.2.11 representa esquemáticamente el circuito equivalente correspondiente a la configuración existente al

efectuar la medición de R_s entre las barras X e Y.

A partir de la medición de la resistencia eléctrica (R_s) por la técnica de impedancia se puede deducir la resistividad (ρ_{HORM}) del hormigón entre las probetas. La resistividad eléctrica (ρ) depende del grado de saturación, estructura y composición de los poros del hormigón. Para calcular los valores de la resistividad eléctrica, se multiplican los valores de la resistencia eléctrica medida en las barras de acero por una constante denominada factor geométrico de celda (K_g). Esta constante K_g depende fundamentalmente de la geometría de la probeta, de la disposición de los electrodos empleados en la medición y de las condiciones de contorno de la probeta relacionada a la condición de exposición. La constante geométrica (K_g) fue determinada (Morris, 1999) para las barras X e Y mediante modelado con elementos finitos y vale $K_g = 23,44$ cm para las barras X o Y. La resistividad eléctrica se determina haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$\rho_{HORM} [\Omega \cdot \text{cm}] = K_g [\text{cm}] \cdot R_s [\Omega]$$

Al estar las 6 probetas de cada mezcla base en la misma condición de exposición se consideró suficiente el monitoreo de dos probetas por cada diseño de mezcla base, durante la etapa de acondicionamiento.

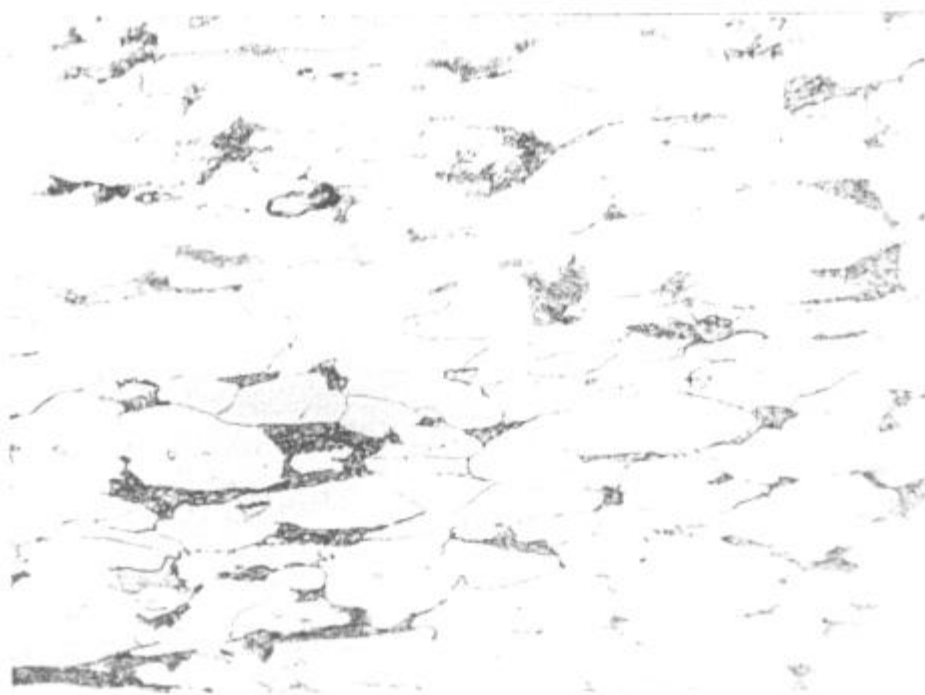


Figura 2.1.1.- Micrografía del alambre nervurado (acero al carbono 1010) ensayado en soluciones simuladas de poros de hormigón. Corte longitudinal (x 1000). La estructura es ferrítica-perlítica (lo que aparece de color claro es ferrita, las zonas oscuras son de perlita). Se observa una marcada orientación de los granos en el sentido longitudinal del alambre.

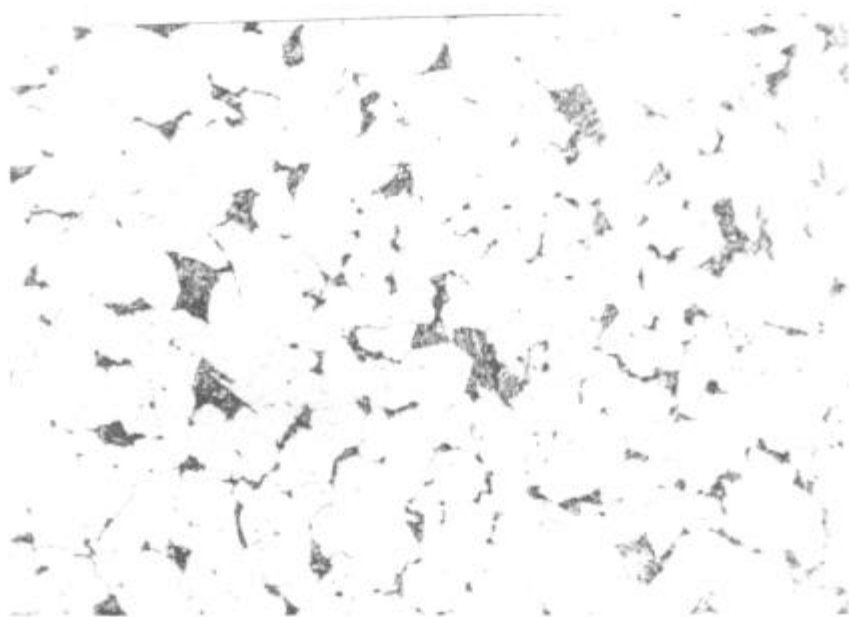


Figura 2.1.2.- Micrografía del alambre nervurado (acero al carbono 1010) ensayado en soluciones simuladas de poros de hormigón. Corte transversal (x 1000). Los granos tienden a ser equiaxiales y no se observa orientación preferencial.

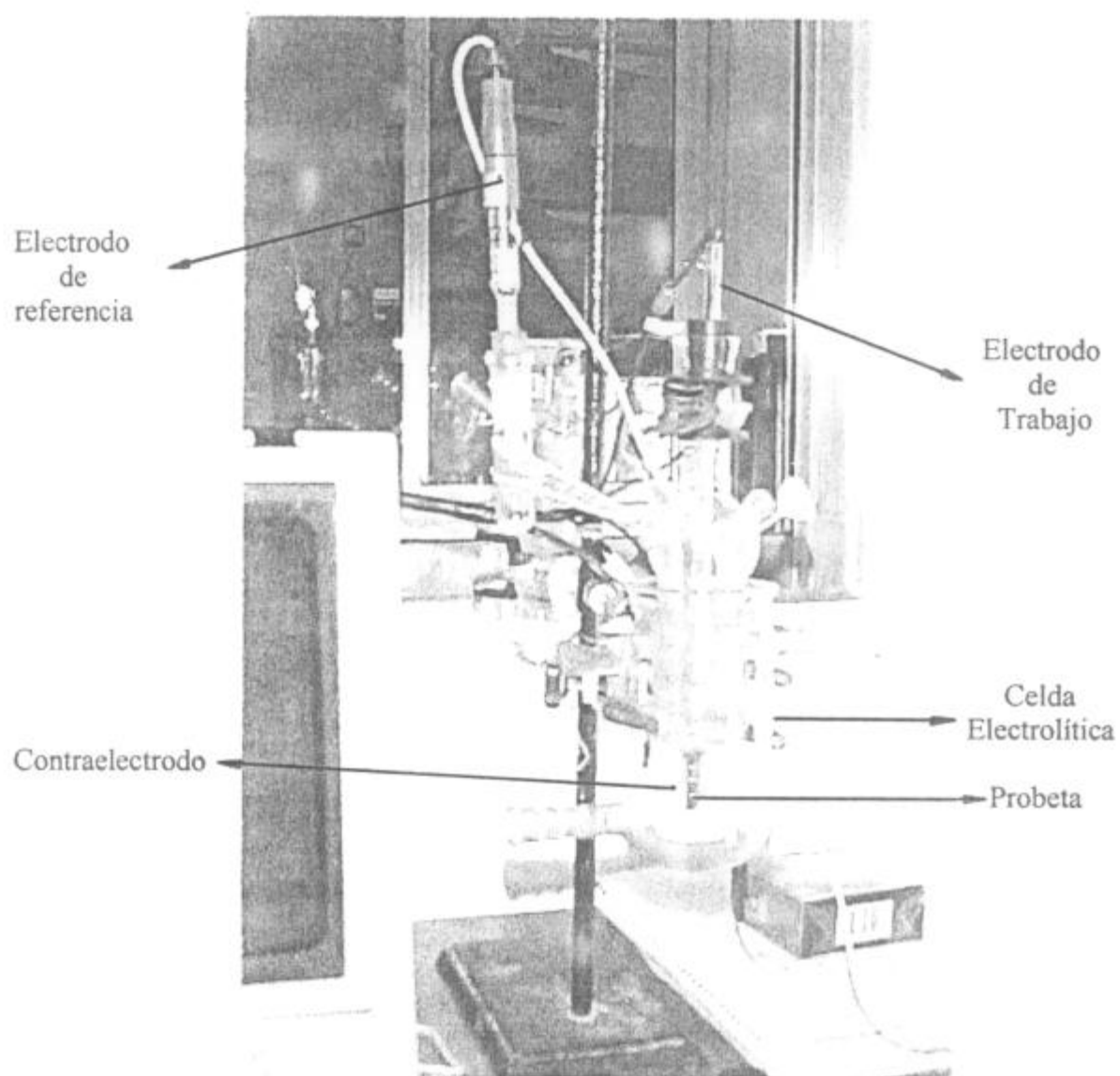


Figura 2.1.3.- Celda electrolítica para ensayos en soluciones simuladas de poro. En la misma se pueden ver la disposición de los electrodos y conexiones.

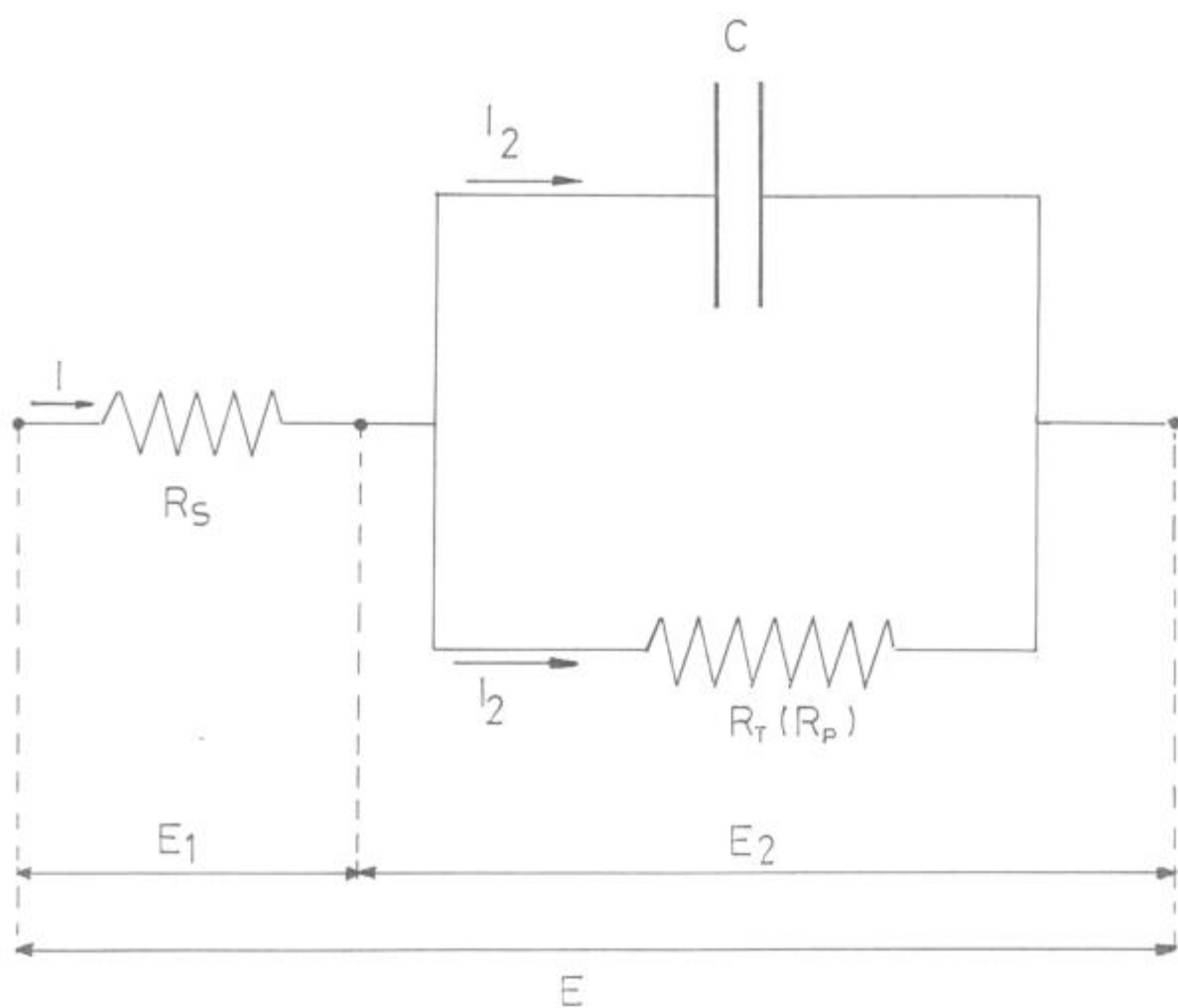


Figura 2.1.4.- Diagrama del circuito equivalente de Randles.

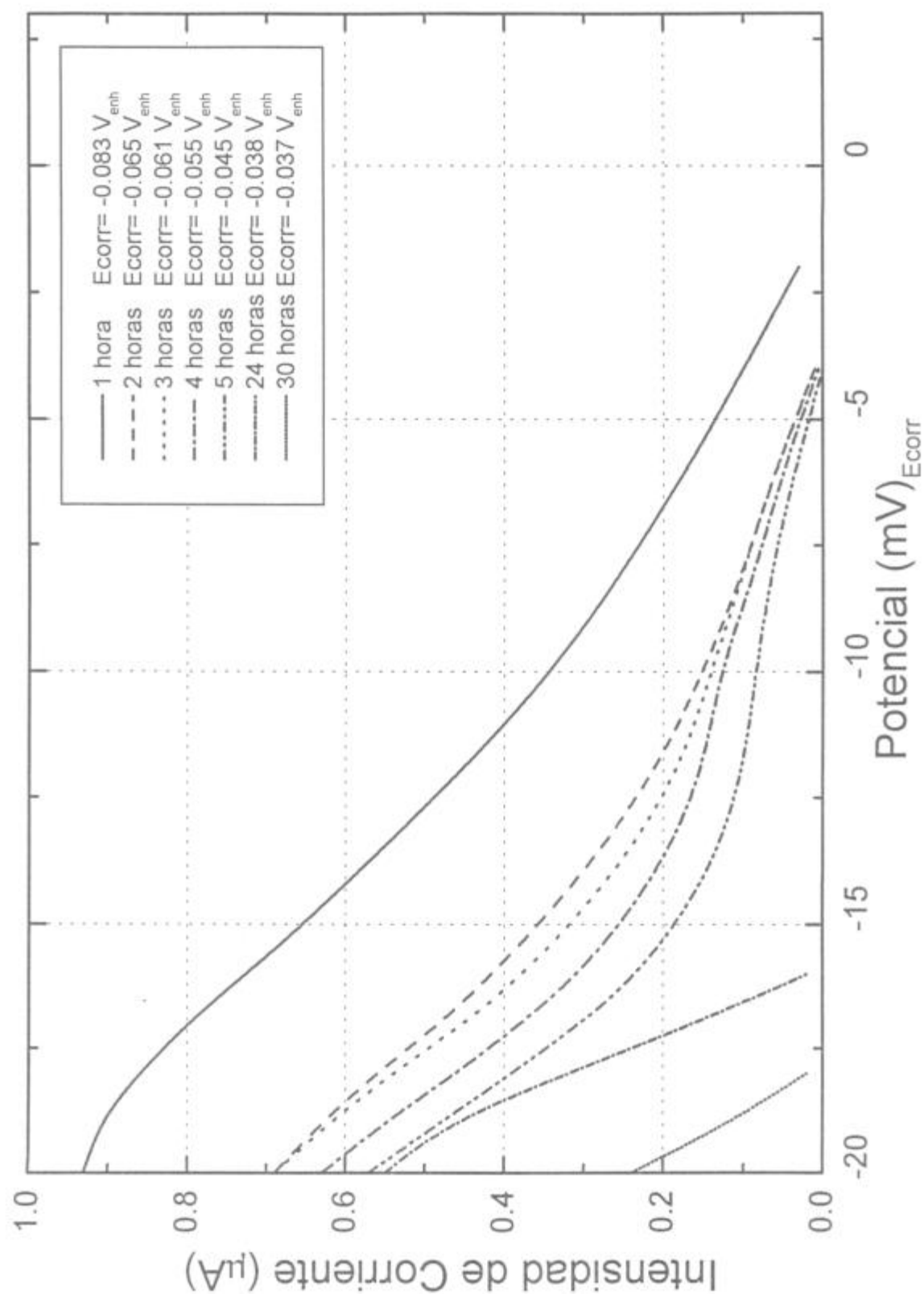


Figura 2.1.5.- Ensayo para puesta a punto de la técnica de medición de la resistencia de polarización en solución NaOH 0,9M. Se polariza a -20 mV respecto del potencial a circuito abierto, se mantiene durante un minuto, y se inicia el barrido a una velocidad de $0,1 \text{ mV/s}$.

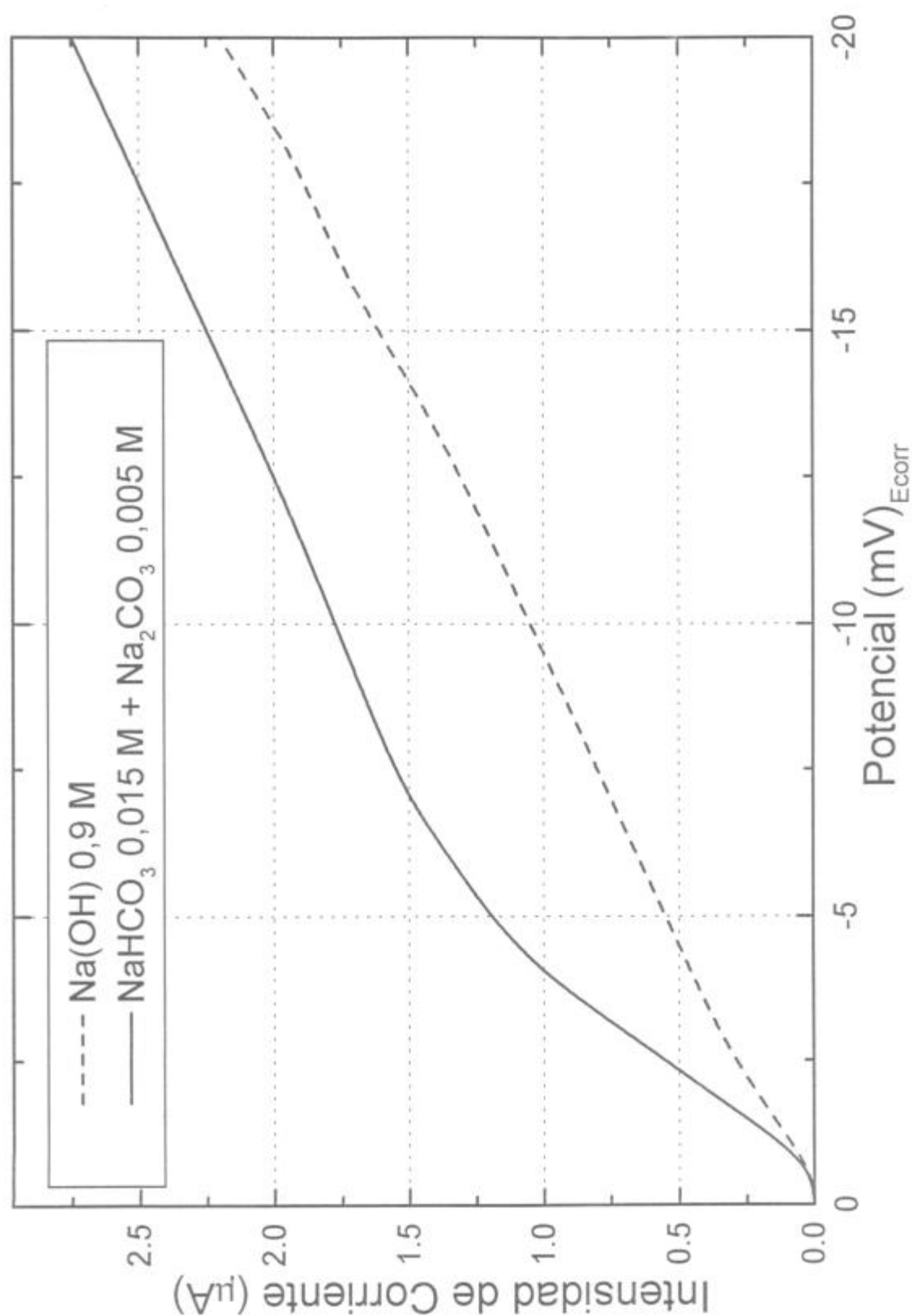


Figura 2.1.6.- Ensayo de prueba de la técnica de medición de la resistencia de polarización en diversas soluciones. Después de trascurridas 5 horas de la inmersión en solución, se hace un barrido catódico a una velocidad de 0,1 mV/s desde el potencial a circuito abierto hasta 20 mV por debajo de él.

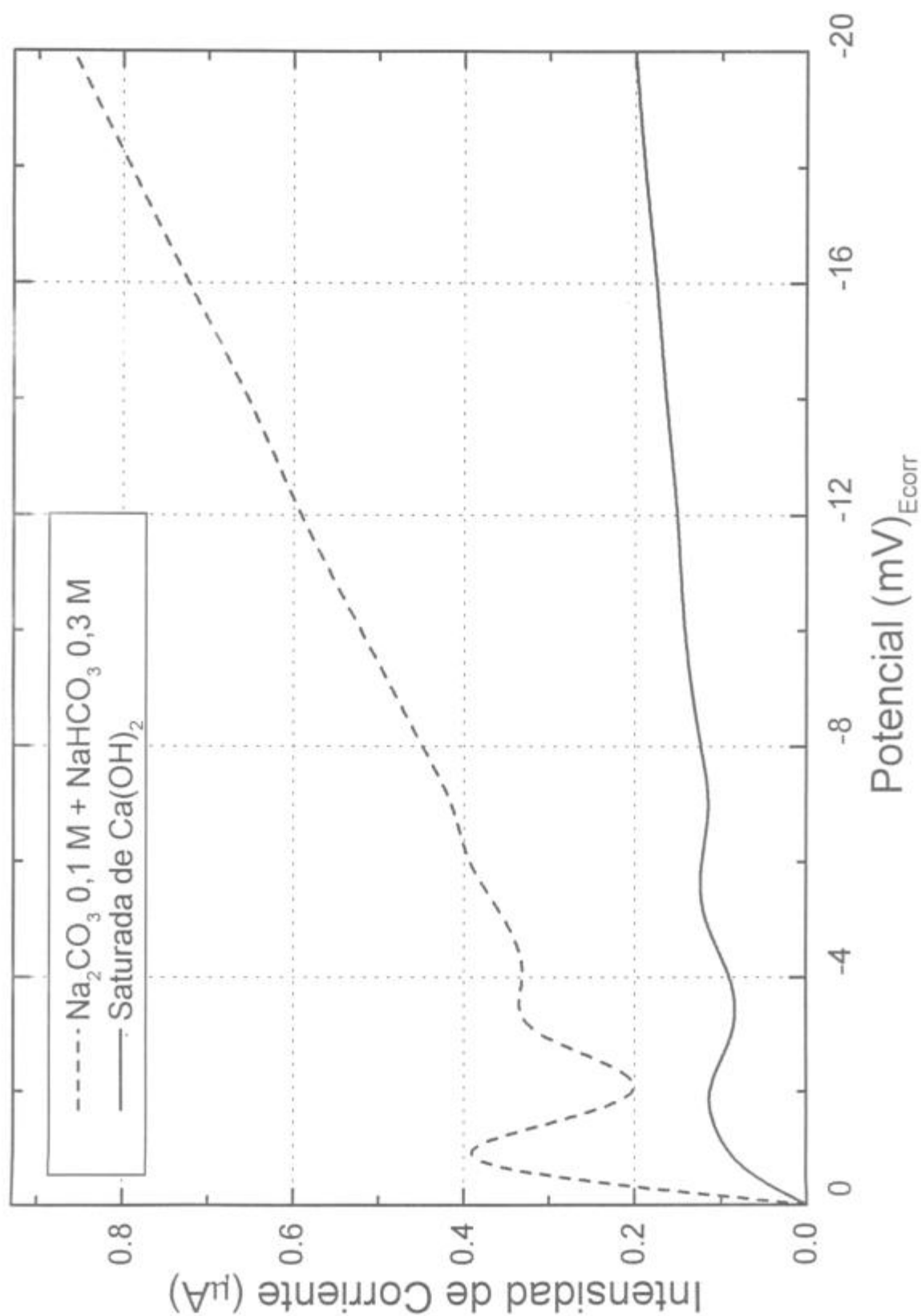


Figura 2.1.7.- Ensayo de prueba de la técnica de medición de la resistencia de polarización en diversas soluciones. Después de trascurridas 5 horas de la inmersión en solución, se hace un barrido catódico a una velocidad de 0,1 mV/s desde el potencial a circuito abierto hasta 20 mV por debajo de él.

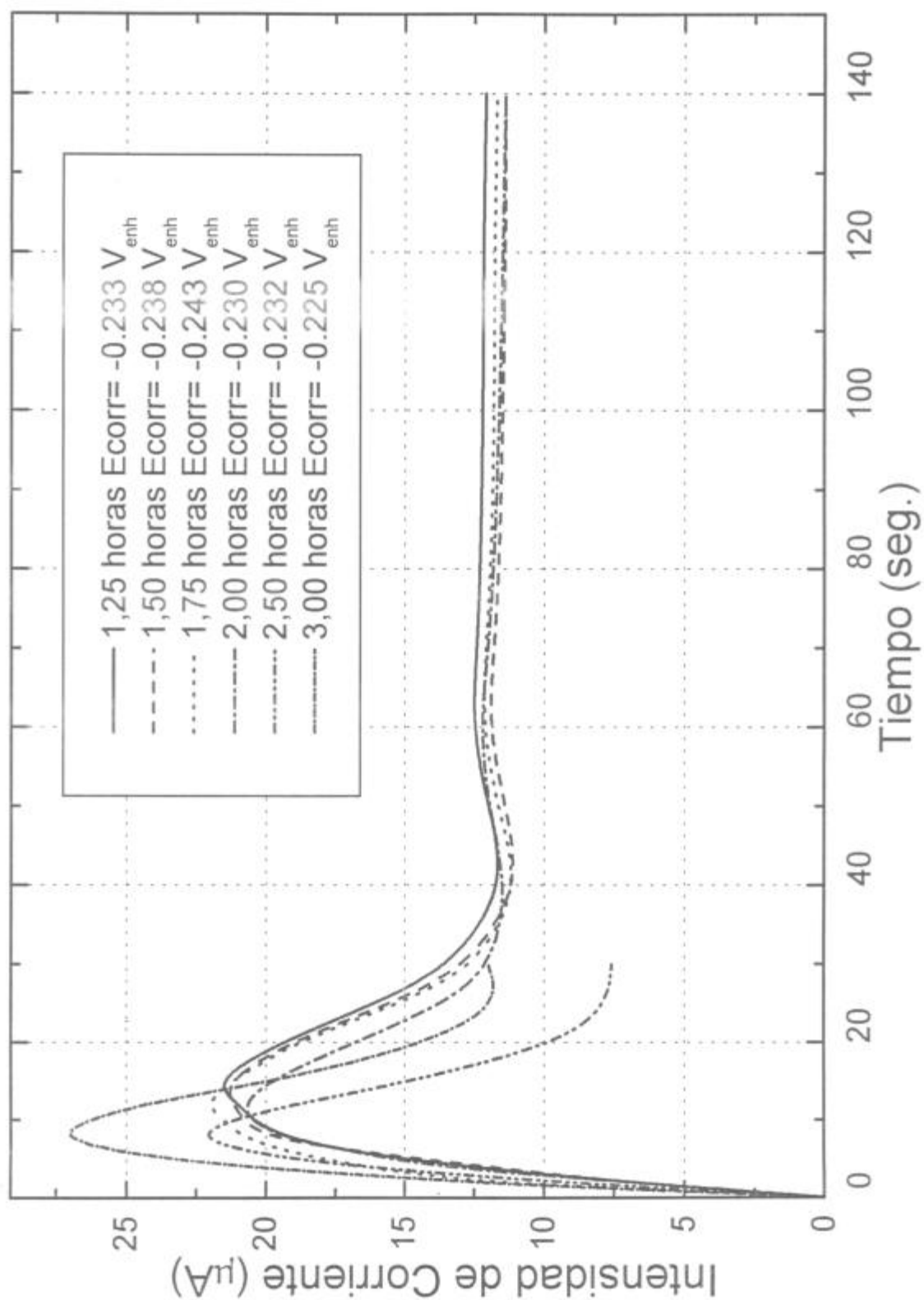


Figura 2.1.8.- Ensayo de prueba potencioestático en solución NaHCO_3 0,005M + Na_2CO_3 0,015M. Polarización a -20mV respecto del potencial a circuito abierto.

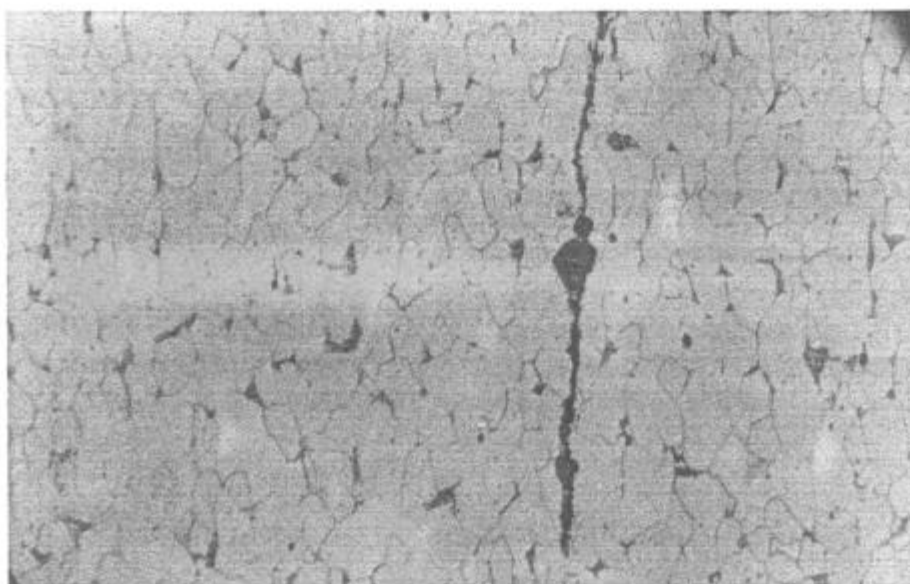


Figura 2.2.1.-Micrografía de la barra de acero 1010 utilizada como refuerzo en las probetas de hormigón. Corte longitudinal (x 500). La microestructura es ferrítico-perlítica. Se observa una marcada orientación de los granos en el sentido longitudinal. A la derecha se destaca una gran banda inclusionaria. También pueden observarse inclusiones intracristalinas.

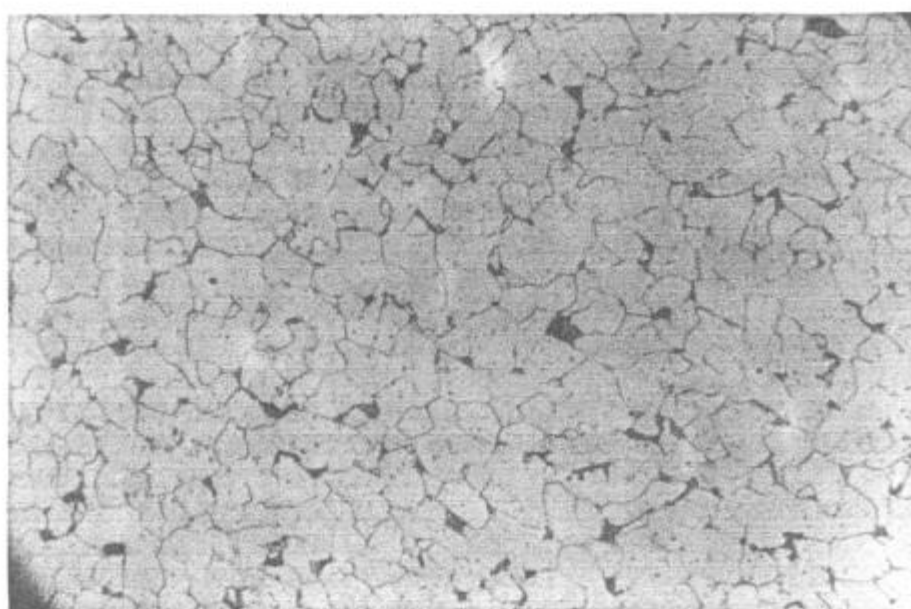


Figura 2.2.2.-Micrografía de la barra de acero 1010 utilizada en las probetas de hormigón. Corte transversal (x 500). Los granos son equiaxiales. Hay abundancia de inclusiones intracristalinas

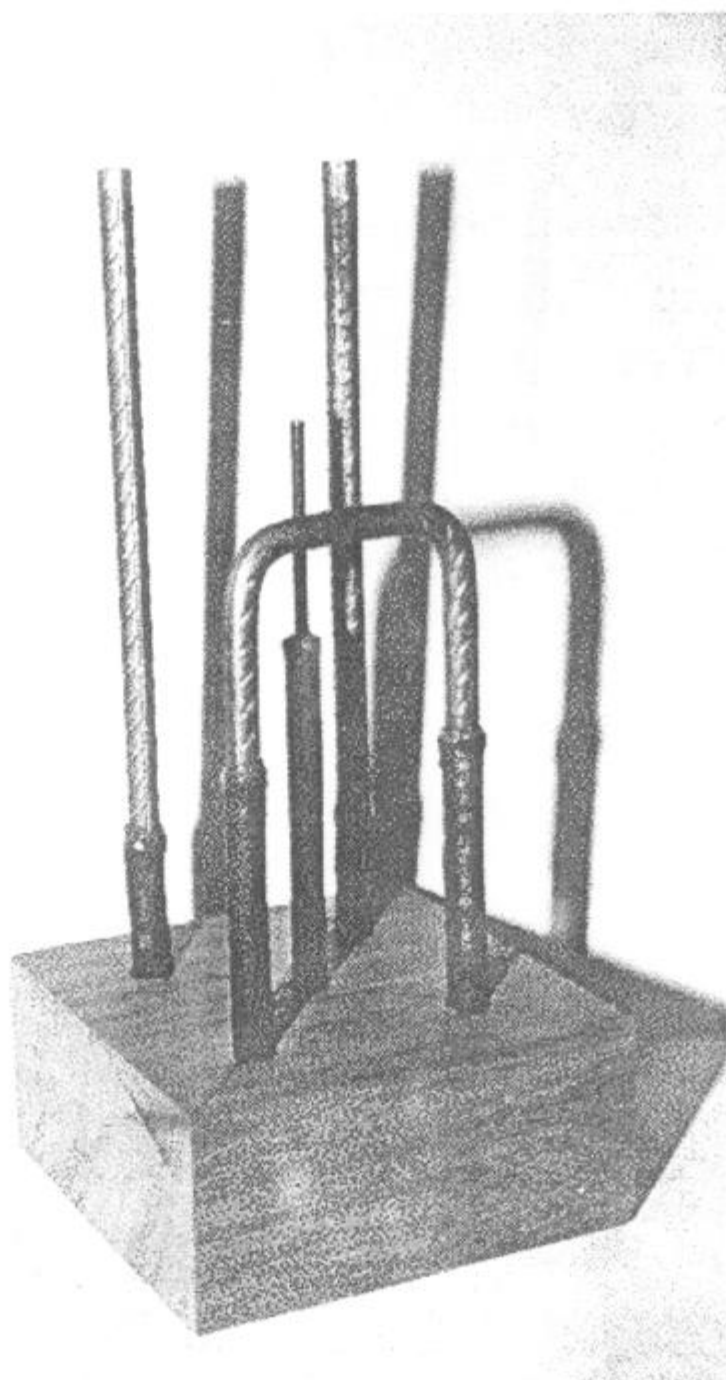


Figura 2.2.3.- Posicionador de madera y disposición de barras y electrodo interno de referencia.

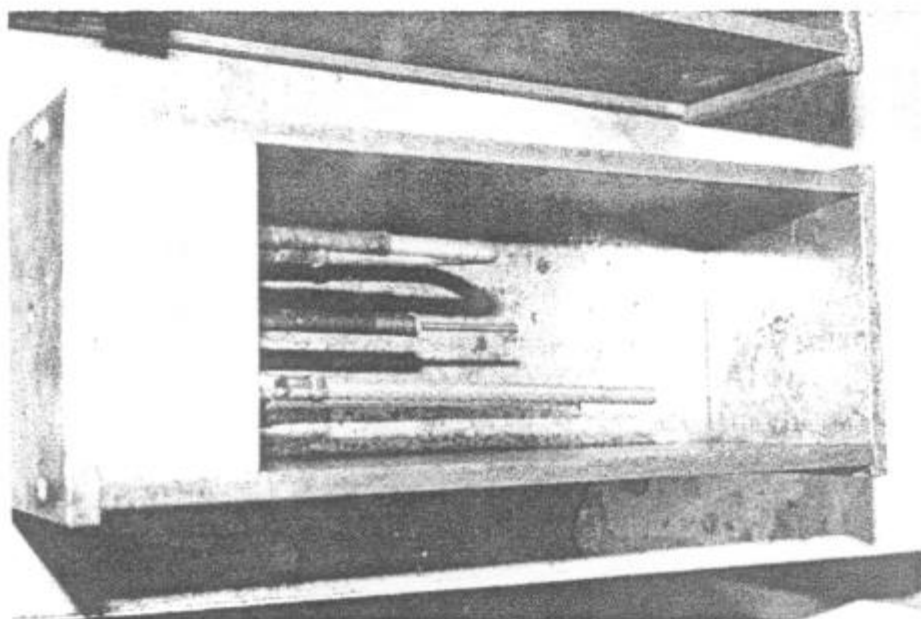


Figura 2.2.4.-Disposición en el molde metálico del posicionador con las barras de acero.

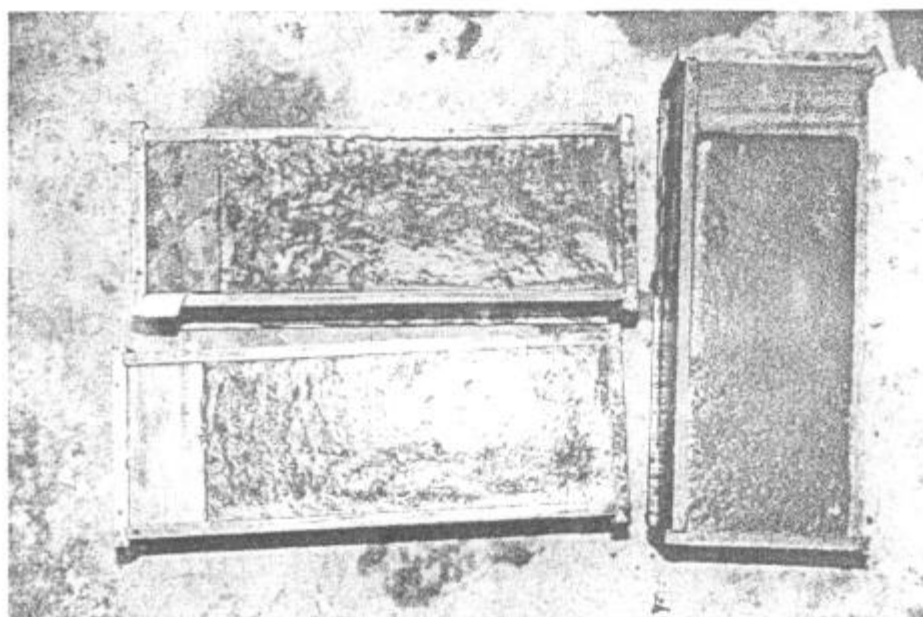


Figura 2.2.5.- Colado del hormigón en el molde. El hormigón fue previamente tamizado.

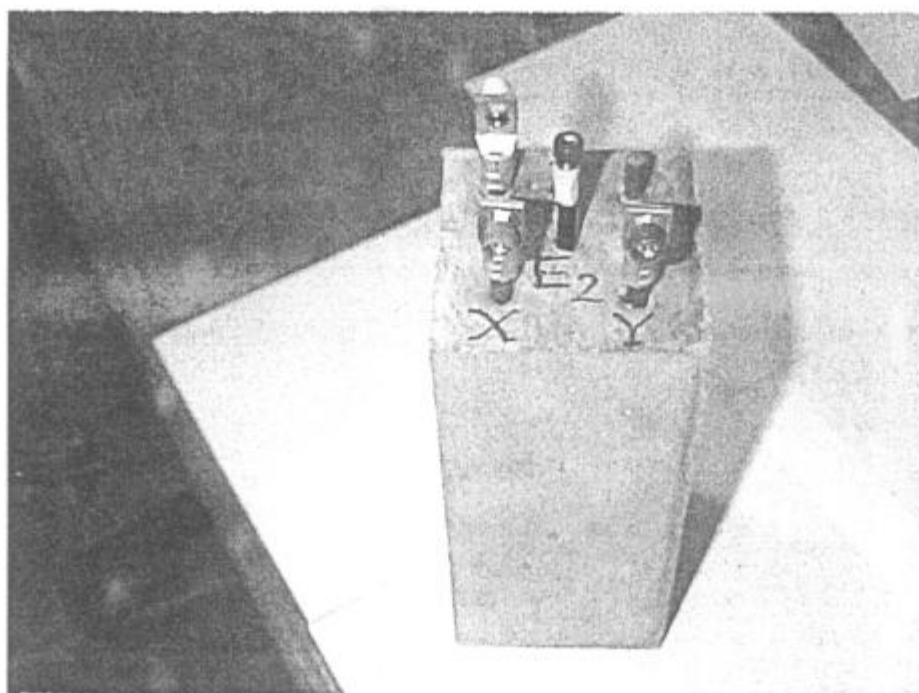


Figura 2.2.6.-Probeta de hormigón con barras de refuerzo. Las letras X , Y y Z indican las barras. En el centro está el conector del electrodo interno de referencia. Con el símbolo E se indica que se trata de una probeta hecha a partir de cemento con escorias de altos hornos.

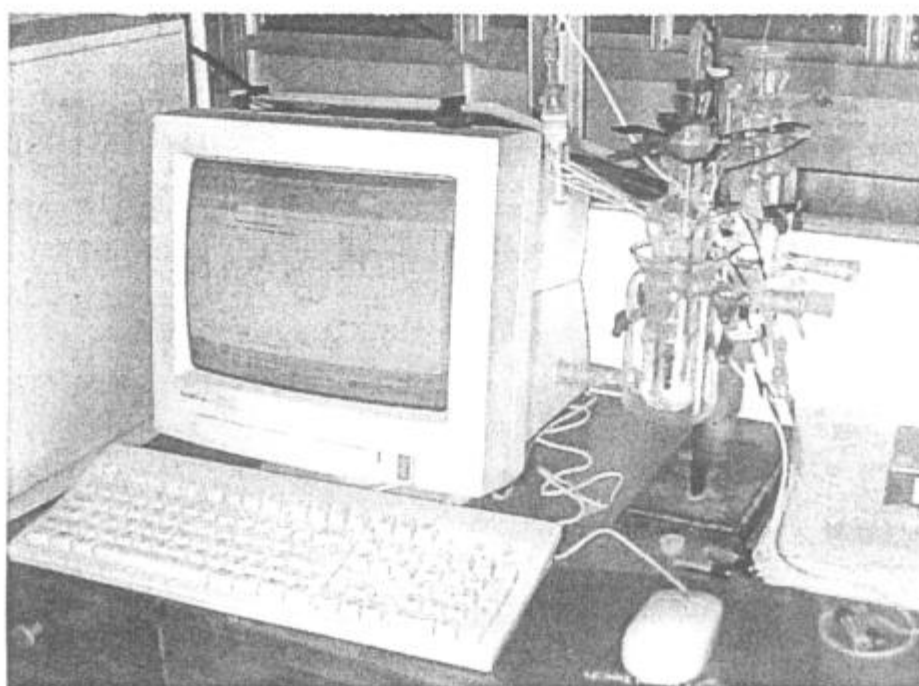


Figura 2.2.7.-Equipo para mediciones electroquímicas marca “Gamry Instruments”, modelo DHC1, utilizado para medición en probetas de hormigón y en soluciones simuladas de poro.

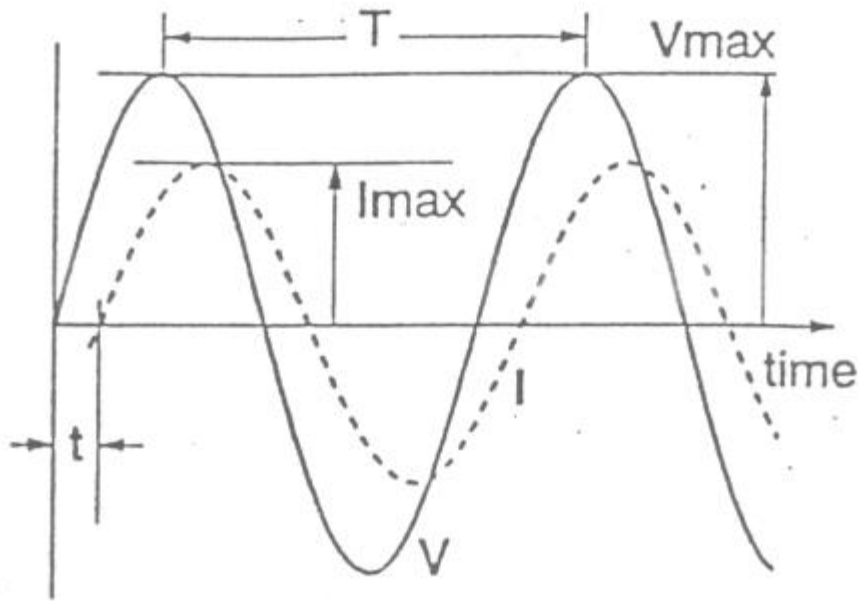


Figura 2.2.8.-Voltaje y corriente en función del tiempo. Las dos ondas de periodo T y amplitud $V_{\max}$ e $I_{\max}$ están separadas un intervalo de tiempo " t ".

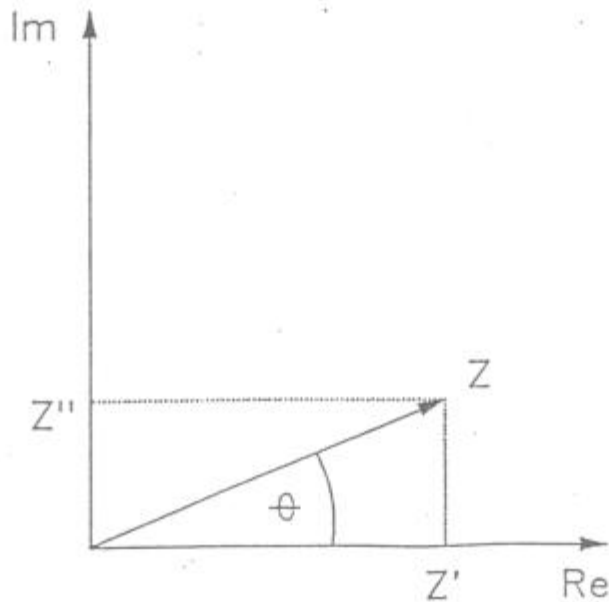


Figura 2.2.9.-Representación de la impedancia como un vector. Los símbolos Z' y Z'' se usan comúnmente para representar las componentes reales e imaginarias respectivamente.

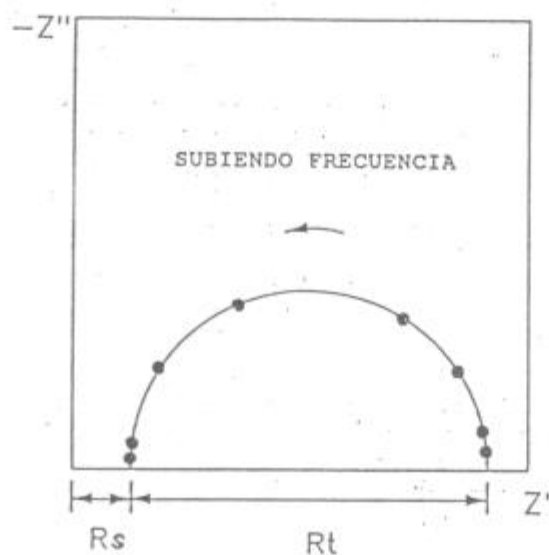


Figura 2.2.10.-Diagrama de Impedancia de Nyquist para un sistema electroquímico simple cuya respuesta puede ser simulada por el circuito equivalente de Randles.

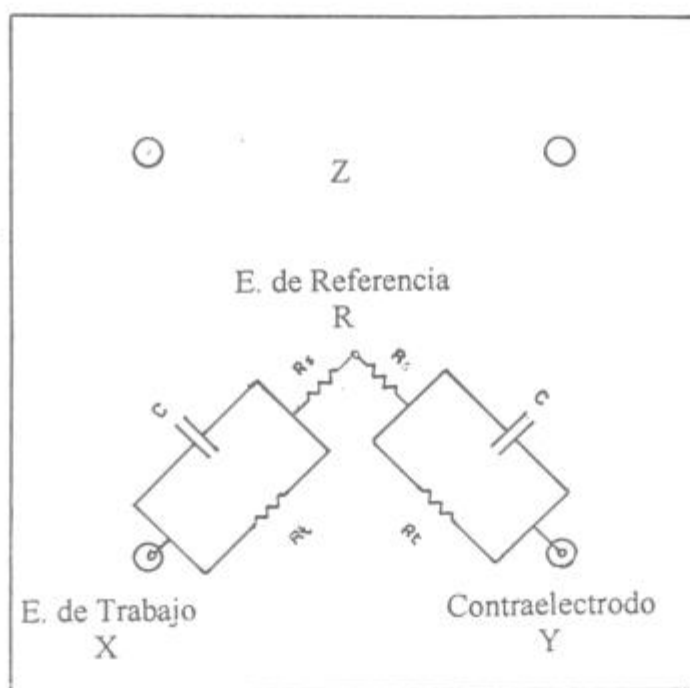


Figura 2.2.11.-Representación esquemática del circuito equivalente existente entre las barras de acero al efectuar las mediciones de resistencia eléctrica.

3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.- Curvas de polarización en soluciones simuladas de poro de hormigón

3.1.1.-Solución NaOH 0,9 M (pH= 13,9) + X % Cl⁻ (X= 0 a 10)

El potencial de corrosión medido en solución de NaOH 0,9 M (pH 13,9), ($E_{\text{corr}} = -0,107 V_{\text{enh}}$) indica que el acero se encuentra pasivo en condiciones de circuito abierto, tal como se puede determinar a partir del correspondiente diagrama de Pourbaix (1966) (figura 3.1.1). Cuando se aumenta el potencial por encima del de corrosión, la curva de polarización anódica potenciodinámica (figura 3.1.2) muestra la existencia de una amplia zona pasiva en la cual la densidad de corriente es del orden de 10^{-6} A/cm^2 . A potenciales superiores a $0,4 V_{\text{enh}}$ se produce un incremento en la densidad de corriente asociado a la reacción de oxidación del agua con evolución de oxígeno, tal como se puede confirmar a través del análisis del correspondiente diagrama de Pourbaix (figura 3.1.1). La observación de la probeta luego del ensayo indica que no se ha producido ataque alguno sobre la superficie metálica.

Cuando a la solución de NaOH 0,9M, se le agrega NaCl hasta lograr una concentración de cloruro igual al 1% ($\approx 0,28 \text{ M}$), la curva de polarización es similar a la obtenida en ausencia de cloruros y no se producen modificaciones ni en el potencial de corrosión, ni en el comportamiento anódico del material, tal como se observa en la figura 3.1.2.

Si se incrementa la concentración de cloruro en el medio hasta valores superiores al 1%, se observa un cambio en el comportamiento electroquímico del material. La figura 3.1.2 muestra las curvas de polarización para cada sistema. Estos barridos muestran la tendencia del sistema, dado que la forma de las curvas es repetitiva. El potencial a circuito abierto (E_{corr}) medido antes de iniciar el barrido de potencial es poco reproducible, por lo que se han considerado los valores medios. En la figura 3.1.3 se muestra cómo varía el potencial a circuito abierto (E_{corr}) con la concentración de anión agresivo. Del análisis de estos valores surge que se produce un corrimiento del potencial a circuito abierto hacia valores más bajos a medida que aumenta la cantidad de anión agresivo. Así, en presencia de una concentración de

cloruro igual al 3%, el E_{corr} es de $-0,136 V_{\text{enh}}$, para una concentración del 5% es de $-0,177 V_{\text{enh}}$ y para una concentración igual al 10% el potencial a circuito abierto es de $-0,189 V_{\text{enh}}$.

En todos los casos las curvas de polarización anódicas muestran la presencia de una zona pasiva cuya densidad de corriente es mayor que la encontrada cuando la solución no contenía cloruros o cuando su contenido era del 1%. Además, la longitud de la zona pasiva es dependiente del contenido de cloruros, pasando de una extensión de aproximadamente 550 mV en ausencia de cloruros, a aproximadamente 220 mV cuando el contenido de cloruros en solución es del 10%. En todos estos casos, también se observó la existencia de un valor crítico de potencial por encima del cual se produce un brusco aumento en la densidad de corriente asociado a la ruptura de la pasividad y la iniciación del picado sobre la superficie del material. Este potencial (denominado potencial de picado, E_p) varía significativamente de un ensayo a otro, por lo cual se lo definirá arbitrariamente como el potencial al cual la densidad de corriente supera el valor $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. La tendencia encontrada es que el E_p disminuye cuando aumenta la concentración de cloruro. Así, cuando la concentración de cloruro en la solución es de 3%, el E_p es igual a $0,295 V_{\text{enh}}$, mientras que para una concentración del 5%, el E_p es $0,140 V_{\text{enh}}$, y para la mayor concentración de cloruro ensayada (10%), el E_p es $-0,005 V_{\text{enh}}$ (figura 3.1.4.).

La observación al microscopio electrónico de las probetas ensayadas en presencia de cloruros, muestra la presencia de picaduras para concentraciones igual o mayores a 3 %. En la figura 3.1.5 se pueden apreciar las picaduras sobre la superficie metálica luego del ensayo en solución $\text{NaOH } 0,9 \text{ M} + 3 \% \text{ Cl}^-$, también es visible la destrucción parcial del “mill scale”, por la corrosión.

3.1.2- Solución saturada de Ca(OH)_2 ($\text{pH} = 12,5$) + $X \% \text{ Cl}^-$ ($X = 0 \text{ a } 0,2$)

En solución saturada de Ca(OH)_2 , al igual que en solución de $\text{NaOH } 0,9\text{M}$, el acero se encuentra pasivo en condiciones de circuito abierto ($E_{\text{corr}} = -0,012 V_{\text{enh}}$). La rama anódica de la curva de polarización muestra una extensa zona pasiva en la cual la densidad de corriente es del orden de $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Cuando el potencial aplicado supera los $0,5 V_{\text{enh}}$, se produce un incremento de la densidad de corriente producto de la reacción de oxidación del agua con la consiguiente evolución de oxígeno (figura 3.1.6). La observación de la probeta luego del

ensayo en el microscopio óptico indica que no se ha producido ataque sobre la superficie metálica. Al observar las muestras con mayor aumento en el microscopio electrónico de barrido se aprecia el perfecto estado del “mil scale” y pequeños cristales blancos dispersos. El análisis por EDAX de estos cristales revela la presencia de Ca (figura 3.1.7 y 3.1.8).

El agregado de 0,02 % ($\approx 0,0056$ M) de Cl^- no produce modificaciones sustanciales en la forma de la curva de polarización, pues sólo se produce una pequeña disminución en el potencial de corrosión (cuyo valor es $-0,019$ V_{enh}) y un leve ascenso en la densidad de corriente de pasividad.

En forma similar a los resultados obtenidos en soluciones de NaOH, al aumentar la concentración de cloruros cambia el comportamiento electroquímico del sistema, presentándose las mismas tendencias (ver figura 3.1.6). Concentraciones mayores de cloruro provocan un corrimiento del potencial de corrosión medio hacia valores más bajos (figura 3.1.3), un aumento en la densidad de corriente en la zona pasiva (que llega a 2×10^{-6} A/cm^2), una disminución en el ámbito de potenciales en el cual esta zona pasiva se manifiesta (disminuye de 600 mV para el caso de la solución sin cloruros a aproximadamente 100 mV en presencia de una concentración de cloruros igual a 0,2%) y la aparición de un potencial de picado asociado a la ruptura de la pasividad. Este potencial de picado es más bajo cuanto mayor es la concentración de anión agresivo (figura 3.1.4). Así para una concentración de Cl^- igual 0,1 %, el E_p medio es de $0,105$ V_{enh} , mientras que para una concentración de Cl^- de 0,2 % es de $0,080$ V_{enh} . Durante el trazado de la curva de polarización se forma sobre la probeta un precipitado de color verdoso que se torna marrón al aumentar el potencial aplicado.

La observación al microscopio de las probetas ensayadas en presencia de cloruros mostró la existencia de picaduras para concentraciones iguales o mayores que 0,05 %. La figura 3.1.9 muestra una de las picaduras formadas en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 0,05 % Cl^- .

3.1.3.- Solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M (pH= 9)+ X % Cl^- (X= 0 a 1)

El comportamiento del acero en esta solución en ausencia de cloruros, es similar al observado en solución de NaOH 0,9 M, con la diferencia de que en el presente caso el rango de potenciales en el cual la densidad de corriente permanece constante es de más de 800 mV (figura 3.1.10). El ascenso en la densidad de corriente al alcanzar el valor de 0,7 V_{enh} nuevamente está asociado a la descomposición de la solución con evolución de oxígeno.

En estas soluciones los valores iniciales del potencial de corrosión (E_{corr}) son más altos que los medidos en NaOH y en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figura 3.1.3). El potencial de corrosión del sistema alcanza valores positivos en soluciones con bajas concentraciones o en ausencia de cloruros. Sólo en presencia de 1 % de cloruro se alcanzan valores negativos del potencial de corrosión.

Cuando se introduce cloruro en la solución, con contenidos de 0,01% y 0,05%, el comportamiento anódico del material es similar al encontrado en ausencia de dicho anión, con un ascenso en los valores de densidad de corriente en la zona de pasividad. Cuando la concentración de cloruro es de 0,05%, la curva de polarización presenta un pico de densidad de corriente para un valor de potencial de 0,750 V_{enh} , que podría estar asociado a una tendencia a la ruptura de la pasividad. Sin embargo, el material se repasiva y sólo se observa un decidido aumento de la densidad de corriente al alcanzar el potencial de evolución de oxígeno. La observación de las probetas en el microscopio electrónico de barrido al finalizar los ensayos reveló que las probetas ensayadas en la solución conteniendo 0,05 % Cl^- presentaban picaduras pequeñas dispersas. Algunas de las mismas están tapadas por los productos de corrosión, (figura 3.1.11.).

Al incrementar el contenido de cloruro hasta 0,1 %, la parte inicial de la curva de polarización anódica es similar a la informada para las otras soluciones ensayadas. Sin embargo, al llegar a 0,450 V_{enh} se produce un abrupto incremento en la densidad de corriente, la que sube un orden de magnitud para luego estabilizarse en una corriente límite del orden de $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Esta corriente límite está asociada a la acumulación de productos de corrosión sobre las picaduras existentes, a la vez que no se nuclean nuevas picaduras. Al finalizar los ensayos en esta solución se observan pequeñas picaduras dispersas sobre la superficie de las probetas si se remueven previamente los productos de corrosión.

Finalmente, en los ensayos efectuados con una concentración de cloruros igual a 0,5%, se observa una notoria diferencia entre el potencial de corrosión a circuito abierto medio ($E_{\text{corr}}=0,007 \text{ V}_{\text{enh}}$) y el potencial de corrosión que resulta del trazado de la curva de polarización ($E_{\text{corr}}=-0,174 \text{ V}_{\text{enh}}$). La corriente pasiva es igual a $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, con un ámbito de pasividad de solamente 250 mV de extensión, y el potencial de ruptura, a partir del cual el material sufre el fenómeno de picado y no se repasiva, es sensiblemente más bajo ($0,085 \text{ V}_{\text{enh}}$) que el medido en las soluciones con menor contenido de cloruros.

Para esta concentración de cloruro, durante el trazado de la curva de polarización se forma un precipitado de color blanco que se ubica con preferencia sobre las nervaduras de la probeta, aunque también se forman en menor medida precipitados de color verde.

Al examinar la probeta en el microscopio electrónico de barrido, se observa una alta densidad de picaduras pequeñas sobre la superficie metálica. Algunas picaduras de mayor tamaño están tapadas por productos de corrosión, tal como se muestra en la figura 3.1.12.

3.1.4.- Solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M + X % Cl^- (X= 0 a 0,1)

La figura 3.1.13 muestra las curvas de polarización obtenidas en este sistema. En solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M, en ausencia de cloruro, el potencial a circuito abierto es mucho mas bajo que el medido en las otras soluciones ensayadas, siendo del orden de $-0,230 \text{ V}_{\text{enh}}$. También es grande la diferencia entre el valor inicial del potencial a circuito abierto y el valor de potencial de corrosión obtenido durante el trazado de la curva de polarización ($E_{\text{corr}}=-0,370 \text{ V}_{\text{enh}}$). Un efecto similar se había observado en solución de NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M conteniendo 0,5 y 1 % de cloruros, pero en este sistema la diferencia entre ambos valores se observa en todas las soluciones ensayadas. Al aumentar el potencial durante el barrido anódico, la densidad de corriente aumenta rápidamente hasta valores del orden de $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Al continuar aumentando el potencial, la densidad de corriente continua creciendo, alcanzando un máximo para un valor de potencial de aproximadamente $0,0 - 0,1 \text{ V}_{\text{enh}}$. Para potenciales más altos, la densidad de corriente disminuye y se mantiene en un valor del orden de $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Durante los ensayos se observa la formación de un precipitado de color verdoso. El aumento de densidad de corriente

asociado a la reacción de oxidación del agua y evolución de oxígeno se observa a partir de $0,8 V_{enh}$.

Las curvas de polarización obtenidas para una concentración de cloruro de 0,005 %, muestran una zona “pseudopasiva” entre el potencial de corrosión ($E_{corr} = -0.5 V_{enh}$) y aproximadamente $-0.25 V_{enh}$. A potenciales más altos, la corriente aumenta suavemente a medida que aumenta el potencial. Para determinar el motivo este ascenso, al llegar a una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 , se invirtió el sentido del barrido de potencial, determinándose la existencia de un lazo de histéresis. Este resultado, conjuntamente con la aparición de pequeñas picaduras al observar la probeta en el microscopio, indica que el ascenso de corriente es debido al proceso de picado. Dado que en este sistema la densidad de corriente en la zona pasiva es relativamente alta, se ha definido como potencial de picado aquel valor de potencial al que le corresponde una densidad de corriente de $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ (figura 3.1.13.).

Como en los otros sistemas estudiados, un incremento en la concentración de cloruro produce un corrimiento del potencial de corrosión medio a circuito abierto hacia valores más bajos, encontrándose que para una concentración de cloruro igual a 0,005 % el E_{corr} es de $-0,282 V_{enh}$, para una concentración de 0,02 % es de $-0,362 V_{enh}$ y para una concentración de ion agresivo de 0,1 % es de $-0,419 V_{enh}$ (figura 3.1.3). Las densidades de corriente asociadas a la meseta de pasividad prácticamente no varían con el contenido de cloruros. Por otra parte, se ha encontrado que el potencial de picado disminuye al aumentar la concentración de cloruro (figura 3.1.4).

Durante los ensayos se observa la formación de un precipitado de color verdoso que vira al marrón en coincidencia con la disminución de la densidad de corriente que se da a aproximadamente $0,100 V_{enh}$.

Al observar las probetas ensayadas en solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M + 0,01 % Cl^- en el microscopio electrónico de barrido se ven grandes picaduras con desarrollo lateral y también se evidencia la corrosión generalizada que sufre la superficie metálica puesto que no quedan allí vestigios del “mill scale”, (figura 3.1.14.).

3.2.- Resistencia de polarización aparente y potencial de corrosión en soluciones simuladas de poro de hormigón.

3.2.1.-Solución NaOH 0,9 M + X % Cl^- (X= 0 a 10)

En ausencia de cloruros la resistencia de polarización inicial es moderada ($77.750 \Omega \cdot \text{cm}^2$) pero disminuye rápidamente hasta valores cercanos a $40.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y se mantiene en este valor hasta 60 horas después de iniciado el ensayo. Luego aumenta rápidamente hasta alcanzar una meseta a aproximadamente $600.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y se estabiliza (figura 3.2.1).

El potencial a circuito abierto manifiesta un comportamiento similar al de la resistencia de polarización, con un valor inicial de $-0,038 V_{\text{enh}}$ que disminuye hasta $-0,14 V_{\text{enh}}$ y finalmente, luego de 60 horas, aumenta hasta estabilizarse a $0,030 V_{\text{enh}}$ (figura 3.2.2.).

Cuando se agrega cloruro a la solución (1% y 3 % Cl^-), la tendencia observada es que la resistencia de polarización disminuye hasta estabilizarse al cabo de 24 hs en valores tan bajos como $15.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. El potencial de corrosión se hace cada vez más negativo y se estabiliza en valores menores a medida que aumenta la concentración de cloruros. Además, cuanto mayor es la concentración de cloruro, tanto más rápidamente cae el potencial de corrosión hasta estabilizarse. Para concentraciones de 10 % Cl^- la resistencia de polarización inicial es baja ($R_p = 10.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y prácticamente no se modifica hasta el final del ensayo. Para esta última concentración al finalizar el ensayo son visibles picaduras a ojo desnudo. El potencial de corrosión, en cambio, desciende rápidamente desde $-0,15 V_{\text{enh}}$ hasta $-0,25 V_{\text{enh}}$ en unas pocas horas se estabiliza durante 50 horas en este valor y luego vuelve a descender hasta aproximadamente $-0,35 V_{\text{enh}}$, valor en el que se mantiene hasta finalizar el ensayo (figura 3.2.1 y 3.2.2.).

3.2.2.-Solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + X % Cl^- (X= 0 a 0,2)

Cuando no hay cloruros en la solución, la resistencia de polarización aumenta rápidamente durante las primeras 48 horas de exposición, desde $79.200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta alcanzar un máximo de aproximadamente $1,1 \times 10^6$ y luego decae suavemente hasta unos 800.000

$\Omega \cdot \text{cm}^2$ y tiende a estabilizarse (figura 3.2.3). El potencial a circuito abierto aumenta rápidamente desde $-0,077 \text{ V}_{\text{enh}}$ hasta aproximadamente $0,040 \text{ V}_{\text{enh}}$ en menos de 24 horas y se estabiliza en este último valor (figura 3.2.4).

En presencia de anión agresivo, se observa que a bajas concentraciones de cloruro (0,02 %) la resistencia de polarización experimenta un rápido crecimiento inicial hasta un valor de $400.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, en el que se estabiliza. Luego de 24 hs. de exposición, la resistencia de polarización decae y, después de 48 hs, alcanza valores bajos ($30.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y se estabiliza. A mayor concentración de cloruro, la R_p llega más rápidamente a estos valores (figura 3.2.3).

El potencial a circuito abierto presenta un comportamiento similar al de la resistencia de polarización, siendo el descenso más abrupto a mayor concentración de anión agresivo. Luego de 48 horas de exposición, el potencial de corrosión se estabiliza en $-0,18 \text{ V}_{\text{enh}}$ (figura 3.2.4.).

3.2.3.- Solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M + X % Cl^- (X= 0 a 0,1)

En ausencia de anión agresivo la resistencia de polarización es muy baja ($3.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y crece muy poco en las primeras 24 hs llegando a aproximadamente $7.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Se mantiene en este valor hasta las 48 hs de exposición y luego vuelve a decaer hasta estabilizarse alrededor de $5.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 3.2.5). El potencial a circuito abierto oscila suavemente alrededor de $-0,26 \text{ V}_{\text{enh}}$ durante todo el ensayo (figura 3.2.6).

Al agregar cloruro al sistema, se atenúa rápidamente el comportamiento inicial de la resistencia de polarización descripto anteriormente para el sistema sin cloruro, alcanzándose una meseta de entre 4.000 y $5.000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. La variación de la concentración de cloruro no produce un corrimiento marcado del potencial a circuito abierto, que se mantiene entre $-0,25$ y $-0,35 \text{ V}_{\text{enh}}$ (figura 3.2.6.).

3.2.4.- Solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M + X % Cl^- (X= 0 a 1)

En ausencia de cloruros la resistencia de polarización inicial es alta ($\cong 106.000 \Omega.\text{cm}^2$) y aumenta rápidamente hasta alcanzar una meseta a $200.000 \Omega.\text{cm}^2$ al cabo de 3 horas. Se mantiene en este valor hasta las 30 hs de exposición, para luego disminuir y estabilizarse a un valor de $140.000 \Omega.\text{cm}^2$ (figura 3.2.7). El potencial de corrosión se mantiene estable durante el ensayo en valores comprendidos entre 0,04 a 0,09 V_{enh} (figura 3.2.8).

En presencia de anión agresivo (0,1 % y 1 % Cl^-) se observa que la resistencia de polarización disminuye al aumentar la concentración de cloruro. Este efecto se mantiene incluso hasta las 100 hs de exposición (figura 3.2.7). Para una concentración de cloruro de 1 % la resistencia de polarización no manifiesta grandes variaciones y se mantiene en valores muy bajos ($3.000\text{-}4.000 \Omega.\text{cm}^2$). El potencial a circuito abierto presenta idéntico comportamiento, haciéndose mas negativo a medida que aumenta la concentración de cloruros (figura 3.2.8).

3.3.- Resistencia de polarización y potencial de corrosión en armaduras embebidas en hormigón. Resistencia de la solución de poro del hormigón.

Las mediciones sobre las armaduras de acero, ya sean rectas (barras X e Y) como dobladas en U para ver el efecto de la deformación plástica (barras Z), se efectuó a luego de 7 días de curado del hormigón. Los valores de potencial están referidos al electrodo normal de hidrógeno (V_{enh}).

3.3.1.- Hormigones base cemento portland normal (CPN).

En la etapa de acondicionamiento, la resistencia de polarización (R_p) inicial de las barras X e Y es alta, siendo del orden de $1,1\text{-}2,5 \times 10^6 \Omega.\text{cm}^2$ y aumenta lentamente a lo largo de 60 días de monitoreo llegando a alcanzar $2,5\text{-}4 \times 10^6 \Omega.\text{cm}^2$ (figura 3.3.1 y 3.3.2). El potencial a circuito abierto (E_{corr}) inicial es alto (0,11-0,15 V_{enh}) y en forma análoga a la R_p

aumenta levemente con el tiempo llegando a 0,2-0,25 V_{enh} luego de dos meses de exposición (figura 3.3.3 y 3.3.4.).

Con respecto a la barra Z (doblada) la resistencia de polarización inicial es del orden de $1,8 \times 10^6 \Omega.cm^2$ (un poco mayor que para las barras X e Y) y aumenta moderadamente con el tiempo llegando a $6,5 \times 10^6 \Omega.cm^2$ al finalizar el período de acondicionamiento (figura 3.3.5.).

El potencial de corrosión es inicialmente alto (0,140 V_{enh}) y al igual que la R_p aumenta levemente con el tiempo hasta llegar a valores entre 0,2-0,23 V_{enh} . Todos estos resultados son mostrados en las figuras 3.3.5 y 3.3.6.

3.3.2.- Hormigones base cemento resistente a los sulfatos (ARS).

Durante el acondicionamiento, inicialmente la R_p de las barras X e Y de este hormigón es alta ($1,5-2 \times 10^6 \Omega.cm^2$) y aumenta levemente con el tiempo alcanzando valores de $4-4,5 \times 10^6 \Omega.cm^2$ (figuras 3.3.1 y 3.3.2). El potencial de corrosión inicialmente tiene valores altos (0,2-0,22 V_{enh}) y oscila alrededor de 0,2 V_{enh} al evolucionar el tiempo (figuras 3.3.3 y 3.3.4.).

La barra Z tiene valores iniciales de R_p similares a las barras X e Y ($1,4 \times 10^6 \Omega.cm^2$) y aumenta levemente con el tiempo llegando a $4,7 \times 10^6 \Omega.cm^2$. El potencial a circuito abierto E_{corr} , tiene un valor inicial de 0,185 V_{enh} y oscila alrededor de este valor durante el resto del ensayo (figura 3.3.5 y 3.3.6).

3.3.3.-Hormigones base cemento con escoria de alto horno (EAH)

En estos hormigones la resistencia de polarización inicial ($2,7-3,5 \times 10^6 \Omega.cm^2$) es el doble de la medida en el CPN en las barras X e Y, y aumenta moderadamente con el tiempo hasta alcanzar valores tan altos como $5,7-7,2 \times 10^6 \Omega.cm^2$ (figura 3.3.1 y 3.3.2). El E_{corr} es del orden de 0,160-0,190 V_{enh} y aumenta suavemente con el tiempo hasta llegar a 0,180-0,23 V_{enh} (figuras 3.3.3 y 3.3.4.).

En la barra Z, la resistencia de polarización inicial es del orden de $2,2 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ y crece moderadamente hasta llegar a $6,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figura 3.3.5). El E_{corr} inicial ($0,16 V_{\text{enh}}$) aumenta muy poco llegando hasta $0,2-0,22 V_{\text{enh}}$, tal como se muestra en la figura 3.3.6.

3.3.4.- Resistencia de la solución de poro del hormigón.

En todos los casos, independientemente de la mezcla base, la resistencia inicial de la solución, determinada por el método de impedancia es de $150-250 \Omega$; por lo tanto, multiplicando por la constante geométrica ($K_g=23,44 \text{ cm}$), la resistividad inicial (ρ_{HORM}) alcanza un valor de 3.500 a $5.900 \Omega \cdot \text{cm}$ y aumenta con el tiempo llegando a duplicarse (o triplicarse como se da en una probeta CPN luego de 60 días). Para las probetas base EAH se observaron valores 75 % mayores ($12.900 \Omega \cdot \text{cm}$) que para las mezclas CPN ($9.400 \Omega \cdot \text{cm}$) (figura 3.3.7).

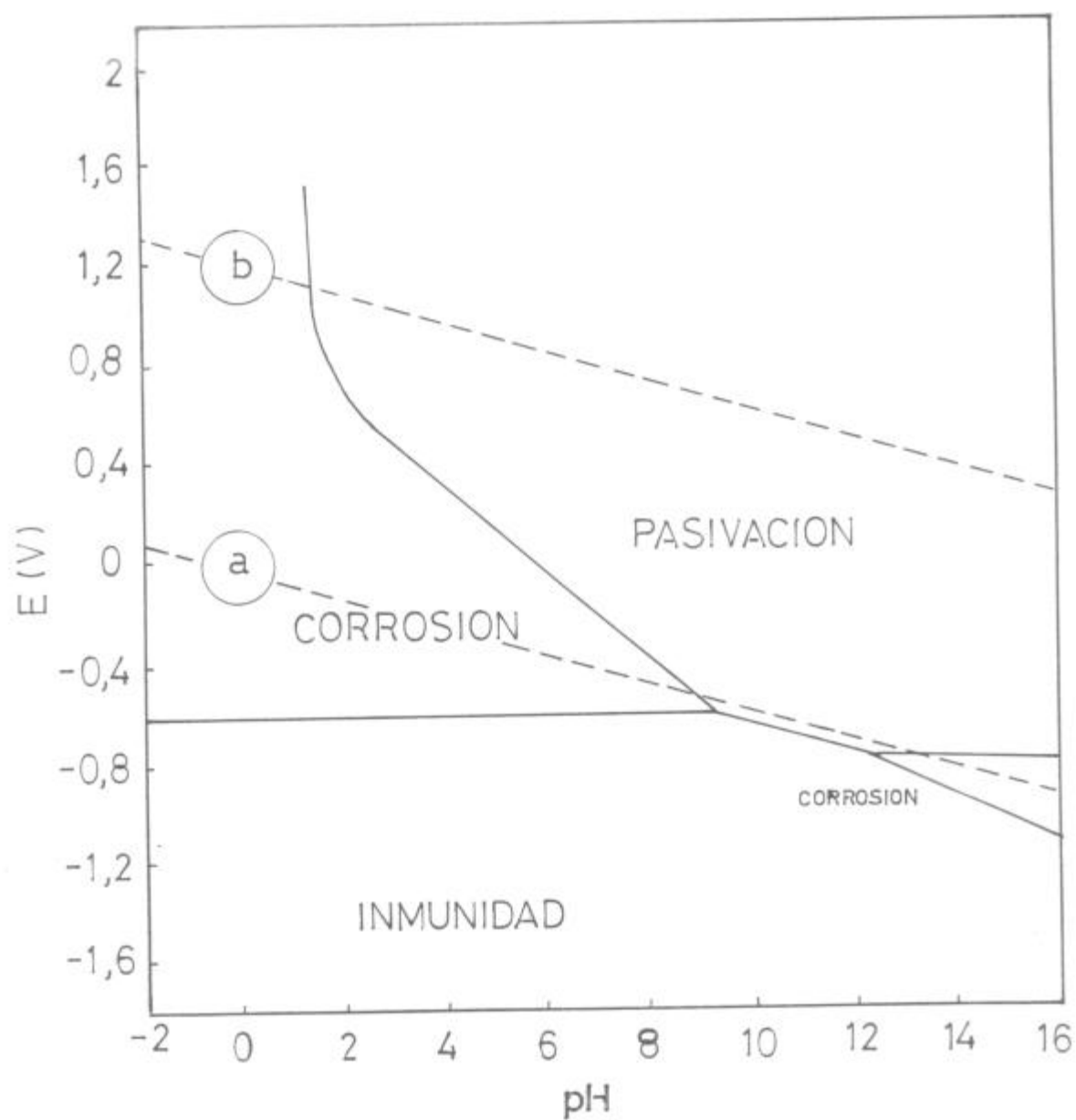


Figura 3.1.1.- Diagrama de equilibrio potencial-pH para el sistema Fe-H₂O a 25 °C

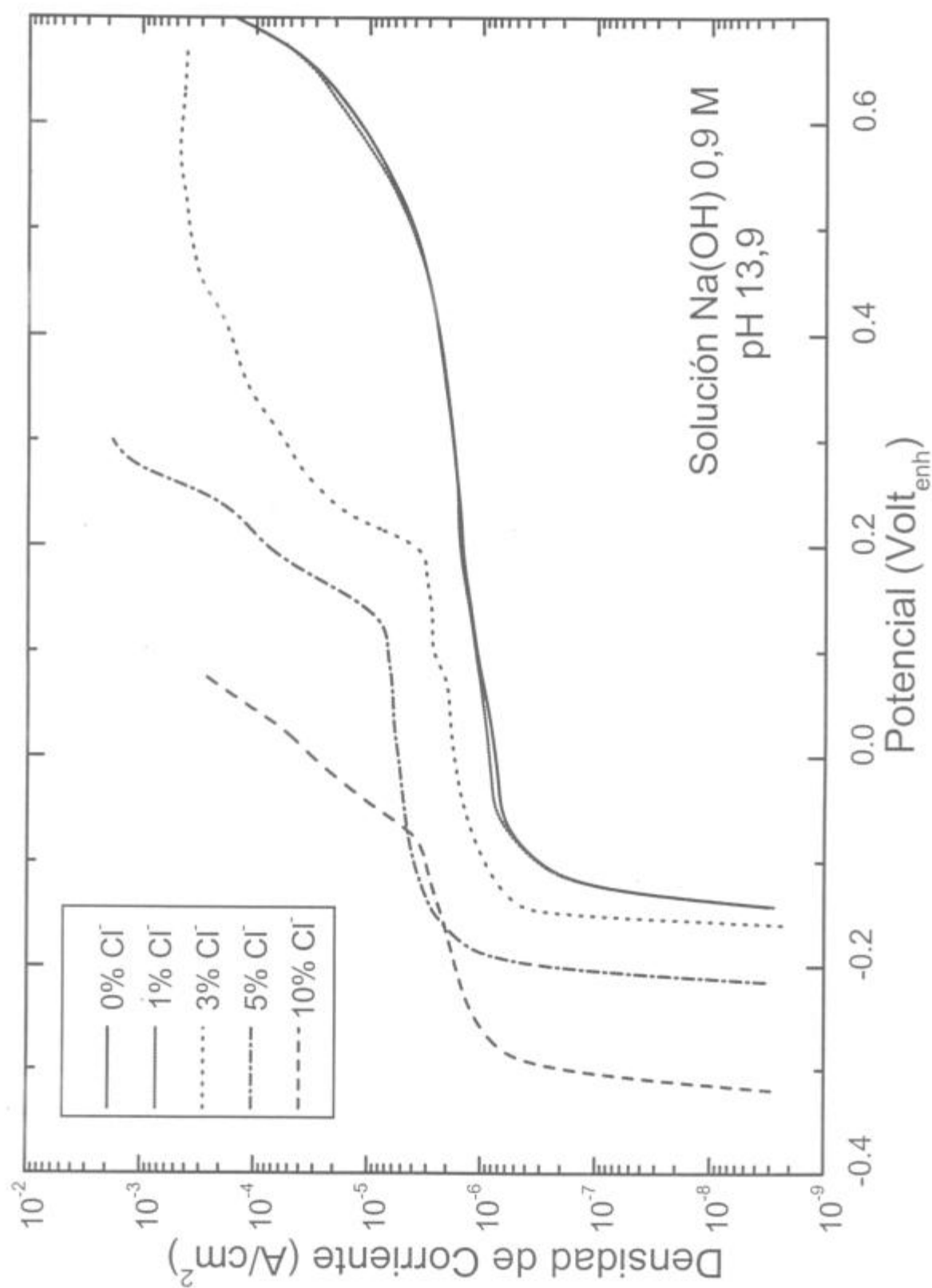


Figura 3.1.2.-Curvas de polarización anódicas potenciodinámicas en solución NaOH 0,9 M + X % Cl^- .

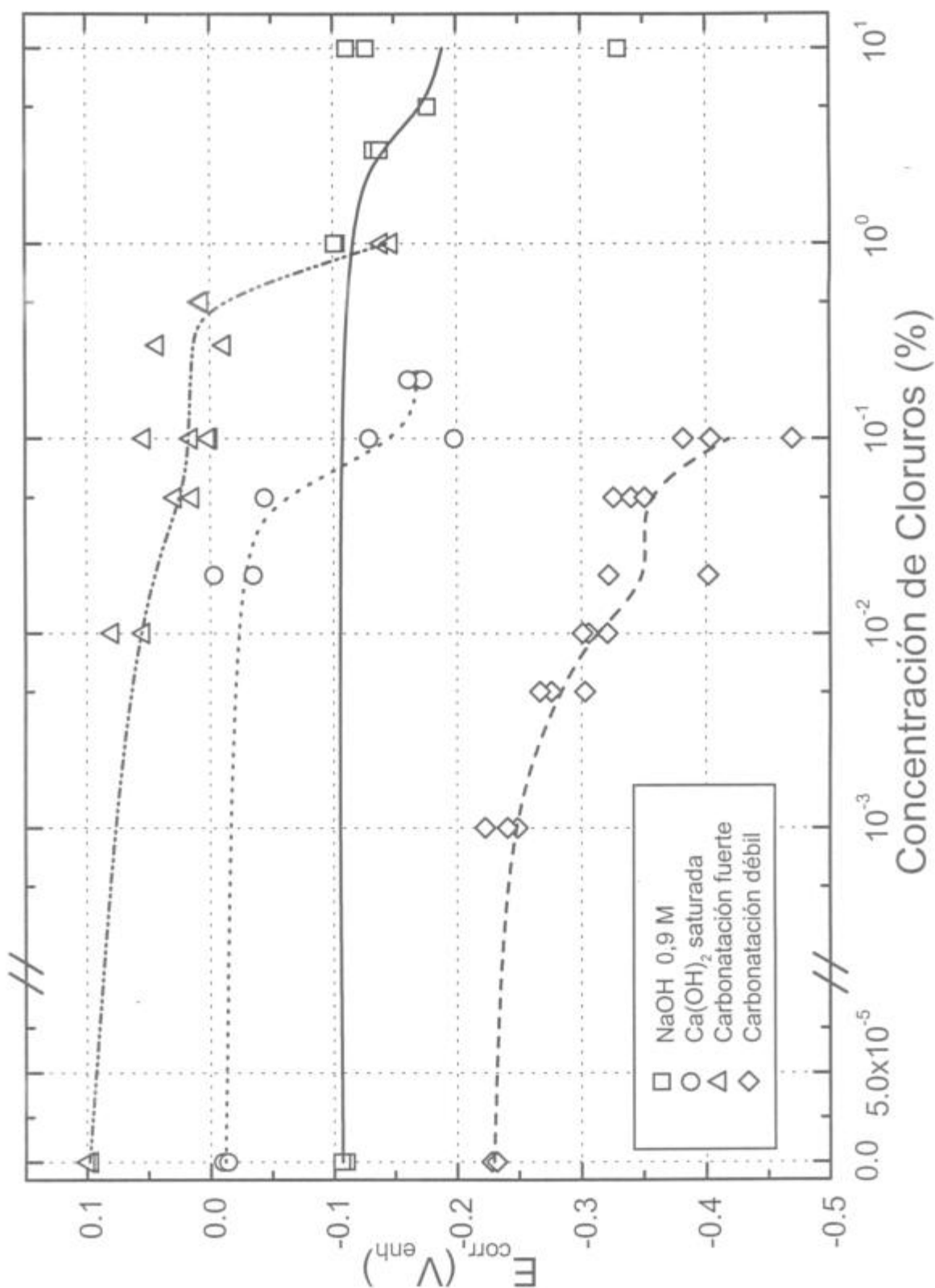


Figura 3.1.3.- Potencial a circuito abierto (E_{corr}), después de una hora de inmersión en soluciones simuladas de poro; en función de la concentración de iones cloruro.

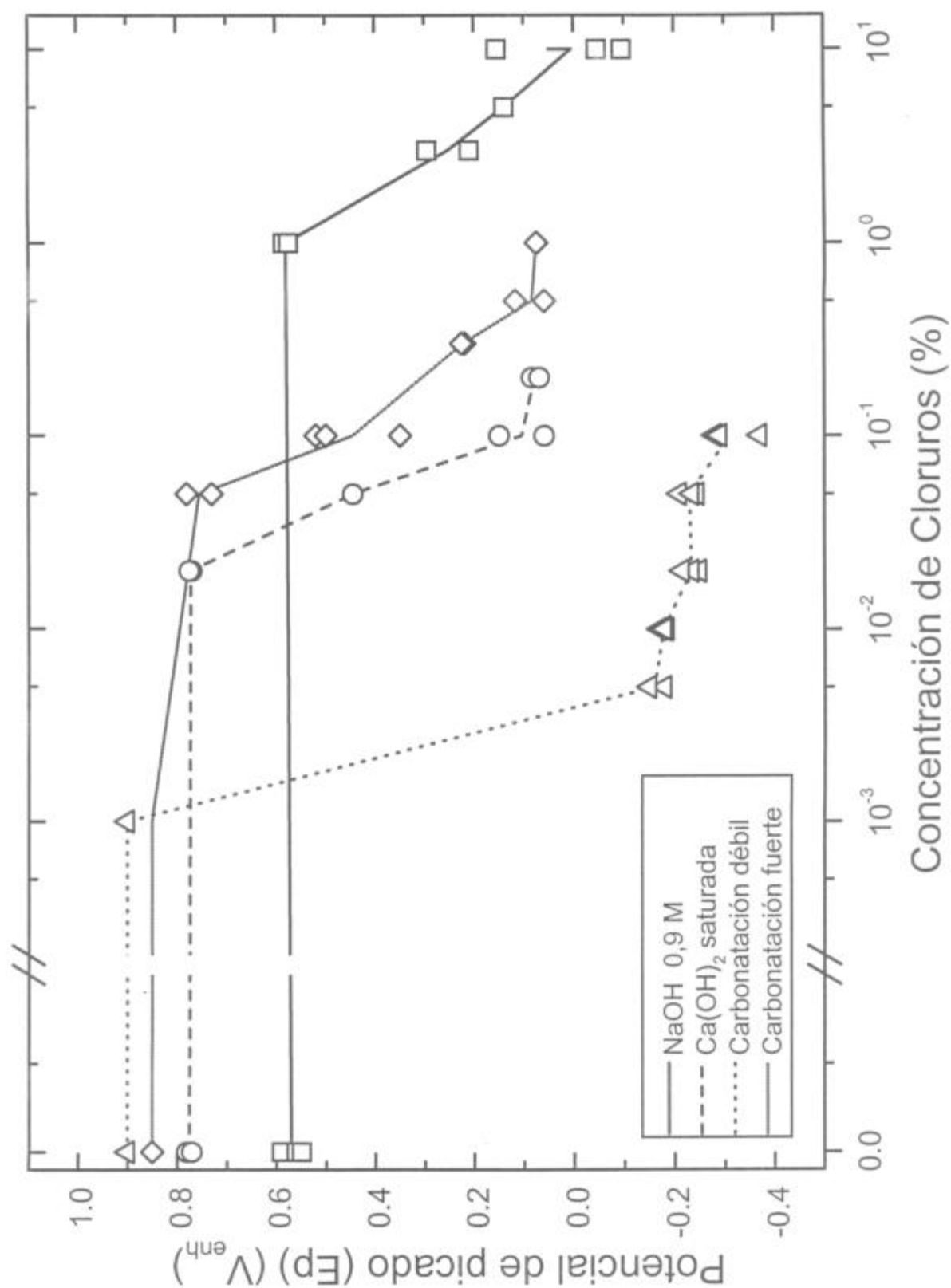


Figura 3.1.4.- Potencial de picado en función de la concentración de cloruros, en base a los resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.

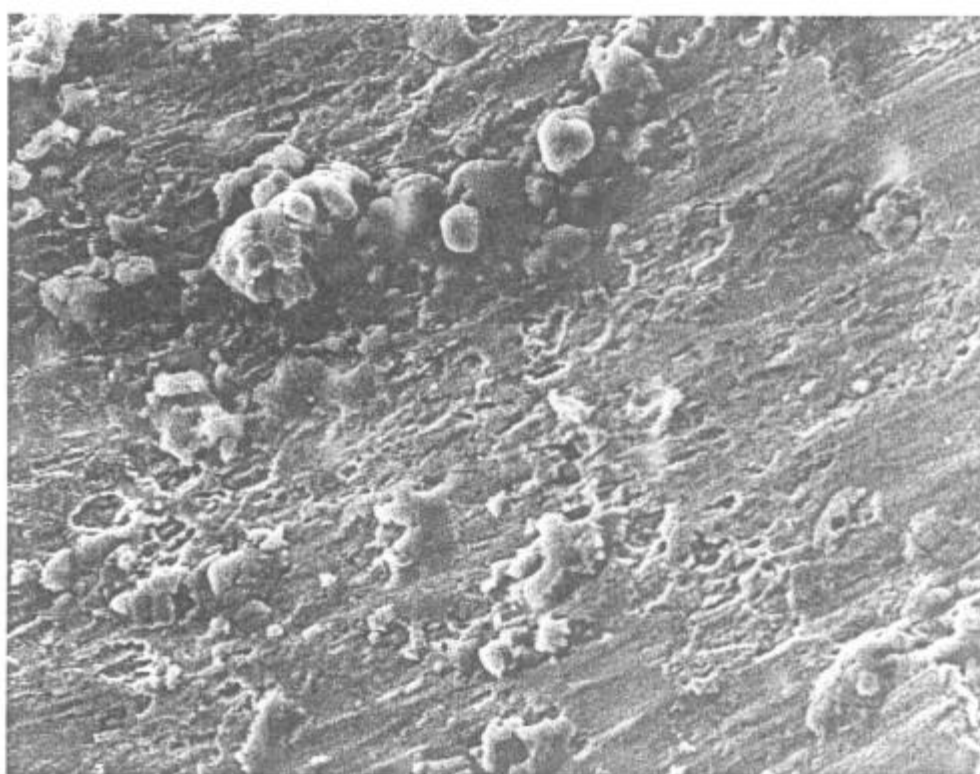


Figura 3.1.5.- Morfología del ataque observado en la probeta de acero al carbono 1010 después de haber sido polarizada anódicamente en solución NaOH 0,9M + 3 % Cl⁻. (x 3200)

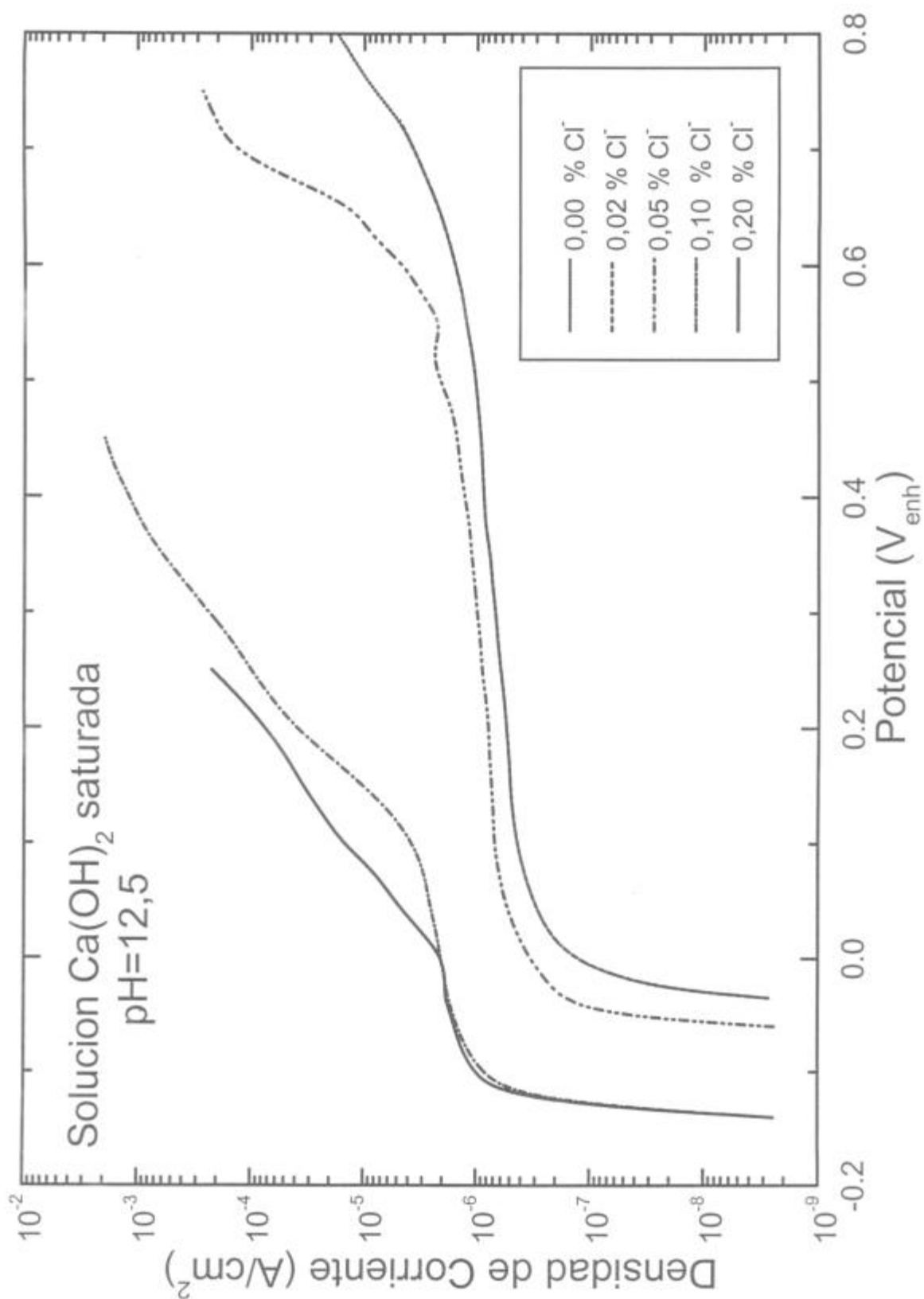


Figura 3.1.6.- Curvas de polarización anódicas potenciodinámicas en solución Ca(OH)_2 saturada + X % Cl^- .



Figura 3.1.7.-Superficie de una probeta después de haber sido polarizada anódicamente en solución saturada de Ca(OH)_2 . Se puede apreciar el “mill scale” intacto, así como algunos precipitados blancos presuntamente de Ca(OH)_2 (x 200).

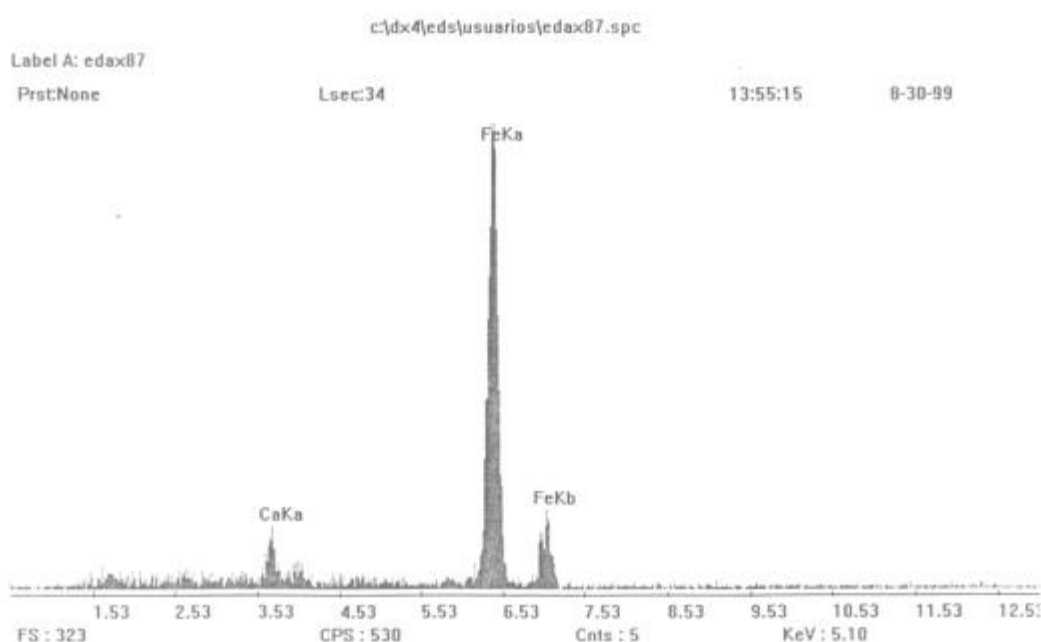


Figura 3.1.8.-Resultado del análisis por EDAX de precipitados mostrados en la figura 3.1.7. Se puede apreciar el importante pico de Ca a la izquierda del espectro.

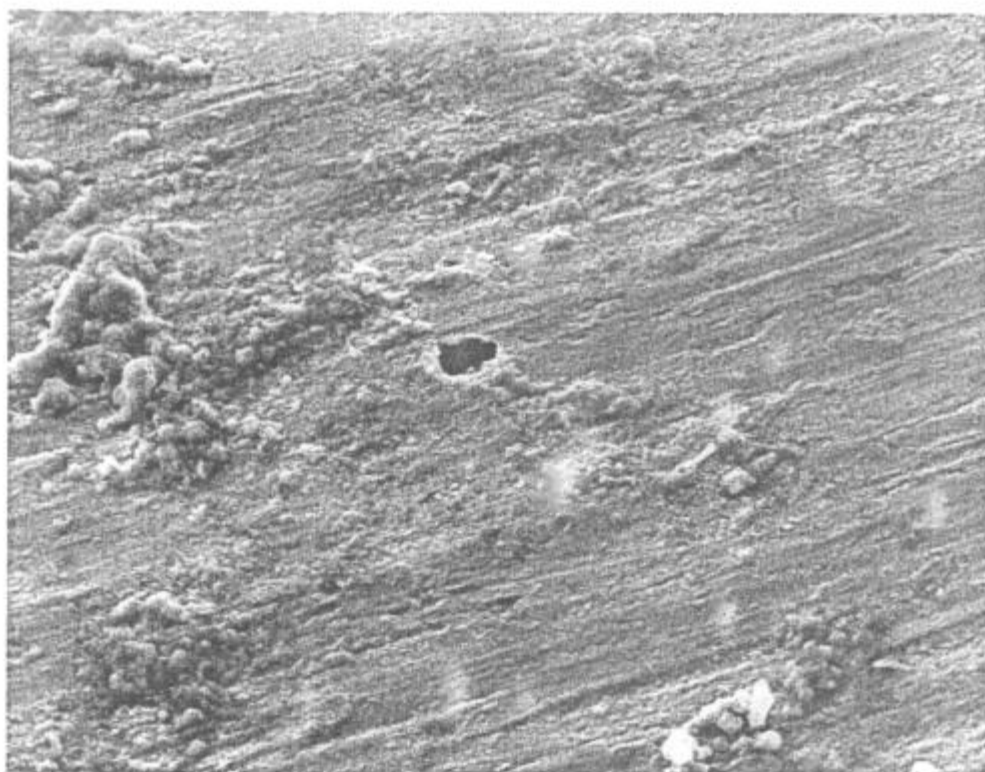


Figura 3.1.9.-Picadura en la superficie de la probeta de acero después de haber sido polarizada anódicamente en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0,05\% \text{Cl}^-$ (x 800).

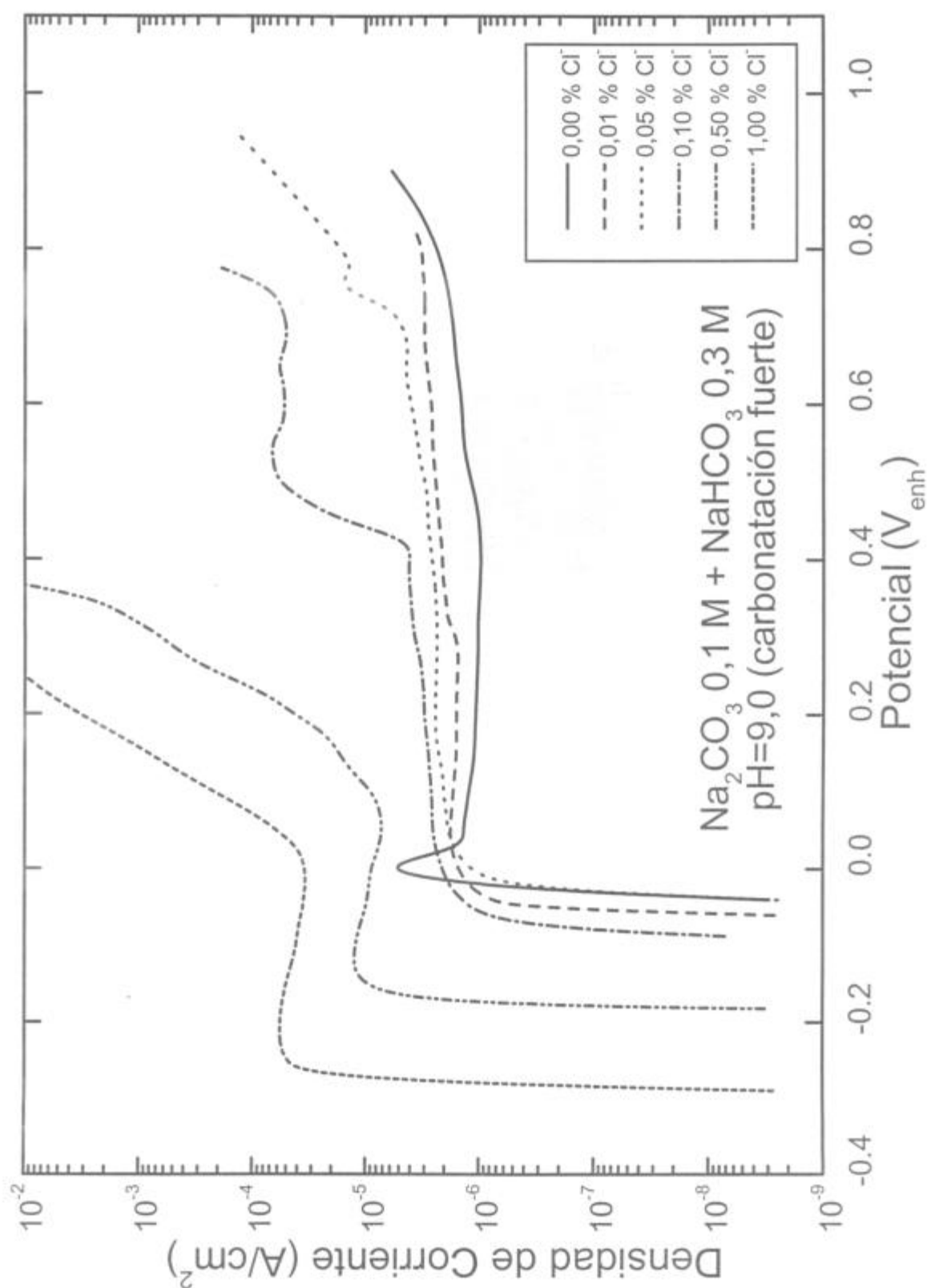


Figura 3.1.10.- Curvas de polarización anódicas potenciodinámicas en solución Na_2CO_3 0,1 M + $NaHCO_3$ 0,3 M + X % Cl^- .

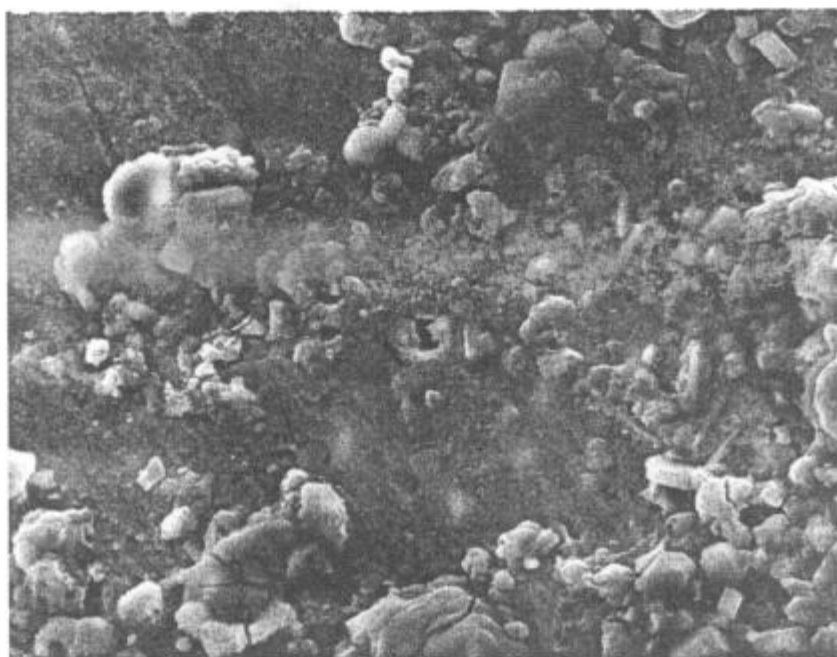


Figura 3.1.11.-Superficie de la probeta de acero después de haber sido polarizada anódicamente en solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M + 0,05 % Cl^- . Se pueden apreciar picaduras pequeñas, algunas tapadas por los productos de corrosión (x 1600).



Figura 3.1.12.-Morfología del ataque observado en la probeta después de haber sido polarizada anódicamente en solución NaHCO_3 0,3 M + Na_2CO_3 0,1 M + 0,5 % Cl^- . Se aprecian picaduras pequeñas y productos de corrosión formando círculos cubriendo picaduras de gran tamaño (x 800).

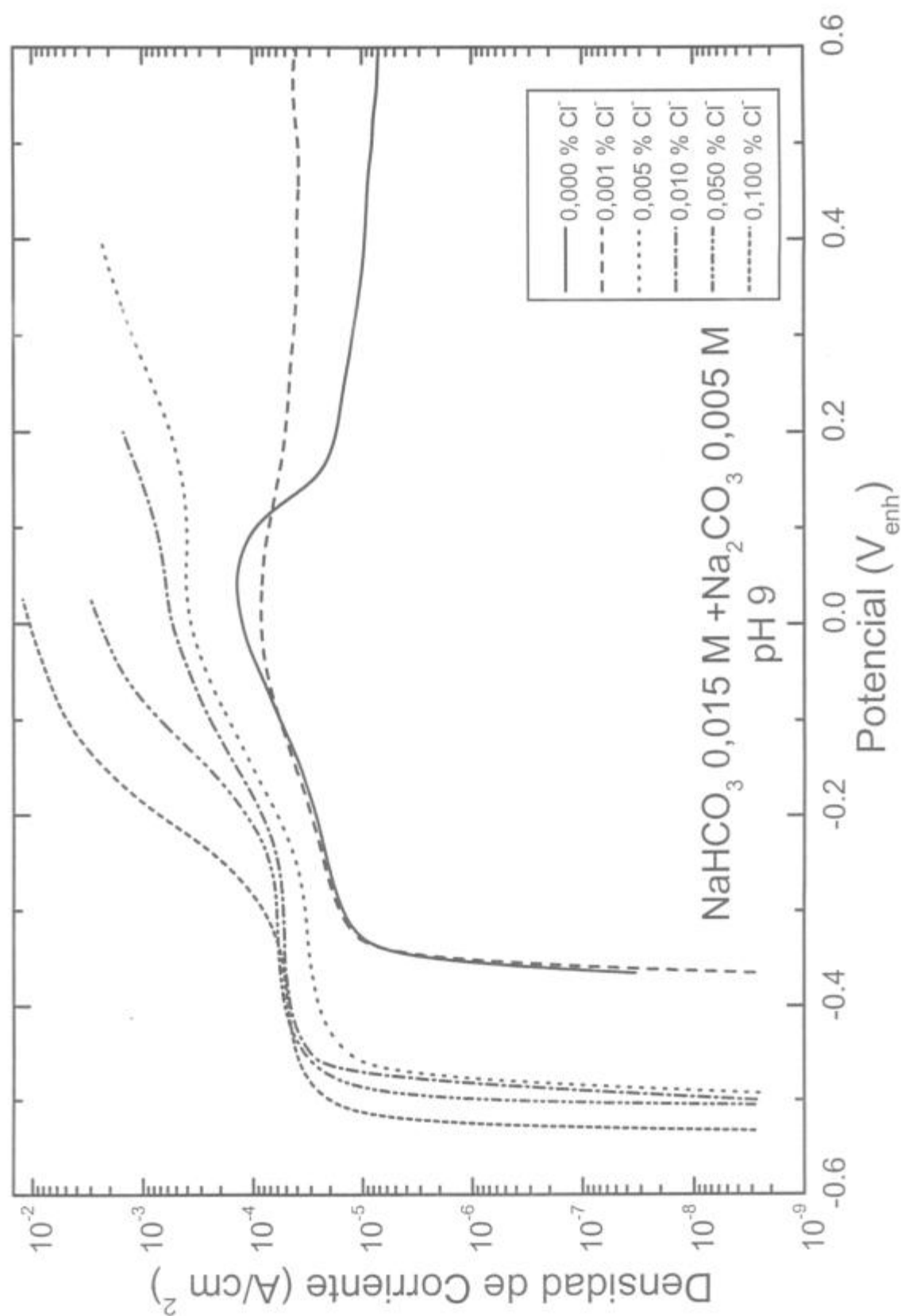


Figura 3.1.13.- Curvas de polarización anódicas potenciodinámicas en solución Na_2CO_3 0,005 M + NaHCO_3 0,015 M + X % Cl^- .

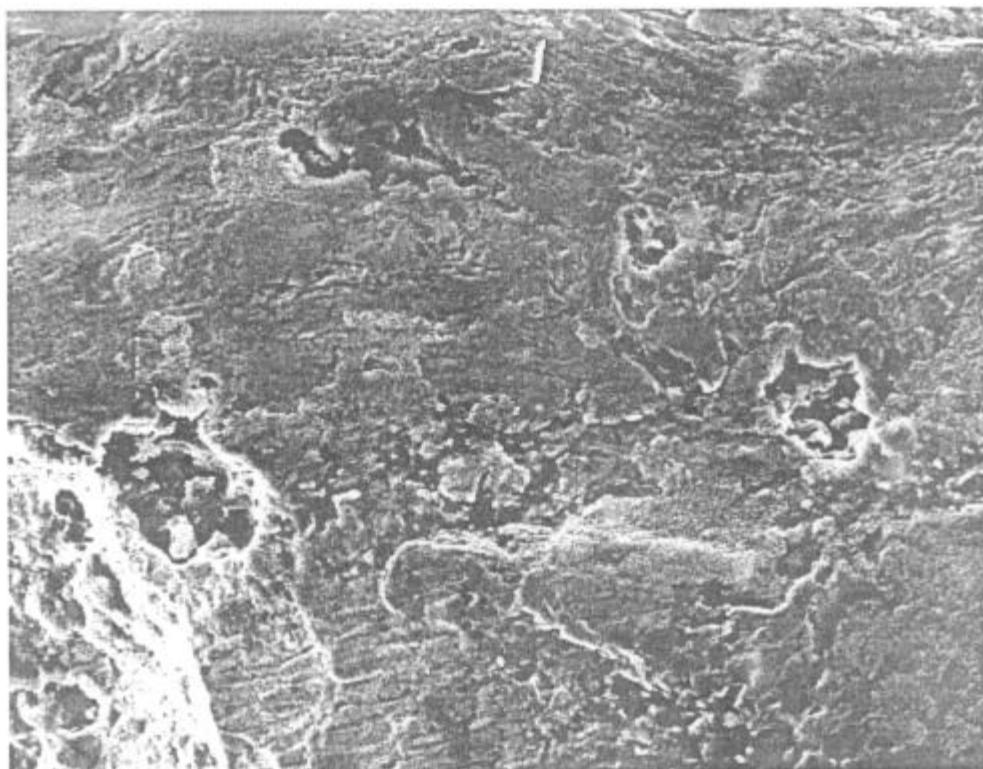


Figura 3.1.14.- Morfología del ataque ("etch pitting") observado en probetas polarizadas anódicamente en solución NaHCO_3 0,015 M + Na_2CO_3 0,005 M + 0,01 % Cl^- . Se aprecia, además de picaduras con desarrollo lateral, corrosión generalizada y ausencia total de "mill scale" (x 800).

?

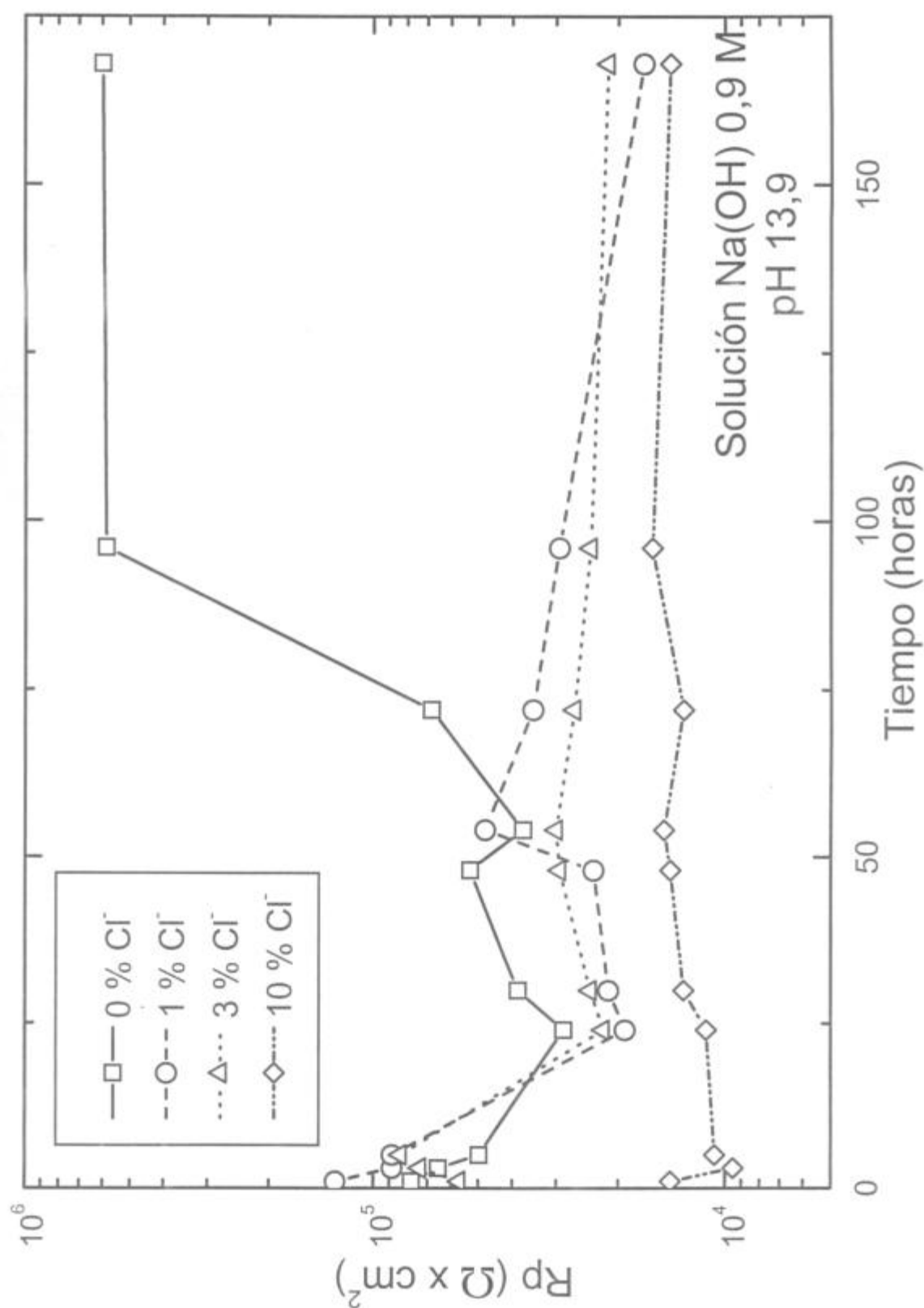


Figura 3.2.1.- Evolución de la resistencia de polarización en el sistema NaOH 0,9 M + X % Cl^- .

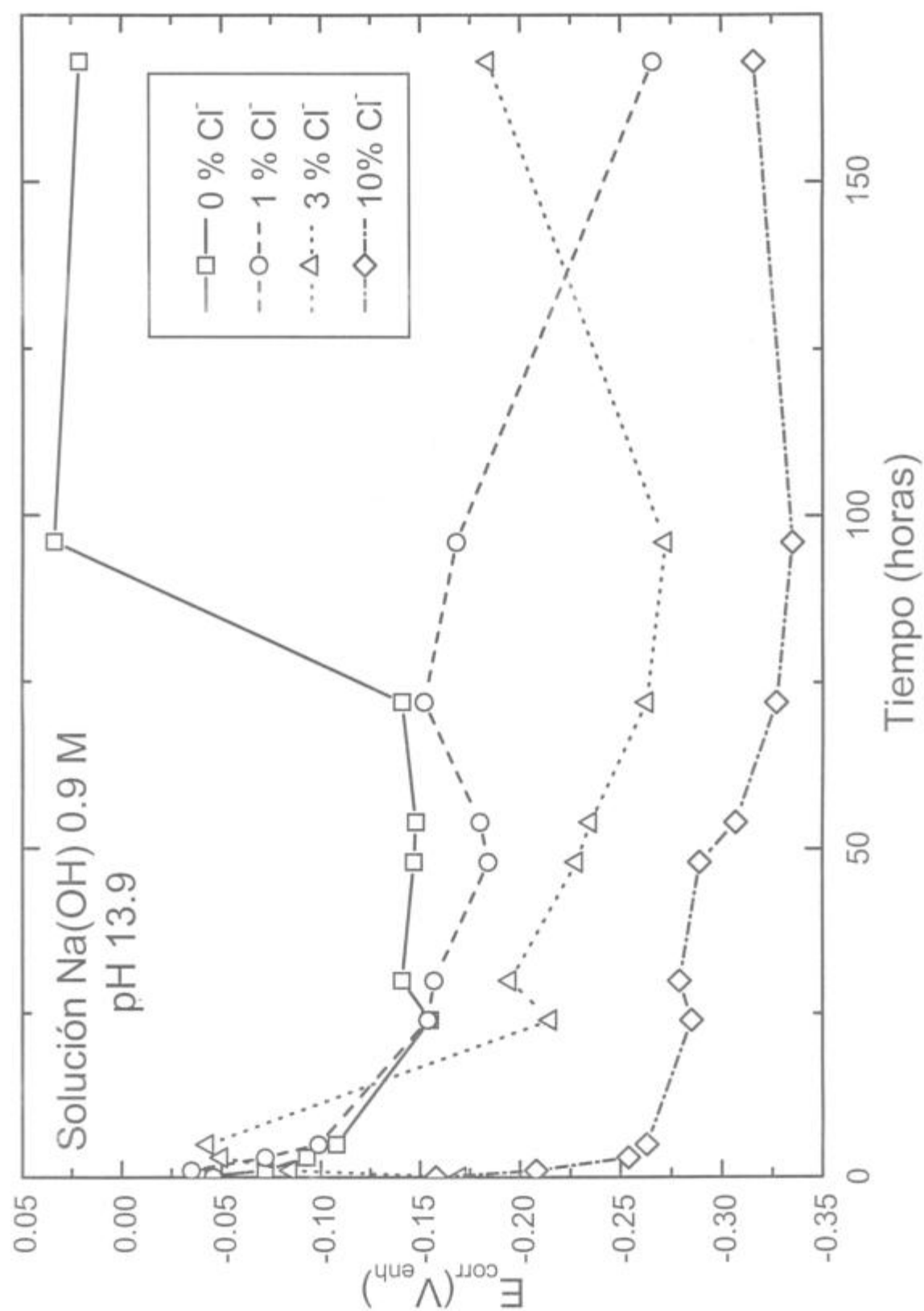


Figura 3.2.2.- Evolución del potencial de corrosión en el sistema NaOH 0,9 M + X % Cl⁻.

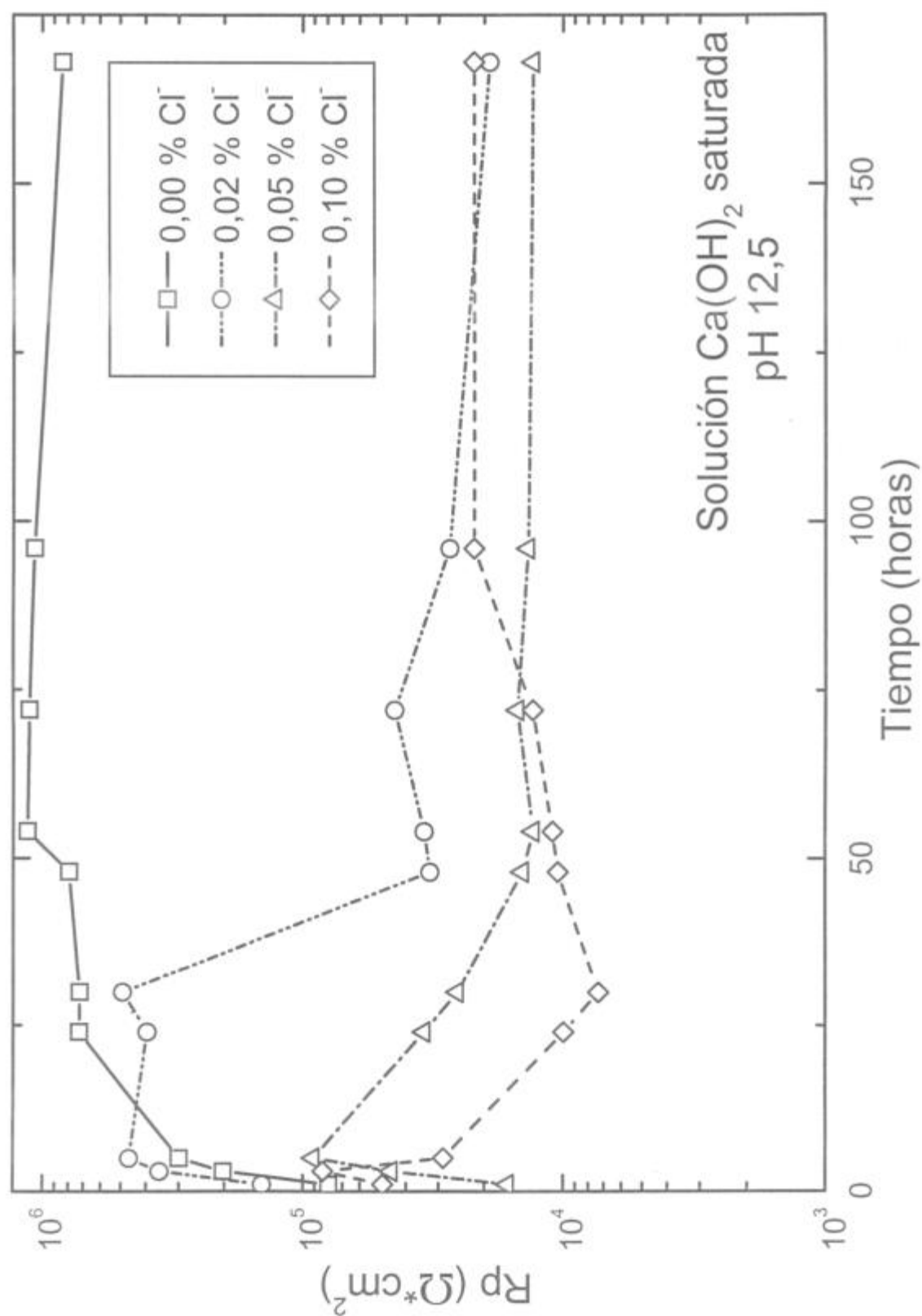


Figura 3.2.3.- Evolución de la resistencia de polarización en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + X % Cl^- .

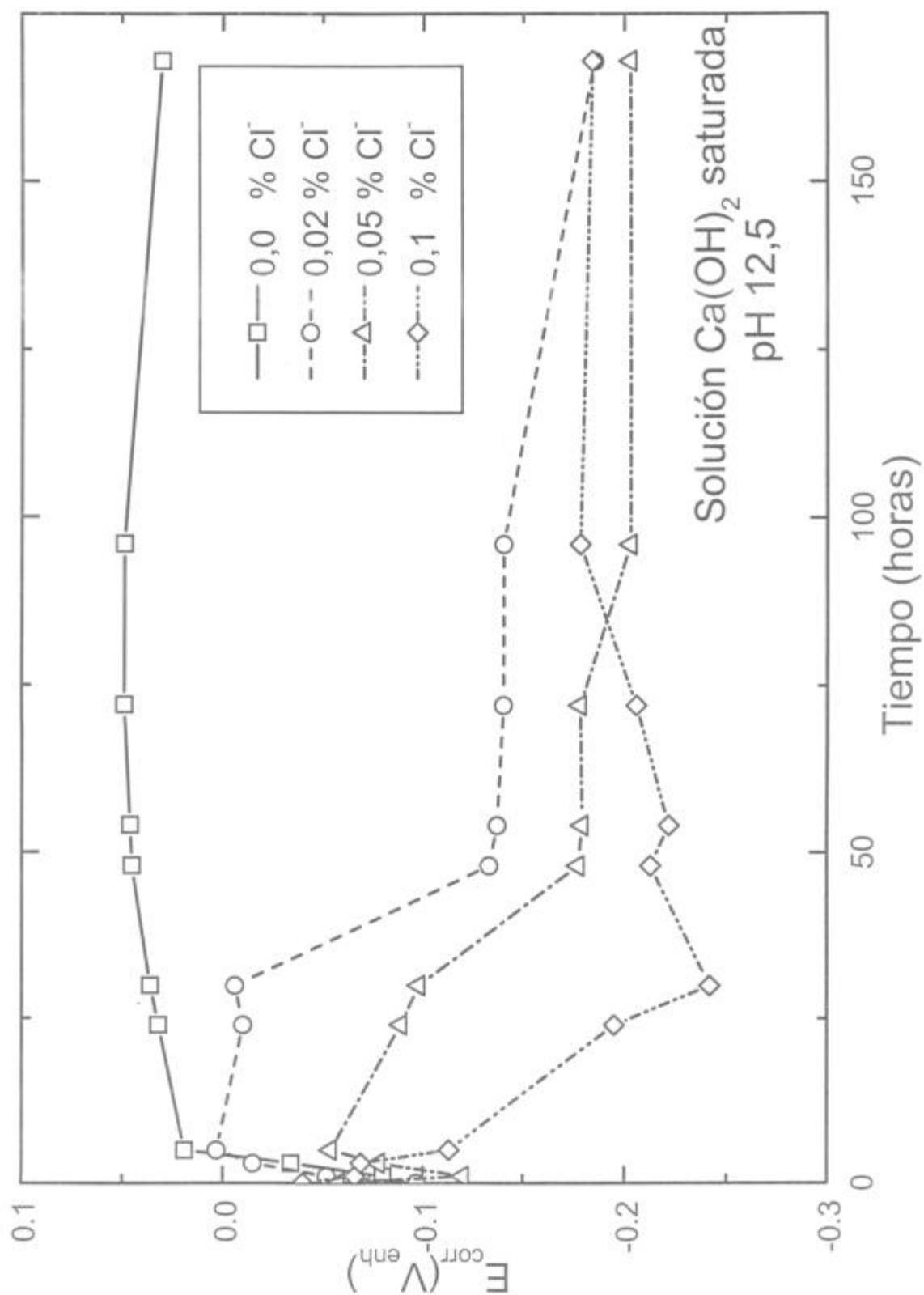


Figura 3.2.4.- Evolución del potencial de corrosión en solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{X} \% \text{Cl}^-$.

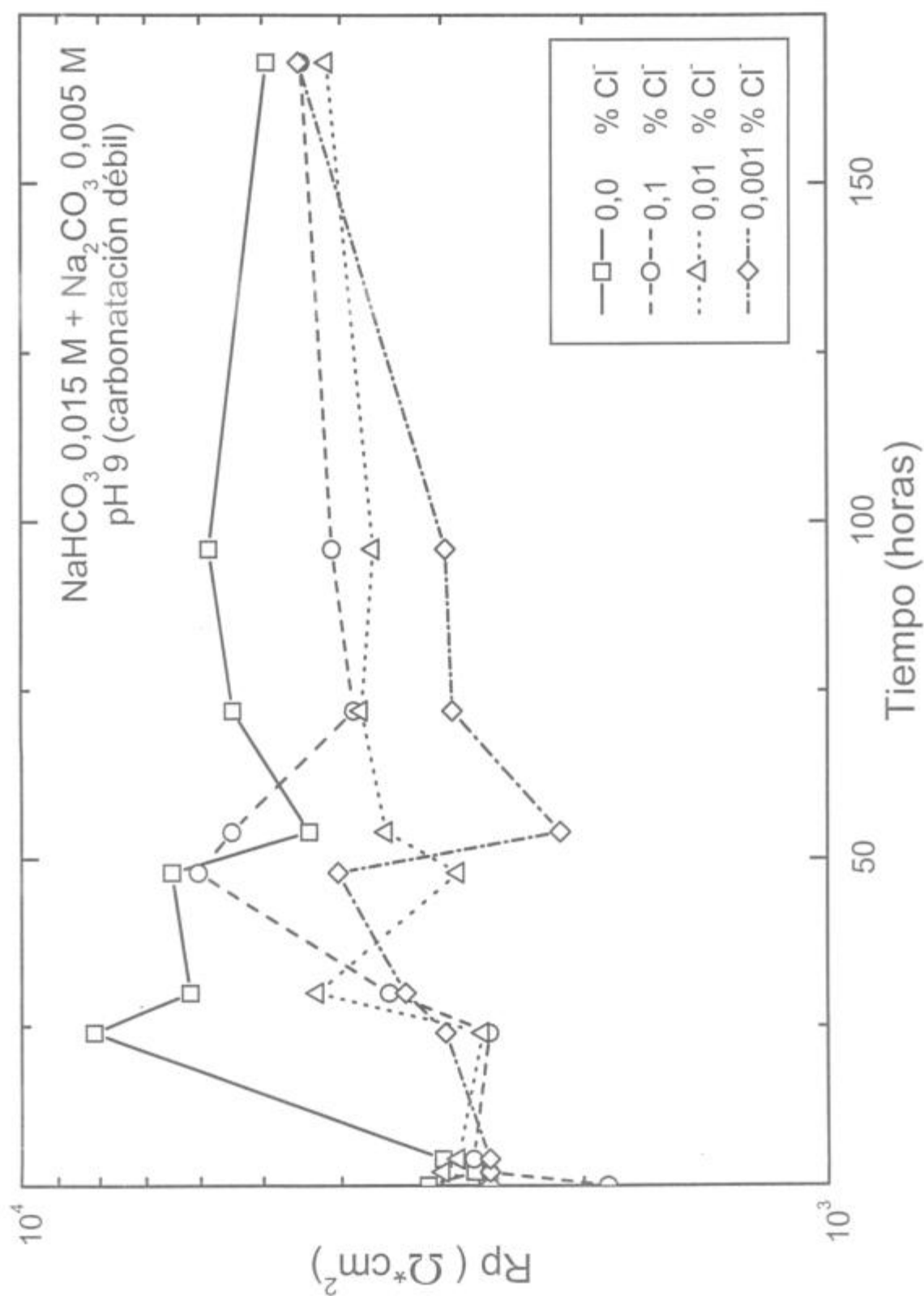


Figura 3.2.5.- Evolución de la resistencia de polarización en el sistema Na_2CO_3 0,005 M + NaHCO_3 0,015 M + X % Cl^- .

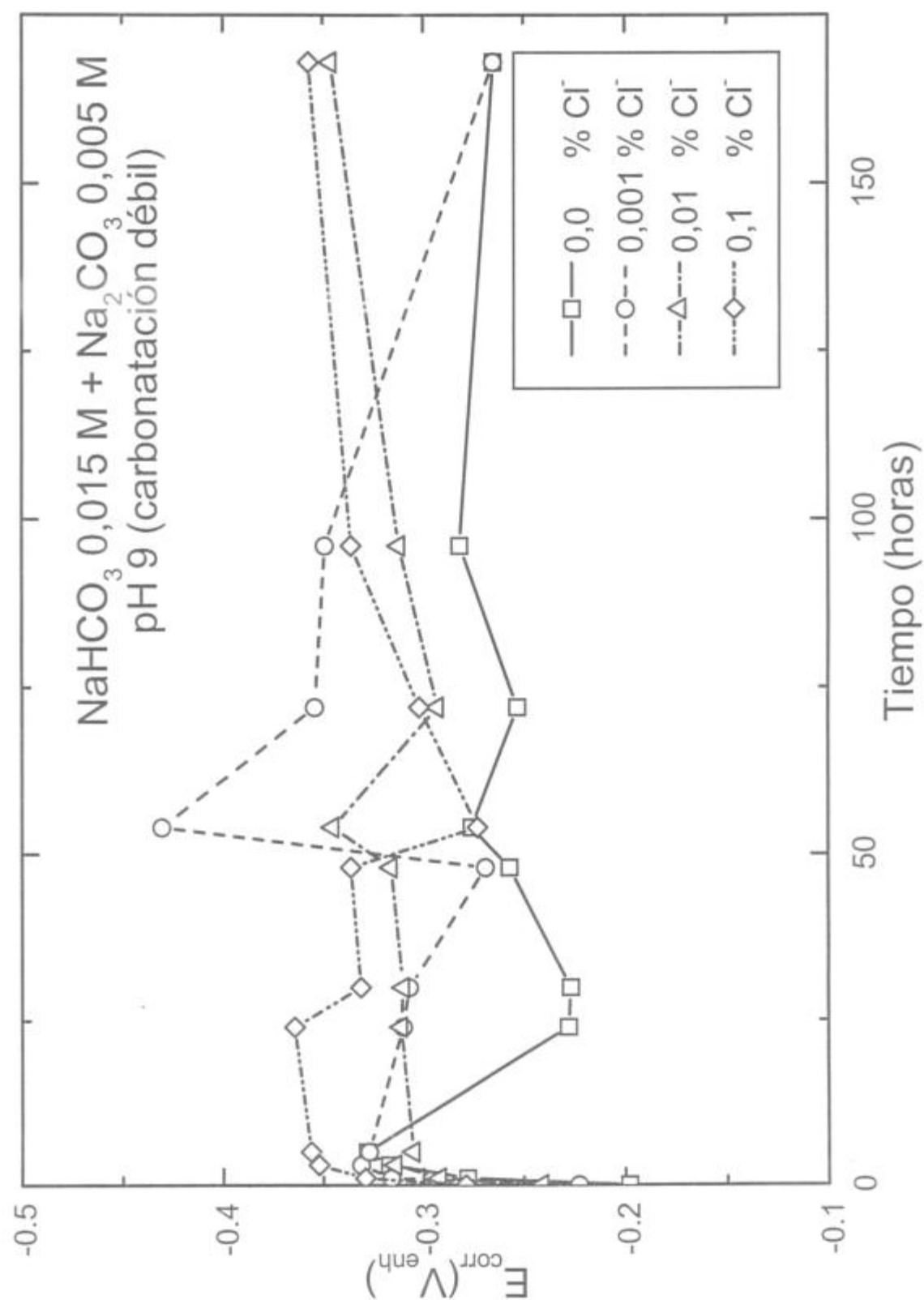


Figura 3.2.6.- Evolución del potencial de corrosión en el sistema Na_2CO_3 0,005 M + NaHCO_3 0,015 M + X % Cl^- .

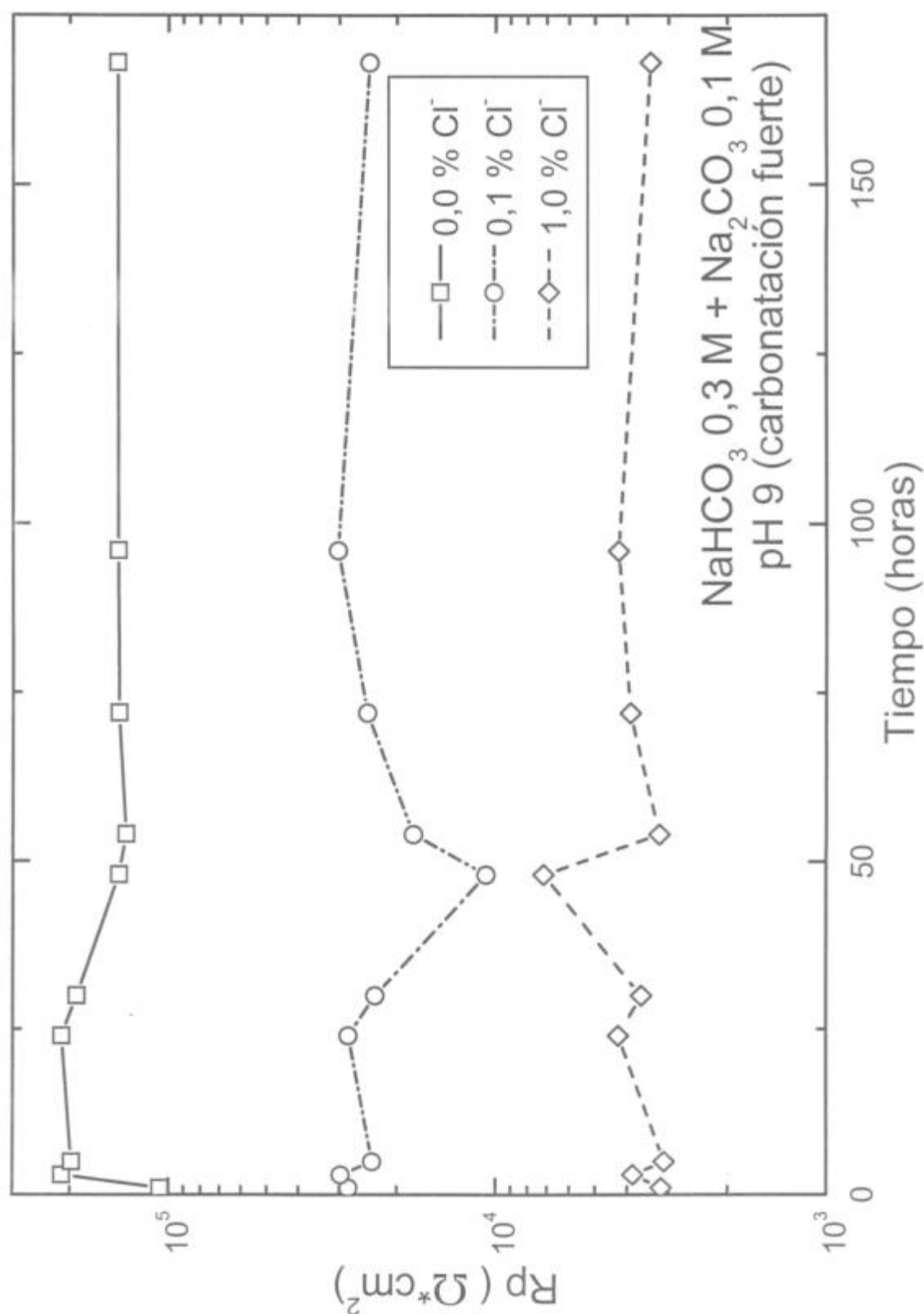


Figura 3.2.7.- Evolución de la resistencia de polarización en el sistema Na₂CO₃ 0,1 M + NaHCO₃ 0,3 M + X % Cl⁻.

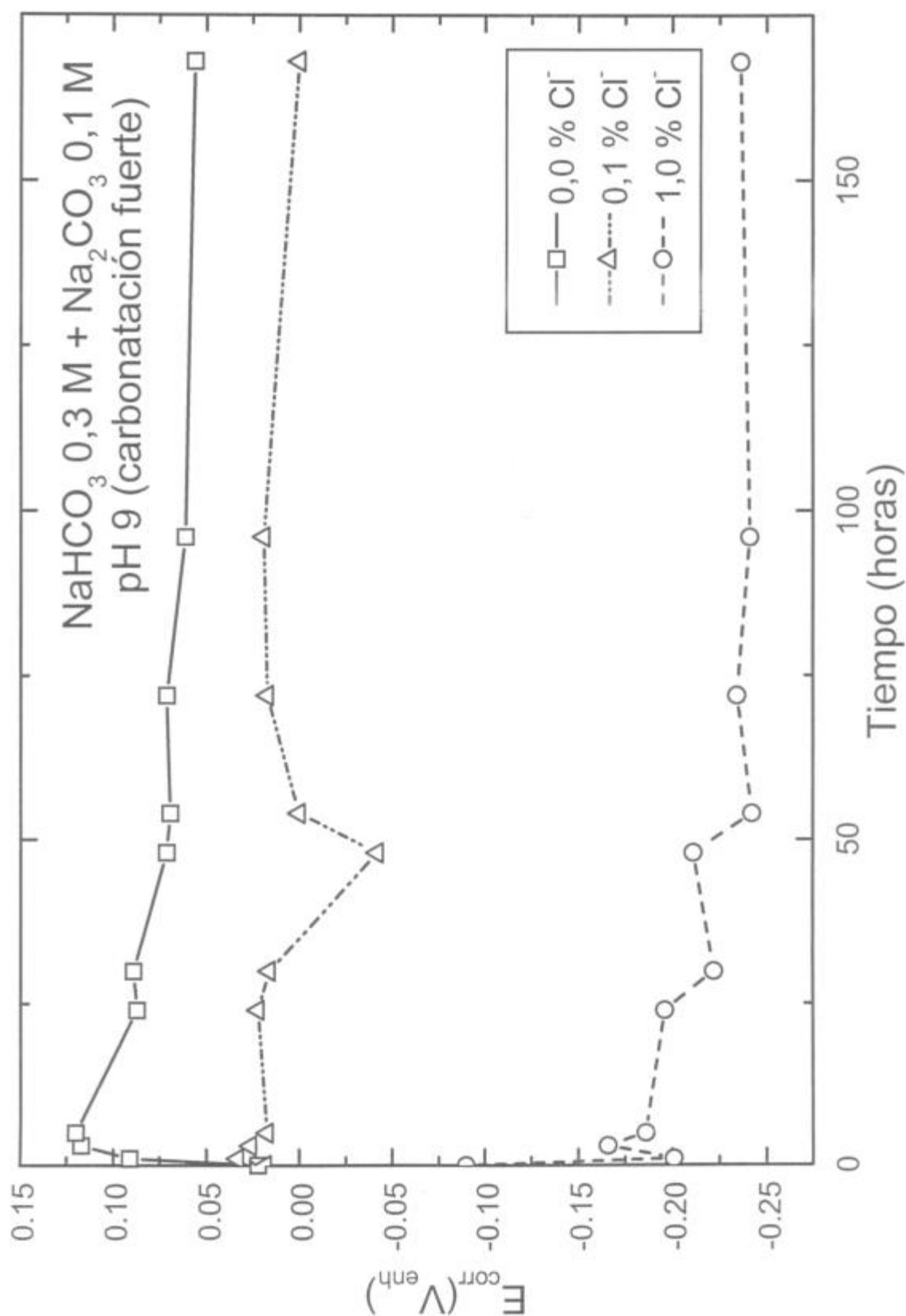


Figura 3.2.8.- Evolución del potencial de corrosión en el sistema Na_2CO_3 0,1 M + NaHCO_3 0,3 M + X % Cl^- .

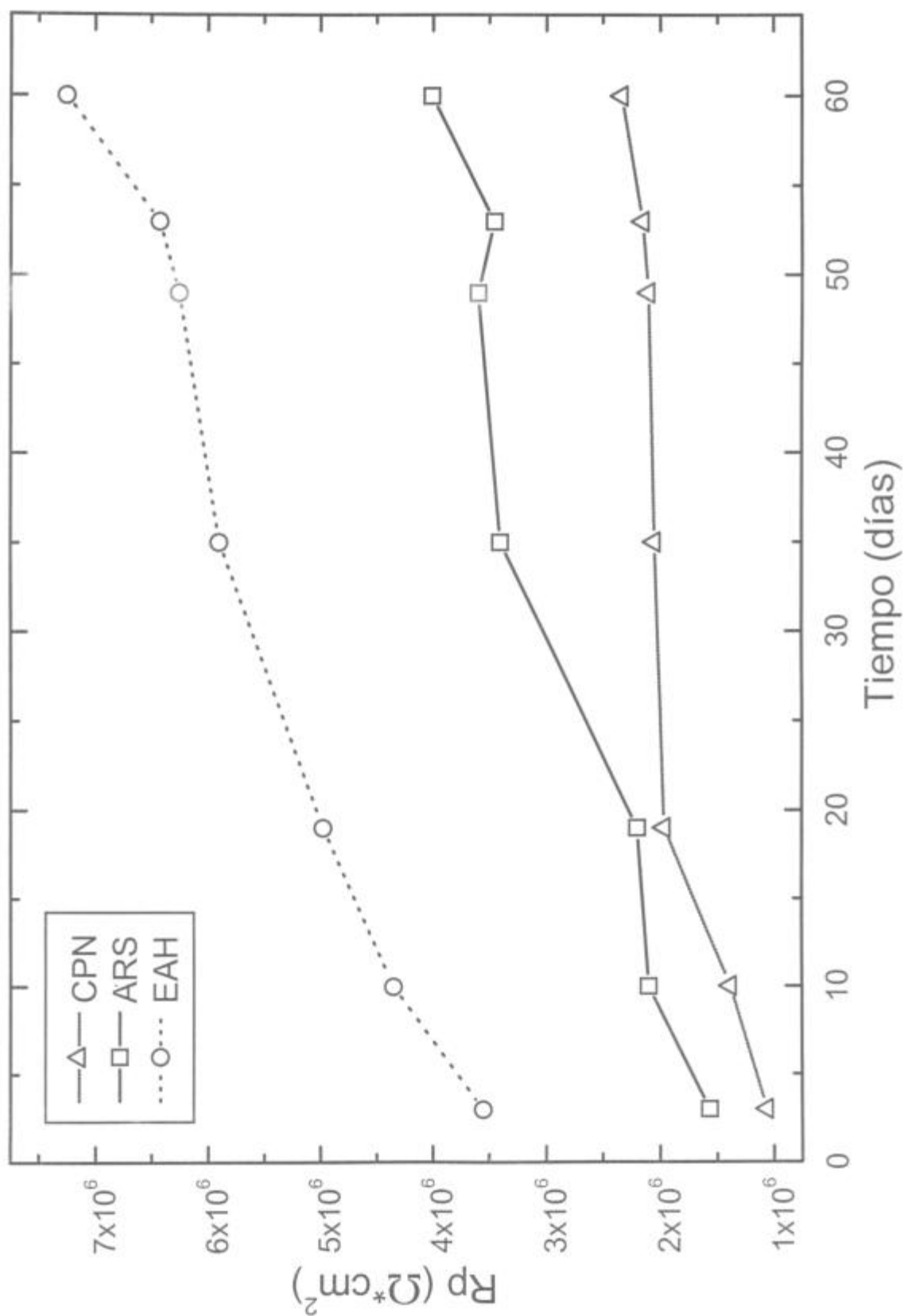


Figura 3.3.1.- Evolución de los valores medios de la resistencia de polarización (R_p) de la barra "X" en probetas de hormigón de distintos cementos base.

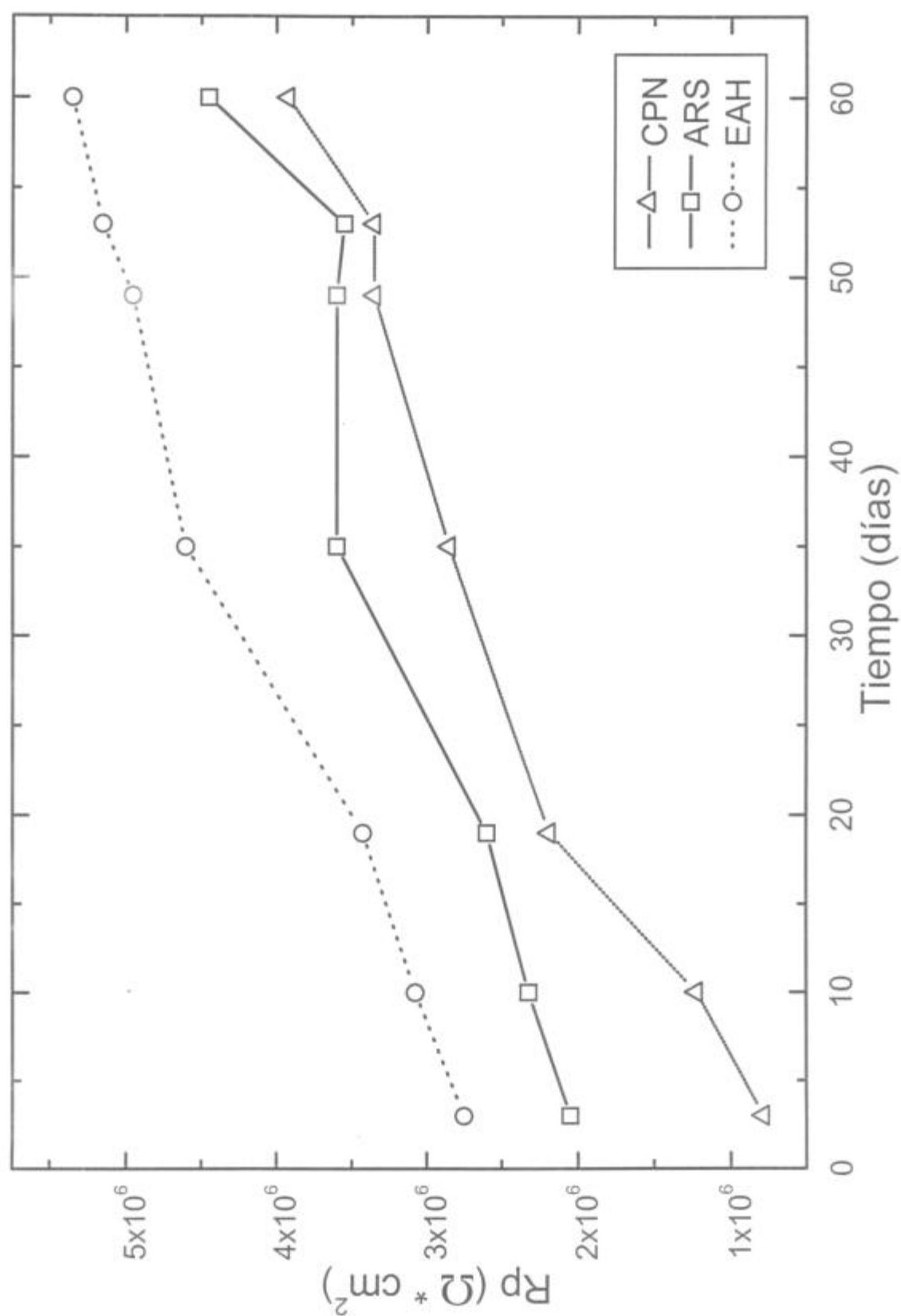


Figura 3.3.2.- Evolución de los valores medios de la resistencia de polarización (R_p) de la barra “Y” en probetas de hormigón de distintos cementos base.

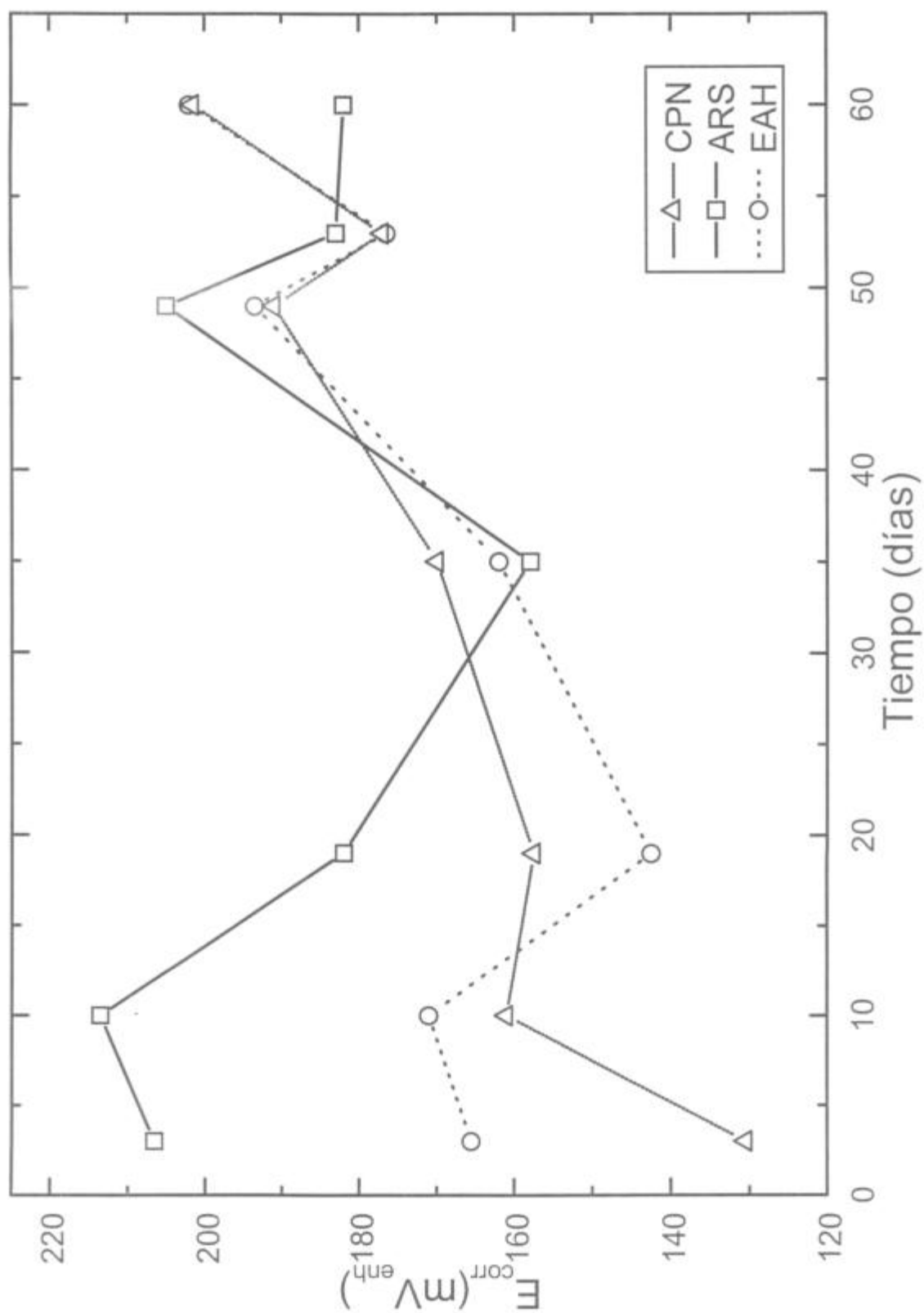


Figura 3.3.3.- Evolución de los valores medios del potencial de corrosión (E_{corr}) de la barra "X" en probetas de hormigón de distintos cementos base.

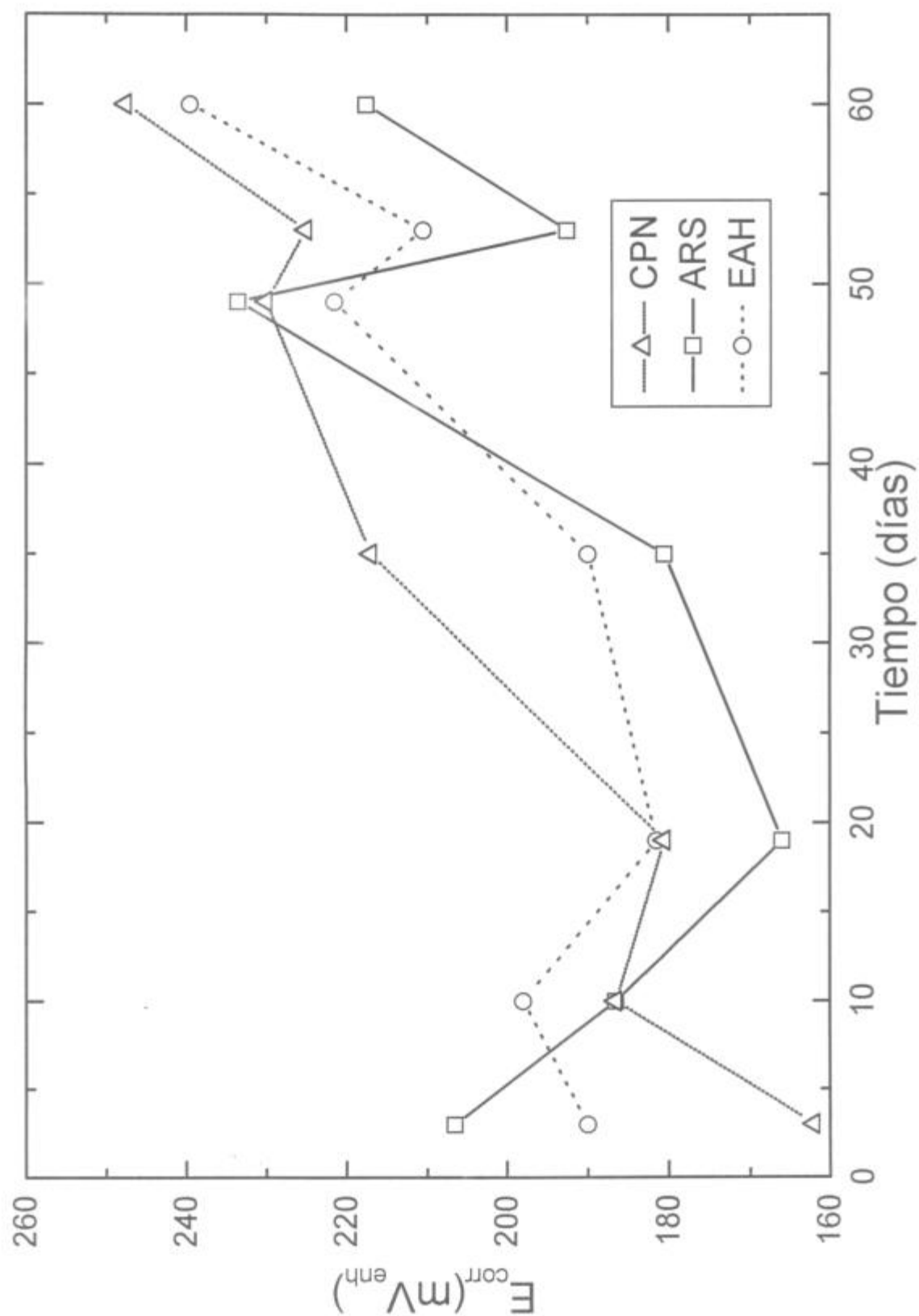


Figura 3.3.4.- Evolución de los valores medios del potencial de corrosión (E_{corr}) de la barra “Y” en probetas de hormigón de distintos cementos base.

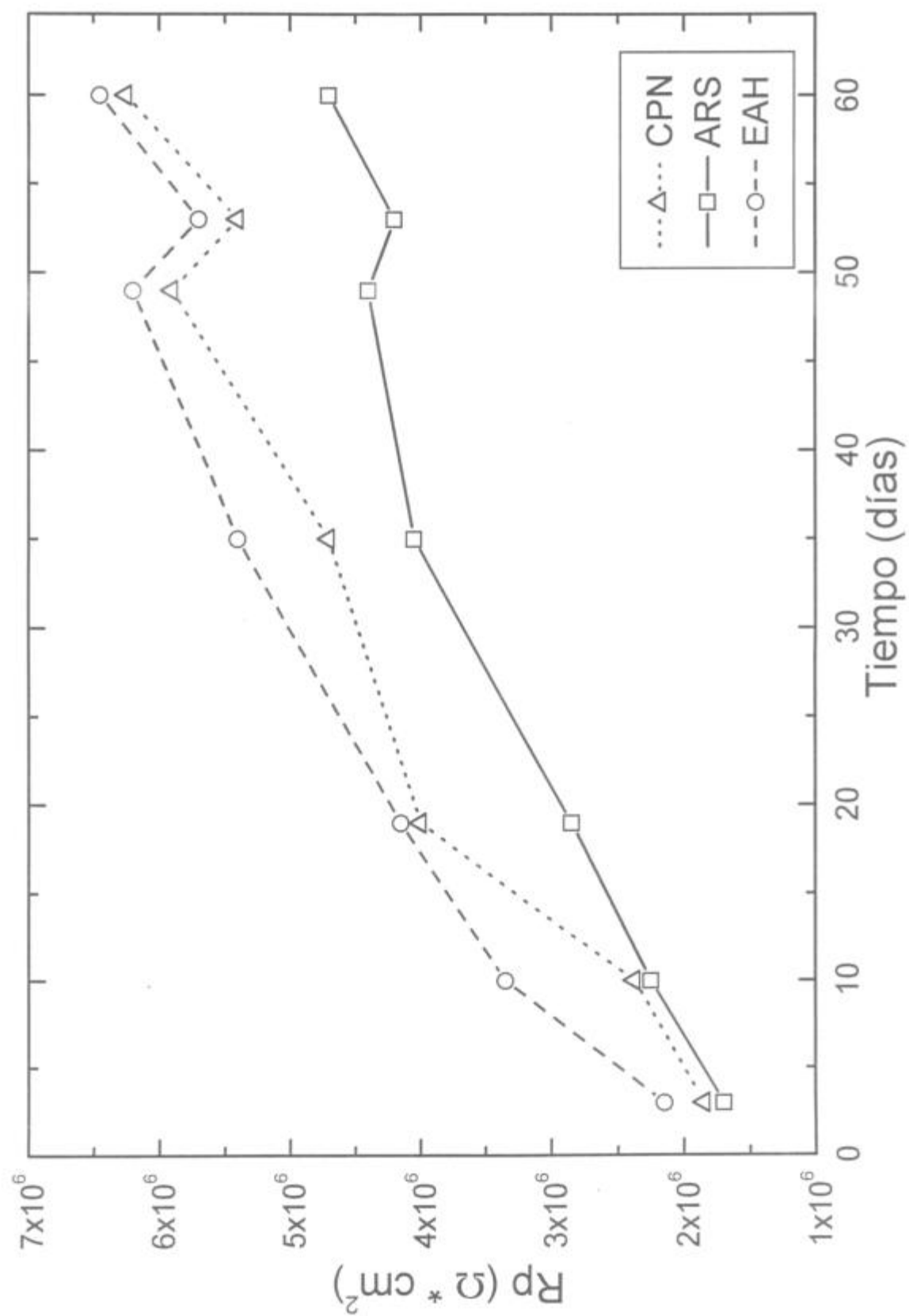


Figura 3.3.5.- Evolución de los valores medios de la resistencia de polarización (R_p) de la barra "Z" en probetas de hormigón de distintos cementos base.

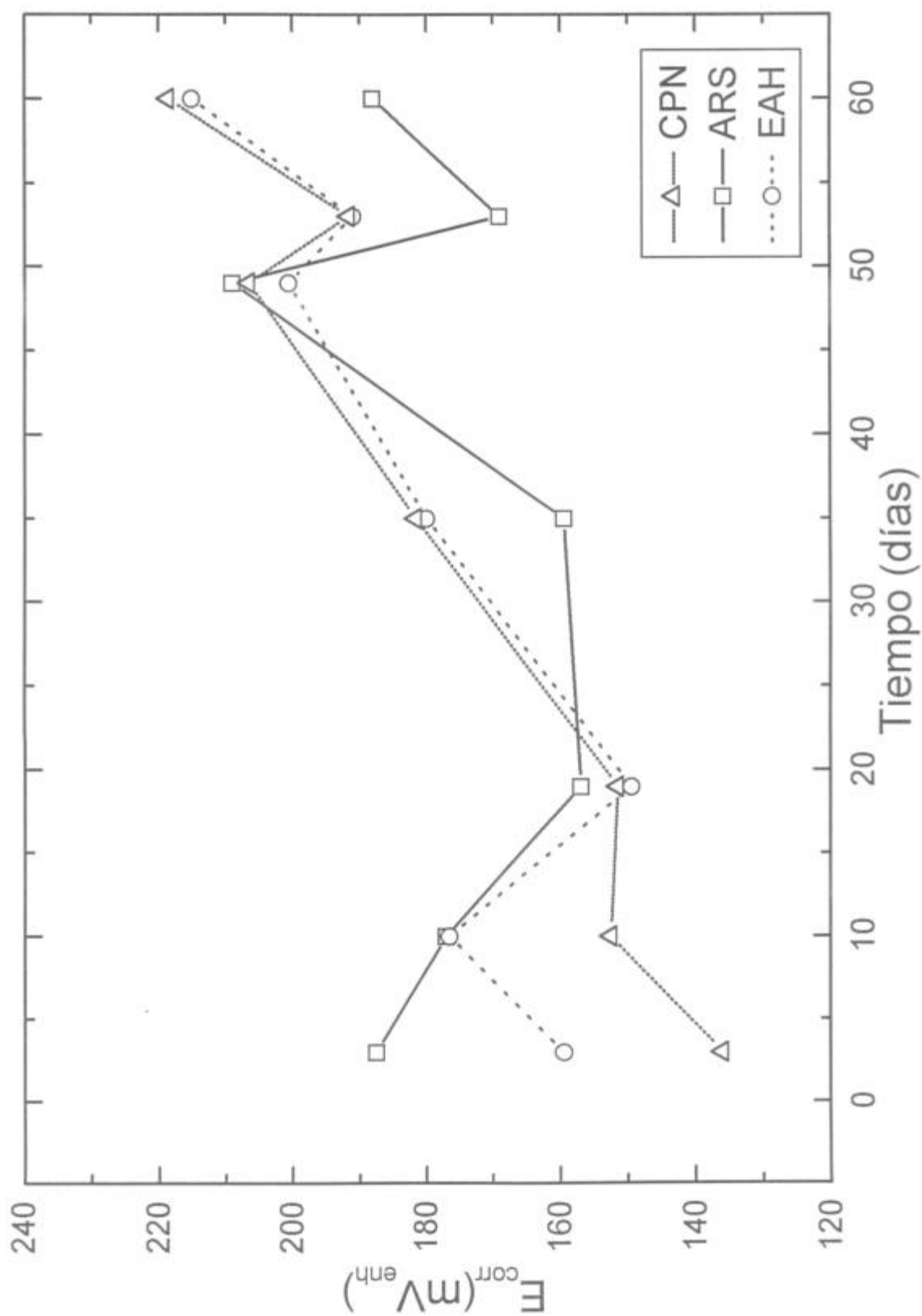


Figura 3.3.6.- Evolución de los valores medios del potencial de corrosión (E_{corr}) de la barra "Z" en probetas de hormigón de distintos cementos base.

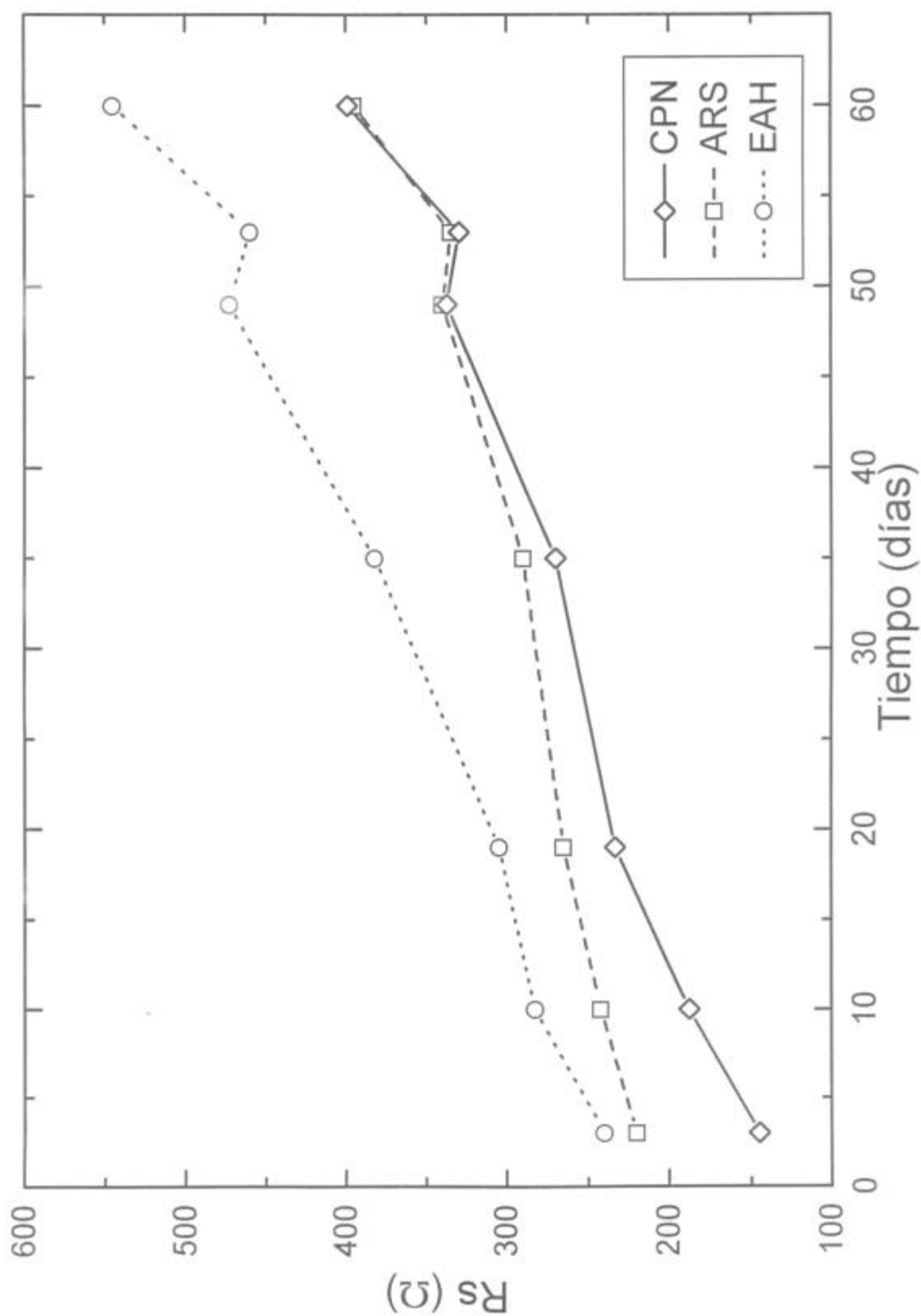


Figura 3.3.7.- Evolución de la resistencia de la solución de poro (R_s) en probetas de hormigón de distintos cementos base.

4.-DISCUSION

4.1.- Curvas de polarización en soluciones que simulan los poros del hormigón.

4.1.1.-Soluciones altamente alcalinas, NaOH 0,9 M y Ca(OH)₂ saturada.

El carácter inhibidor de las soluciones alcalinas en la corrosión del hierro y el acero ha sido descripto por numerosos autores, (Gilroy y Mayne, 1966; Gouda, 1970).

En soluciones fuertemente alcalinas, como por ejemplo soluciones saturadas o sobresaturadas de Ca(OH)₂, en soluciones de NaOH, de KOH o en mezclas de ambos electrolitos, se ha establecido que el acero se encuentra en estado pasivo debido a la existencia de una delgada película de óxidos que actúa como película pasivante. La composición de la película pasiva formada sobre el hierro en medios muy alcalinos ha sido objeto de discusiones. Nakayama y Cohen (1963) y Kruger y Calvert (1967) han sugerido que dicha película pasiva es un óxido de hierro (Fe₃O₄ o γ -Fe₂O₃). Smialowska et al. (Ouranowska y Smialowska, 1981; Zacroczymski y Smialowska, 1985), usando elipsometría concluyen que la composición de la película pasiva formada en soluciones de hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) o hidróxido de sodio es más cercana a un oxihidróxido (FeOOH) que a Fe₃O₄ ó γ -Fe₂O₃. Yonezawa y col. (1988) han indicado para el caso de ensayos en soluciones saturadas de Ca(OH)₂ la presencia de una capa discontinua de Ca(OH)₂ sobre la superficie del metal que ayuda a mantener la pasividad. En los ensayos realizados en el presente trabajo se ha observado en el microscopio electrónico de barrido la presencia de compuestos de Ca, probablemente Ca(OH)₂.

También se ha informado que en estas soluciones alcalinas es necesario la presencia de concentraciones relativamente altas de cloruros para producir picado (Gilroy y Maine, 1966; Gouda, 1970; Haussman, 1967). Esto se debería a que los iones oxhidrilos presentes en la solución actúan como inhibidores del picado por cloruros, aumentando la estabilidad de la película pasiva (Li y Sagües, 1999). También Gouda (1970) ha señalado, que en presencia de cloruros, mientras el tipo de catión no parece jugar un rol importante en la corrosión del acero, el pH es un factor determinante, verificándose que cuanto más alto es el pH, mayor es la concentración de cloruro que puede admitir la solución sin que se presente el fenómeno de picado.

En el presente trabajo se ha encontrado que los valores de potencial de picado, obtenidos por el trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas en soluciones altamente alcalinas, (NaOH 0,9 M y solución sobresaturada de Ca(OH)_2), en presencia de una dada concentración de cloruro no son exactamente reproducibles. Sin embargo, los resultados obtenidos para cada concentración de cloruro, tienden a agruparse en diferentes valores, siendo posible a partir de los mismos establecer una concentración límite de iones cloruro, considerando ésta como la mayor concentración de cloruro que puede ser tolerada por la solución sin que se produzca picado hasta el potencial de evolución de oxígeno. Los valores límites encontrados son aproximadamente 1 % (0,28 M) de cloruro en solución NaOH 0,9 M y 0.02 % (0,0056 M) de cloruro en solución sobresaturada de Ca(OH)_2 . Estos resultados están en buena coincidencia con los obtenidos por Li y Sagües (1999) en soluciones de poros simuladas (pH 13,6) y en solución saturada de Ca(OH)_2 . Por su parte, Hausmann (1967) encontró que, en solución de NaOH pH 13,2, una concentración de cloruro 0,25 M no es suficiente para la aparición de picado y el acero permanece al estado pasivo. Asimismo, Gouda (1970), en solución de NaOH pH 13,9, encontró que una concentración de cloruro 0,2 M no produce picado. Finalmente, Andrade y González (Gonzalez Fernández, 1989) determinaron que en solución saturada de Ca(OH)_2 , una concentración de cloruro 0,0028 M produce picaduras a veces sí y otras no.

A mayores concentraciones de cloruro, el comportamiento sólo se puede predecir sobre una base estadística. Este comportamiento no reproducible en sistemas similares a los aquí analizados ya fue publicado por Haussman (1998).

La relación molar entre iones cloruro y oxhidrilos a partir de la cual se produce el fenómeno de picado, encontrado en el presente trabajo es 0,313 para la solución de NaOH 0,9 M, y 0,178 para la solución sobresaturada de Ca(OH)_2 ; ambos valores son menores al valor límite de 0,6 establecido por Haussman (1967). Para concentraciones de cloruro del 3 % (0,84 M) en solución NaOH 0,9 M (relación $\text{Cl}^-/\text{OH}^- = 0,94$) y del 0,1% (0,028 M) en solución sobresaturada de Ca(OH)_2 (relación $\text{Cl}^-/\text{OH}^- = 0,89$), se ha observado picado sobre las barras de acero en todos los ensayos. Gouda (1970) ha encontrado que en solución saturada de Ca(OH)_2 de pH 12,1 son necesarias concentraciones de cloruro superiores a 0,05 % (0,014 M) para que se produzca picado. Para este sistema, Page y Treadaway(1982) menciona que una