

00580

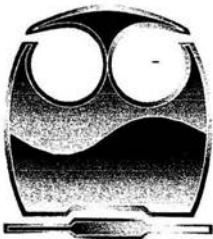


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**"SEGUIMIENTO DEL PROCESO DE LA
CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EN
PILOTES DE CONCRETO".**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA
P R E S E N T A:
I.Q. MARÍA DEL CARMEN VADILLO VELÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

2004.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín (UAEM)

Vocal: Dr. Miguel Martínez Madrid (IMT)

Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez (FQ)

1er. Suplente: M. en C. José Trinidad Pérez Quiroz (IMT)

2do. Suplente: Dr. Tezozomoc Pérez López (UAC)

Sitio donde se desarrollo el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química
Edificio D
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
"Laboratorio de Corrosión y Protección"



Asesor: Dr. Joan Genescá Llongueras



Sustentante: I.Q. María del Carmen Vadillo Velázquez



Esta Tesis se realizó dentro del Proyecto:

*"Estudio para el Control y Prevención de la Corrosión de Armaduras
Metálicas en Puentes".*

No. de Registro: 12086-582-18-IV-02

Convenio: IMT-M-CC-21-02

*Se agradece al Instituto Mexicano del Transporte la Beca recibida, así
como la ayuda económica para el desarrollo del Proyecto.*





Dedicatorias.


A Dios por brindarme una estupenda Familia y por reconfortarme contigo en los momento más difíciles.

A mi hermosa y apreciada Familia!

A mis Papitos Carmelita y Mario, de ustedes he aprendido que la paciencia y dedicación de cualquier cosa hacen realizar los más imposibles sueños. Miles de gracias por su apoyo siempre incondicional, por estar siempre pendiente de mí y por hacer más fácil la vida a su lado. Les amo mucho y continuaré rezando para que Dios siga colmándolos de muchas bendiciones.

A mis hermanitos Gerardo y Ernesto, su apreciable y bondadosa compañía hacen que la vida tenga más sentido y que aún estando a miles de kilómetros de distancia de uds. los pensamientos las acorten. Miles de gracias por su apoyo y ayuda siempre brindada en cualquier momento. Les quiero mucho.

A mi Tía Esperanza, primita Marce y mi sobrinito Dani por el amor, cariño y apoyo moral que siempre me brindan.





Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme nuevamente ser parte de ella.

Al Dr. Joan Genescá por brindarme la oportunidad de conocerle en su ámbito profesional bajo su distinguida personalidad humana y generosa. Espero continuar con sus sabios consejos y su ejemplo a seguir para permitirme desarrollar como persona profesional y alcanzar más estrellas que se encuentran en el universo. Le agradezco su paciencia y dedicación otorgada para la realización de este trabajo.

Al Dr. Francisco Rodríguez por la ayuda siempre otorgada en el transcurso de los estudios de posgrado y por concederme el honor de conocerle en el ámbito profesional y personal.

Al M. C. José Trinidad Pérez por brindarme la confianza y oportunidad de desarrollo profesional desde que llegue al laboratorio de Corrosión, por toda la ayuda recibida para la realización de este trabajo, por ser un súper excelente amigo y aprender de ti que nada es imposible.


Al M. C. Carlos Rodríguez por el apoyo incondicional desde que llegué al laboratorio de Corrosión y por permitirme conocerle.

Al Dr. Jorge Uruchurtu por concederme su valiosa confianza, sugerencias y paciencia en la realización de este trabajo, y porque es un placer haberle conocido.

Al Dr. Tezozomoc Pérez por brindarme la oportunidad de aplicar los conocimientos en el extranjero y por permitirme conocerle como una agradable persona.

Al Dr. Miguel Ángel Hernández por la ayuda otorgada al inicio de la experimentación produciendo con ello un comienzo de una bonita y agradable amistad.

Al Dr. Miguel Martínez por su paciencia y valiosos consejos en la revisión de este trabajo.





Dedicatorias.

A la Familia Moreno Villaseñor por la excelente amistad y cariño que les tengo.

A la Familia Meneces siempre les tengo en mi pensamiento.

A mi comadre Lety, mi compadre Erick, mi pequeño ahijado Uriel y el próximo bebé por el cariño y amor que nos tenemos.

A Lore, Oscar, Braulio, Felipe, Laura, Violeta, Ana, Everardo, Javier y Ulises por tantos años de amistad.

A Ale Benítez por ser totalmente incondicional.

A Paco Rodríguez siempre serás un gran amigo.

A Elenita Jiménez por la hermosa amistad.

Al inolvidable grupo Remedial.

A Miguel A. Ginori y Antonio Solis por una apreciable amistad.

A Fer Zorrilla por tu tiempo otorgado.

A Sandra Cedillo por una valiosa amistad.

A Berenice Pérez y Elizabeth mis pequeñas incondicionales!


A Carlos Mayáns y Fernando Isita por ser unas excelentes personas.

A Salomón Mendoza por confiar en mí.

Al grupo de Corrosión.

A mi pequeño Pancholin por la fuerza que siempre me representaste!





Por un beso robado a pesar de tu boca
Colgaría mi vida de un hilo
Por mi muerte no quiero otra cosa.

Por un beso que es mío y que sigo esperando
En la urgencia de dos corazones
Que no saben que hacer con su herida
Que no saben que hacer y se olvidan.

Por un beso secreto paciente en tu boca
Hartaré de locura mi sangre
Vendería mi alma y su sombra
Y puede que
Saber que me quieres quererme y no puedas
Yo seré del cielo que me entregues.

Por un beso que puede
Hoy no tenga sentido
Por un beso querido a medida
Que despacio nos cuesta la vida
Cosí se riesci e se vuoi
Tu non perdeti mai e sarai...

Miguel Bosé...



Resumen.	IV
Abstract.	VI
Introducción.	VIII
Objetivos	X
CAPÍTULO 1	
1. Antecedentes.	
1.1. El concreto.	1
1.2. Vida útil del acero de refuerzo en concreto.	3
1.2.1. Periodo de iniciación.	4
1.2.2. Periodo de propagación.	4
1.2.3. Límite de deterioro inaceptable.	5
1.3. Efecto de agentes corrosivos.	7
1.3.1. Los cloruros.	7
1.3.2. Carbonatación.	9
1.3.3. Sulfatos.	11
1.4. Corrosión del acero de refuerzo en el concreto.	12
1.4.1. Corrosión electroquímica del acero de refuerzo.	13
1.4.2. Tipos de corrosión.	15
1.4.2.1. Corrosión Localizada.	16
1.4.2.2. Corrosion Uniforme.	16
1.4.2.3. Corrosión Galvánica.	16
1.5. Diagramas de Pourbaix.	17
1.6. Potenciales de Media Celda.	18
1.7. Protección Catódica.	22
1.7.1. Protección Catódica por Ánodos de Sacrificio o Galvánicos del Acero de Refuerzo en Concreto.	23
1.7.2. Protección Catódica por Corriente Impresa del Acero de Refuerzo en Concreto.	24
1.8. La Utilidad de los Ánodos.	25
1.9. Criterios para la Protección Catódica.	26
1.10. Costos de Protección Catódica.	27
1.11. Reparación.	28
1.11.1. Método de Reparación por SIFCON.	30
1.11.2. Método de Reparación con Estireno-Butadieno Latex y Fibra de Vidrio.	31
1.11.3. Método de Reparación Convencional con Concreto Normal y Fibras de Plástico Reforzado (FRP).	32

1.12. Técnicas Electroquímicas.	
1.12.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)	35
1.12.2. Ruido Electroquímico. (Electrochemical Noise, EN)	39
1.12.2.1. Valor Medio o la Media.	40
1.12.2.2. La Varianza.	41
1.12.2.3. Sesgo (skew) o tercer momento.	42
1.12.2.4. Curtosis (kart) o cuarto momento.	42
1.12.2.5. La Desviación Estándar.	43
1.12.2.6. Raíz Cuadrada de la Media (Root Mean Square, rms).	43
1.12.2.7. Índice de Picadura (Pit Index, PI).	44
1.12.2.8. Resistencia de Ruido (Noise Resistance).	45
1.12.2.9. Análisis en el Dominio de las Frecuencias.	46
1.12.2.10. Transformada Rápida de Fourier. (Fast Fourier Transform, FFT)	46
1.12.2.11. Método de Máxima Entropía. (Maximum Entropy Method, MEM)	47
CAPÍTULO 2	
2. Técnica Experimental.	
2.1. Materiales.	49
2.2. Procedimiento.	49
CAPÍTULO 3	
3. Resultados Experimentales.	
3.1. Resultados de la Variación del Potencial durante la Experimentación.	53
3.2. Resultados de los Diagramas obtenidos mediante la Técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	55
3.3. Resultados de la Técnica de Ruido Electroquímico.	56
3.3.1. Resultados de los Parámetros Estadísticos promedio obtenidos mediante las Series de Tiempo de los Arreglos 1, 2 y 3.	56
3.3.2. Resultados de Serie de Tiempo del Arreglos 1 sin Cloruros.	58
3.3.3. Resultados de Serie de Tiempo del Arreglos 1 con Cloruros.	60
3.3.4. Resultados de Serie de Tiempo del Arreglos 2 sin Cloruros.	63
3.3.5. Resultados de Serie de Tiempo del Arreglos 2 con Cloruros.	65
3.3.6. Resultados de Serie de Tiempo del Arreglos 3 sin Cloruros.	67
3.3.7. Resultados de Serie de Tiempo del Arreglos 3 con Cloruros.	68

3.3.8. Resultados de Velocidad de Corrosión e Índice de Picado.	69
3.3.9. Resultados de Ruido vs Tiempo obtenidos cada 0.5 segundos de los Arreglos 1, 2 y 3.	70
3.3.10. Resultados de Espectros del Arreglo 1.	73
3.3.11. Resultados de Espectros de los Arreglo 2.	74
3.3.12. Resultados de Espectros de los Arreglo 3.	75
3.3.13. Resultados de Espectros de Impedancia.	76
3.3.13.1. Resultados de Espectros de Impedancia del Ruido.	77
CAPÍTULO 4	
4. Análisis de Resultados.	78
4.1. Análisis de Resultados de la Variación del Potencial de Corrosión de las probetas B y F.	78
4.2. Análisis de resultados de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	79
4.3. Análisis de resultados de la técnica de ruido electroquímico.	80
4.3.1. Cuadro de Resultados del Arreglo 1.	94
4.3.2. Cuadro de Resultados del Arreglo 2.	95
CAPÍTULO 5	
5.1. Conclusiones.	96
CAPÍTULO 6	
6.1. Referencias.	98
CAPÍTULO 7	
7.1. Apéndice.	103

RESUMEN.

El presente trabajo muestra los resultados experimentales sobre los efectos de la corrosión en el acero de refuerzo obtenidos a través, de un estudio realizado a 6 columnas de concreto de dimensiones 1 metro de altura y 20 centímetros de diámetro. Las columnas fueron fabricadas con una relación agua/cemento de 0.55, cada columna tiene 7 varillas de acero de refuerzo embebidas en el concreto colocadas a una distancia de 15 centímetros entre ellas. En la base de ésta se encuentra la primera varilla que está inmersa en el medio acuoso, la segunda está parcialmente sumergida y las restantes están expuestas al medio ambiente. Tres de las columnas fueron parcialmente sumergidas en agua potable y las restantes fueron colocadas en una solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso, simulando agua de mar. Estas condiciones fueron seleccionadas para recrear el medio ambiente en el que se encuentran normalmente los pilotes en los puentes situados en medio marino.

Las técnicas electroquímicas que se utilizaron para obtener información sobre el comportamiento y el tipo de corrosión del acero de refuerzo en concreto en las 6 columnas fueron el potencial de corrosión, E_{corr} , espectroscopia de impedancia electroquímica y ruido electroquímico.

Los resultados obtenidos corresponden al análisis de una columna parcialmente sumergida en una solución acuosa sin cloruros y otra con cloruros. El análisis del valor del potencial de corrosión permitió establecer para la primera varilla (totalmente sumergida) un 90% de probabilidad de corrosión, para la

segunda varilla un 50% de probabilidad y para el resto de las varillas un 10% de probabilidad, tanto para el sistema sin cloruros como con cloruros.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permitieron determinar para la varilla sumergida y la última varilla, expuesta a la atmósfera, un tipo de comportamiento de naturaleza resistiva, observado en el intervalo de 0.1 a 10,000 Hz a través del correspondiente diagrama de Bode, tanto en el sistema sin cloruros como en el sistema con cloruros.

La técnica de ruido electroquímico fue aplicada a tres diferentes tipos de arreglos electródicos con el objeto de estudiar su influencia en los resultados. El análisis estadístico permitió determinar un tipo de corrosión localizada, así como un comportamiento capacitivo en el intervalo de frecuencias comprendido entre 0.001 a 1 Hz, y niveles de corrosión altos para la varilla sumergida y despreciable para las demás varillas independientemente del tipo de sistema.

De los resultados obtenidos con las técnicas utilizadas puede concluirse que la localización de las varillas no parece afectar significativamente la corrosión de las mismas, independientemente de que estuvieran las columnas colocadas en un medio con y sin cloruros. Sin embargo, se pudo obtener información cuantitativa acerca del estado de cada varilla así como del tipo de corrosión involucrado en dichos sistemas, lo cual permitió analizar y conocer el problema de corrosión que se puede presentar en una estructura columnar del tipo estudiado, dependiendo del tipo de medio ambiente en que se encuentre.

ABSTRACT.

This thesis presents the results of a study about the effects of different water conditions on steel corrosion. Six reinforced concrete columns were constructed with embedded steel, sand and coarse aggregate. The mixture was prepared with a water/cement ratio, w/c , of $=0.55$. The dimension of the columns was 1 m long and 20 cm of diameter. Every column had 7 steel bars embedded in concrete, with 15 cm between them. Only the first steel bar was submerged into solution while the second was partially submerged and the others were exposed to the atmosphere. Three columns were partially submerged in a chloride free (drinking water) solution while the other three were partially immersed in a 3% NaCl solution simulating sea water with the purpose of reproducing the most real conditions.

The electrochemical techniques used to obtain information on these systems were Corrosion Potential, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise. With these techniques corrosion behavior of steel bars was studied as a function of the different environments in which they were exposed as a consequence of their location in the column.

The corrosion potential values gave information about corrosion probability of steel bars. For the immersed steel bar a 90% corrosion probability was determined, while the second steel bar showed a 50% corrosion probability and for the other steel bars a 10% corrosion probability was obtained. These results were independent of the presence of chlorides.

The electrochemical impedance spectroscopy results obtained were characteristics of a resistive behavior for the first and the last steel bar for the systems without chloride and with chloride.

Electrochemical noise measurements were applied to three different types of electrodes arrangement. Localized corrosion and capacitive behavior were observed for steel bars in both systems.

Position of steel reinforced bars in the columns do not seem to be of special relevance with respect to corrosion behavior. However, the experiments carried out provide quantitative information about the corrosion rate and corrosion form of the steel bars on this columnar-like structure.

INTRODUCCION.

En 1971 el reporte Hoar calculó pérdidas por corrosión en el Reino Unido en 250 millones de libras esterlinas en el sector de la construcción. ^(a)

La NACE, en 1985 estimó que en los Estados Unidos de Norteamérica existen 300,000 puentes que sufren problemas de corrosión y se necesitan aproximadamente \$23.1 billones de dólares para protección catódica, reparaciones y métodos preventivos. ^(b)

En la actualidad Estados Unidos de Norteamérica cuenta con aproximadamente 575,000 puentes, de los cuales 280,000 de ellos sufren problemas de corrosión ^(c) y los costos por mantenimiento para estas estructuras de concreto reforzado son aproximadamente el 1.4% al 1.6% del costo de su inversión inicial. ^(d)

Así mismo en el Reino Unido tiene pérdidas por más de \$620 millones de libras esterlinas por problemas de corrosión en los puentes de las grandes autopistas. ^(e)

En el caso de España hay registrados 844 casos, de los cuales el 22% son por deformaciones en las estructuras de construcción, 15% son por corrosión y el 2% es por fisuras en las estructuras.

Con relación a Iberoamérica, no se disponen de cifras definidas sólo se sabe que el 4% del Producto Interno Bruto se pierde por problemas de corrosión. ^(f)

(a) R.Cole, *Materials Performance* (1999) p.28.

(b) www.corrosioncost.com

(c) P.Tourner, N.Bercken, *Concrete International*, (1993).

(d) I. Lasa, *Corrosion Research Laboratory*, Florida Department of Transportation, (2001).

(e) *The performance of concrete bridges: a survey of 200 highway bridges* HMSD, London, (1989), p.96.

(f) O.Trocónis, A.Romero, C.Andrade, P. Helene e I. Díaz, "Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado" (Manual DURAR), 2ª. Edición, 1998, pp. 12-13.

Esto representa para los países industrializados invertir enormes sumas para la investigación y aplicación de métodos preventivos, es por ello que resulta importante estudiar este fenómeno y las causas que lo generen.

Se ha encontrado que la corrosión es un proceso de deterioro o destrucción de las propiedades que tiene un material (generalmente metales), causada por las reacciones electroquímicas del medio ambiente que le rodea, y que el concreto, es una mezcla de agregados finos, agregados gruesos, cierto contenido de agua, cemento, materiales cementantes y aditivos químicos; los cuales proporcionan propiedades de protección al acero como reducir el calor inicial de hidratación, incrementar la resistencia a la reacción alcali-agregado, disminuir la permeabilidad y aumentar la resistencia a la penetración de agentes agresivos como los sulfatos, carbonatos y cloruros. Cuando estos factores llegan a modificar las propiedades del concreto, se inicia el proceso de corrosión al romper la capa pasiva del acero de refuerzo provocando daños y disminuyendo la vida útil de la estructura.

OBJETIVOS.

- Construir 6 probetas de concreto con una relación agua/cemento de 0.55, colocando en cada una 7 varillas de acero de refuerzo, separadas a una distancia de 15 centímetros a partir de la base y exponiéndolas a un sistema libre de cloruros y un sistema contaminado por cloruros.
- Analizar y comparar los efectos de corrosión en las armaduras metálicas embebidas en concreto a diferentes distancias para el sistema sin cloruros y con cloruros.
- Determinar el estado del acero de refuerzo embebido en concreto por medio de los parámetros de velocidad de corrosión e índice de Localización, con técnicas electroquímicas.
- Proponer diferentes arreglos electródicos mediante la técnica de Ruido Electroquímico, que puedan ser capaces de permitir una comparación entre el sistema libre de cloruros y el sistema contaminado por cloruros, en el tipo de probetas multielectrodo utilizadas.

Capítulo 1

Antecedentes

1. ANTECEDENTES.

1.1. EL CONCRETO.

La palabra concreto viene del latín "concretus" que significa compuesto ⁽¹⁾ y es un material importante dentro del área de la construcción. Está constituido a partir de una mezcla de materiales, tales como, el cemento, agua, agregados finos agregados gruesos, materiales cementantes y aditivos químicos.

El concreto se presenta como un agregado mineral disperso en una matriz de cemento endurecida, en la cual se crean pequeños poros de gel, causados por el exceso de evaporación del agua y por la creación de poros capilares, causado por la relación agua/cemento. Esta proporción se encuentra relacionada con el coeficiente de permeabilidad observada en la Figura 1.1 y con el tamaño del agregado. A su vez, éstos son uno de los factores que afectan de manera directa al acero de refuerzo, provocando daños en la superficie del metal, así como los diferentes efectos ambientales; es por ello, que el concreto debe proporcionar las condiciones de protección al acero de refuerzo mediante una alta alcalinidad (pH= 12 a 13) ⁽²⁾ y una resistividad eléctrica cercana a $50 \text{ a } 70 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ⁽³⁾.

La resistencia a la compresión respecto a la relación agua/cemento es observada en la Figura 1.2 que depende del tamaño máximo del agregado. Gordon y Gillespie ⁽⁴⁾ recomiendan un tamaño máximo del agregado de 1½ de pulgada para un concreto con un factor de compresibilidad ($f'c$) igual a 5000 psi, ¾ de pulgada para un concreto con $f'c = 6000$ psi y ¾ a ½ de pulgada para un concreto con $f'c$ mayor a 6000 psi. Esta resistencia aún puede mejorar con el uso de componentes especiales como el cemento de bajo contenido de álcalis, puzolanas, escorias de alto, etc., que evitan la expansión nociva causada por la

reacción álcali-agregados cuando el concreto se encuentra expuesto en ambientes húmedos.

Para que el concreto pueda obtener este tipo de resistencia a la compresión, se somete a un curado en húmedo por un periodo de 28 días; frecuentemente empleado como parámetro de diseño estructural para la construcción de puentes, edificios y otras estructuras. El concreto de uso más generalizado tiene una resistencia a la compresión entre 210 y 350 kg/cm²; un concreto de alta resistencia tiene un valor de $f'_c = 420$ kg/cm² y resistencias de 1400 kg/cm², se han llegado a utilizar en aplicaciones de construcción ⁽⁵⁾.

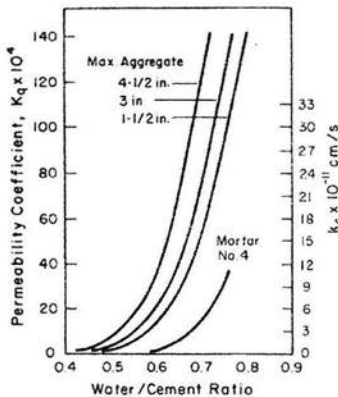


Figura 1.1 Coeficiente de permeabilidad con respecto a la relación agua/cemento. ⁽³⁾

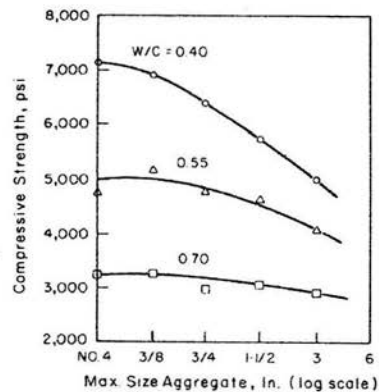


Figura 1.2 Resistencia a la compresión en función del tamaño máximo del agregado. ⁽³⁾

El concreto por sí sólo, tiene una gran resistencia a los esfuerzos de compresión y muy pequeña a los esfuerzos de tracción, y aunado con el acero de refuerzo se obtiene un material más resistente que el concreto mismo, siendo capaz de soportar exposiciones que puedan privarlo de su durabilidad, ocasionado

por los diversos factores como la congelación y deshielo, el humedecimiento y secado, el calentamiento y enfriamiento, y ante sustancias químicas agresivas que se encuentran en las zonas marinas e industriales. De esta manera, se utilizan los aditivos químicos que ayudan a obtener un concreto trabajable, durable, impermeable y resistente, usándolos antes o después de elaborarlo, clasificándolos de acuerdo a su función como:

- Aditivos inclusotes de aire.
- Aditivos reductores de agua.
- Aditivos retardantes.
- Aditivos acelerantes.
- Aditivos minerales finamente divididos.

Las principales razones del empleo de los aditivos son:

- Para reducir el costo de la construcción de concreto.
- Para obtener algunas propiedades en el concreto de manera más efectiva que por otros medios.
- Para asegurar la calidad del concreto durante las etapas de mezclado, transporte, colocación, y curado en condiciones ambientales adversas.
- Para superar ciertas eventualidades durante las operaciones de colado.

1.2. VIDA ÚTIL DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO.

La corrosión del acero de refuerzo en concreto puede ser esperada como una función del tiempo, teniendo dos distintos estados conocidos como periodo de iniciación y periodo de propagación.

1.2.1. PERIODO DE INICIACIÓN.

En esta etapa es cuando el acero comienza a perder la capa de óxido protectora ⁽⁶⁾ a consecuencia de la reducción de alcalinidad o presencia de iones agresivos en el concreto, tomando lugar a un tiempo de iniciación (t_i), tiempo en el cual se inicia la corrosión del acero.

1.2.2. PERIODO DE PROPAGACIÓN.

Este periodo inicia cuando comienza la despasivación del acero y finaliza con el periodo de propagación (t_{corr}), llevándolo hacia un estado final (t_{CR}) producido, a consecuencia de un rompimiento o un agrietamiento entero de la superficie del concreto asumiendo un estado estable, tal como se indica en la línea recta en la Figura 1.3

El estado final (t_{CR}), es definido como:

$$t_{CR} = t_i + t_{corr} \quad (\text{ec. 1.1})$$

Para el acero de refuerzo en concreto ha sido asumida la igualdad de un límite inaceptable al inicio del rompimiento o agrietamiento del concreto ⁽⁷⁾; por lo tanto, la vida útil puede ser igual al tiempo crítico (t_{CR}) como se expresa en la ecuación 1.1, esta suposición es para encontrar un valor umbral de la corrosión del acero de refuerzo. ⁽⁸⁾

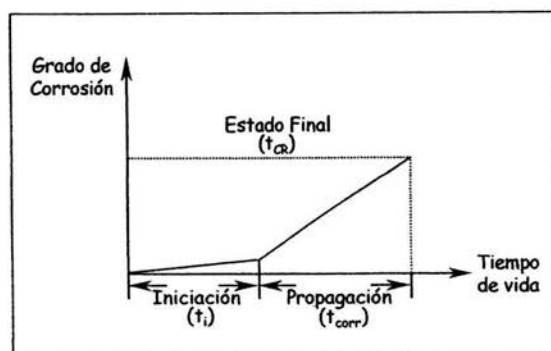


Figura 1.3 Modelo de Vida útil para el acero de refuerzo en concreto. ⁽⁹⁾

1.2.3. LÍMITE DE DETERIORO INACEPTABLE.

La definición del límite de deterioro es uno de los factores clave y más difícil de establecer de forma general, ya que varía en función del tipo de elemento estructural y de las repercusiones económicas y sociales que implica su deterioro.

En la Figura 1.4 muestra un ejemplo del tiempo que se tarda en alcanzar determinadas pérdidas de diámetro el acero (ordenada izquierda) o de sección (ordenada derecha, en función de diversas velocidades de corrosión. En esta misma Figura, se justifican los valores bajos a una velocidad de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ causada por las dimensiones de sección inducidas en la barra de 20mm de diámetro, que son menores al 2% en 100 años. Se han clasificado como velocidades bajas de 0.1 a $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ya que inducen pérdidas de sección del 5% en 50 años, velocidades altas entre 0.5 y $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y muy altas por encima de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, debido a las pérdidas del 5% en 25 años o del 10% en 50 años.

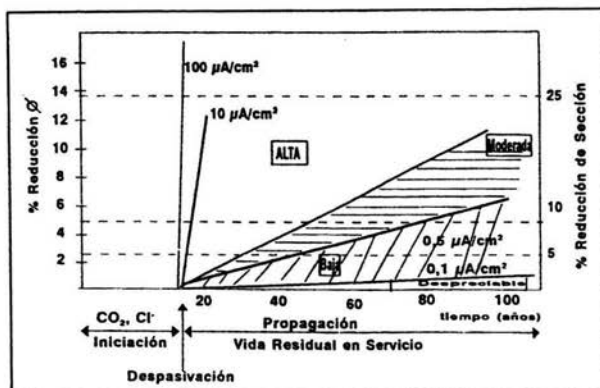


Figura 1.4 Vida útil residual de armadura de 20Φ con diferentes velocidades de corrosión. ⁽¹¹⁾

Una consideración que se debe tener en cuenta es el establecimiento del límite inaceptable de deterioro, es decir, si la corrosión es uniforme o localizada; en el caso de ser localizada puede producirse pérdidas de sección significativas sin que se perciba desde el exterior algún problema, pero se pueden medir valores de velocidad de corrosión uniforme entre 0.1 y $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (1 y $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), dando lugar a penetraciones locales de ataque 10 veces superior a estos valores ⁽¹⁰⁾ que se refieren a penetraciones locales de ataque de 10 a $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Estas cifras resultan muy elevadas, si se tiene en cuenta que pueden alcanzar pérdidas de sección en el acero de refuerzo con valores superiores al 10% en menos de 15 años. ⁽¹¹⁾

1.3. EFECTO DE AGENTES CORROSIVOS.

1.3.1. LOS CLORUROS.

La corrosión del acero de refuerzo en concreto, inducido por la contaminación de los iones cloruro es un problema importante ⁽¹²⁾ para las zonas marinas; debido a que el ión cloruro alcanza la superficie del concreto afectando de manera directa al acero de refuerzo provocando la pérdida de la capa pasiva ⁽¹¹⁾, dando lugar a ataques puntuales (picaduras) reduciendo el espesor del acero de refuerzo.

El movimiento de los iones cloruro ocurre entre los poros del concreto y al mismo tiempo, el proceso de difusión empieza debido a las soluciones salinas de cloruro sobre la superficie del concreto ⁽¹³⁾. Setta et. al. ⁽¹⁴⁾ estudiaron la difusión de los cloruros en un concreto parcialmente saturado como un parámetro; esto sirvió para que Boulfiza et. al. ⁽¹⁵⁾ propusieran un modelo de transporte de iones cloruro en el concreto, donde establecen que la difusión molecular se relaciona con el transporte de iones por movimiento del agua debido a un gradiente de presión, este mecanismo es para condiciones saturadas a través de los poros del concreto y por el efecto capilar. La ecuación que desarrollaron para este caso es la siguiente:

$$\frac{\delta \theta^k C^k}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x_i} \left[\theta^k D_{ij} \frac{\delta C^k}{\delta x_j} - u^k C^k \right] \quad (\text{ec. 1.2})$$

donde K = la permeabilidad de la grieta y permeabilidad de la matriz,
 D_{ij} = coeficiente de difusión y U_j = velocidad de Darcy.

Si se presume que el concreto es expuesto a una concentración de cloruros constante $C(x,t)=C_0$ entonces la cantidad de cloruros tendrá una profundidad X y un tiempo t , por lo cual proponen la siguiente ecuación:

$$C(x,t) = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right] \right\} \operatorname{erf}(X) = \frac{X}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-\beta^2} d\beta \quad (\text{ec. 1.3})$$

Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada y desarrollada en la literatura para un concreto expuesto a las zonas de splash y zonas sumergidas como se puede apreciar en la Figura 1.5

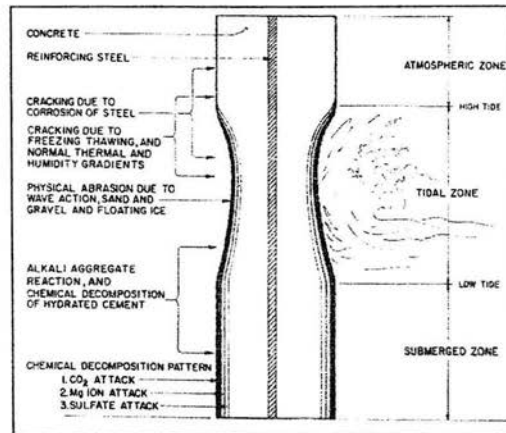


Figura 1.5 Procesos físicos y químicos responsables del deterioro del acero de refuerzo en concreto expuesto a condiciones marinas. ⁽¹⁶⁾

Otra manera diferente de introducir los iones cloruros en el concreto es por medio de:

- Aditivo del concreto, el cual es un acelerante del fraguado y generalmente es agregado en forma de CaCl_2 . Los iones cloruro pueden estar en otros tipos de aditivos como reductores de agua.

- Contaminante del agua de amasado, ya que existen diferentes tipos de agua en donde varía la concentración de iones cloruro. En algunos casos se utiliza agua de mar para amasar el concreto.
- Los iones cloruro pueden estar presentes en las sales de deshielo utilizadas en los caminos, puentes, carreteras, donde en algunas partes la temperatura es extremadamente baja.
- Cuando se utilizan para el amasado, se crean pilas galvánicas dentro del acero de refuerzo debido a las diferencias en los contenidos de humedad; las humedades relativas bajas pueden actuar como cátodos, debido a las grandes proporciones de oxígeno disponible, y las zonas relativamente húmedas pueden actuar como ánodos, en los cuales ocurre la corrosión ⁽¹⁷⁾.

1.3.2. CARBONATACIÓN.

La carbonatación es un fenómeno que ocurre todos los días para miles de estructuras de concreto en el mundo; este suceso, es una causa más de la corrosión del acero de refuerzo en el concreto, en términos de vida útil y de costos de reparación originada por sus efectos.

El aire normal contiene 0.03% en volumen de bióxido de carbono (CO₂) que reacciona con los productos alcalinos del concreto ⁽¹⁸⁾ debido a la naturaleza alcalina proporcionada por el cemento; este proceso es conocido como carbonatación, es decir, cuando el aire entra en contacto directo con la superficie del concreto introduciéndose por los poros y el CO₂ contenido en el aire reacciona con los hidróxidos del medio, proponiendo la siguiente reacción:



El contenido de humedad resulta importante, si los poros del concreto están completamente secos, el CO₂ no podrá reaccionar pero si se encuentran completamente saturados su penetración será muy lenta debido a la baja solubilidad del CO₂ en el agua, sólo cuando los poros están parcialmente llenos de agua (entre 50 y 80%) es cuando se dan las condiciones óptimas para la carbonatación, por lo tanto, es importante que los poros del concreto sean de menor tamaño para que se encuentren saturados de humedad y no se lleve a cabo la carbonatación ⁽¹¹⁾.

Un modelo propuesto por Tutti ⁽¹⁹⁾ para la carbonatación, se encuentra basado en la fórmula para la difusión de "fronteras móviles" ⁽²⁰⁾ que ofrece la siguiente expresión:

$$\frac{C_s}{C_x} = \sqrt{\pi} \frac{x\sqrt{t}}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(\frac{x^2}{2D}\right) \operatorname{erf}\left[\frac{x\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}\right] \quad (\text{ec. 1.5})$$

C_s = concentración de CO₂ en la atmósfera en mol/kg, C_x = cantidad de CO₂ que ha reaccionado por carbonatación en mol/kg, x = profundidad de carbonatación en m, D = coeficiente de difusión del CO₂ en m²/s y t = tiempo en segundos.

El modelo de Bakker ⁽²¹⁾ está basado en un modelo de difusión en estado estacionario que toma en consideración la humedad existente en el interior del hormigón, ya que la carbonatación no puede progresar si el hormigón está húmedo, la ecuación 1.6 estima el "tiempo efectivo" t_{ef}, durante el cual es posible la carbonatación y la expresión matemática que propone es la siguiente:

$$X_n = \sqrt{\frac{2D_c}{a} (C_1 - C_2) \left[t_{d1} + t_{d2} - \left[\frac{x_1}{b} \right]^2 + t_{d3} - \left[\frac{x_2}{b} \right]^2 \dots + t_{dn} - \left[\frac{X_{n-1}}{b} \right]^2 \right]} \quad (\text{ec. 1.6})$$

$$b = \sqrt{\frac{2b_v}{a} (C_3 - C_4)} \quad (\text{ec. 1.7})$$

donde X_n = profundidad carbonatada en m, a = contenido de CaO del hormigón en mol/kg, b = cantidad de agua que se evapora del hormigón en kg, D_c = coeficiente de difusión del CO_2 a una H_R particular en m^2/s , D_v = coeficiente de difusión del vapor de agua en el hormigón en m^2/s , $C_1 - C_2$ = diferencia de concentración del CO_2 entre el aire y el hormigón en mol/kg, $C_3 - C_4$ = diferencia de humedad entre el aire y el hormigón, t = tiempo en años.

A consecuencia de todo este proceso los productos precipitados durante la reacción del CO_2 con los hidróxidos disminuyen la permeabilidad del concreto y reducen el pH de la solución del poro y, por lo tanto, aparece un frente de carbonatación separado por dos zonas, una hacia la superficie con pH menor a 8 y otra hacia el interior del concreto, con pH arriba de 12; cuando el frente de carbonatación llega al acero de refuerzo, la capa pasiva se vuelve inestable rompiendo la protección que le confería al acero e iniciándose el proceso de corrosión.

1.3.3. SULFATOS.

Los iones sulfatos (SO_4^{2-}) son otros agentes que pueden despasivar el acero de refuerzo en el concreto. Su principal acción destructiva es sobre la masa del concreto, que puede provocar la expansión y fractura del concreto e iniciar la corrosión del acero de refuerzo en el concreto.

El ión sulfato (SO_4^{2-}) puede estar presente en aguas residuales industriales, en aguas del subsuelo y en terrenos arcillosos, siendo perjudiciales para el hormigón. Las sales más peligrosas para el cemento Pórtland son los amónicos, cálcicos, magnésicos y sódicos; los menos peligrosos son los sulfatos potásico, cúprico, y alumínico, mientras que los bóricos y el de plomo son insolubles e inofensivos para el hormigón.

Una de las causas del deterioro del concreto a través de los iones sulfato es el yeso, formado a partir de la reacción entre el anión sulfato del agua y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liberado por el cemento, el cual es depositado en los poros del hormigón donde se cristaliza por la absorción de dos moléculas de agua.; este proceso de reacción química y cristalización es acompañado de un incremento de volumen que ejerce una acción expansiva en los poros del hormigón (especialmente en las capas superficiales) y termina por lograr su desmoronamiento. Se ha indicado que este aumento de volumen es del 17.7% y además si existe la formación del hidróxido de magnesio que produce un aumento de volumen del 19.6%, aproximadamente ⁽¹¹⁾.

1.4. CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EN EL CONCRETO.

La corrosión es un proceso de deterioro o destrucción de las propiedades que tiene un material (generalmente metales), causada por las reacciones electroquímicas con el medio ambiente que le rodea. Aplicando este concepto al acero de refuerzo en concreto, consiste en la oxidación del acero y/o en la destrucción de la capa pasiva por el medio que le rodea (concreto) y entonces la corrosión ocurre mediante una celda electroquímica, la cual consiste de 4 elementos principales: 1) un ánodo, lugar en que ocurre el proceso de oxidación,

2) un cátodo, donde ocurre el proceso de reducción, 3) un conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de electrones ⁽¹¹⁾ y 4) un electrolito, caracterizado como el concreto, que mediante los poros saturados o parcialmente saturados funciona como un medio acuoso ⁽²²⁾. Este proceso se presenta en la Figura 1.6

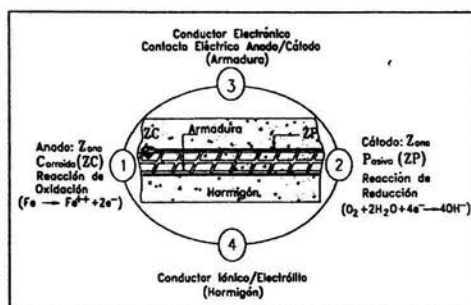
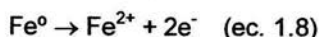


Figura 1.6 Celda de Corrosión ⁽¹¹⁾.

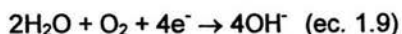
1.4.1. CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO DE REFUERZO.

El proceso electroquímico encierra una reacción global de corrosión, lo cual es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas parciales que se llevan a cabo en la interfase metal/electrolito. Estas reacciones alejan al metal de su estado de equilibrio, llevándolo a la condición de corrosión como resultado de su disolución.

Las grietas o poros del concreto son un camino para los cloruros que llegan a la superficie del acero destruyendo la capa pasiva de la varilla, provocando la formación de macropilas en las zonas anódicas donde el acero queda expuesto, seguida de la siguiente reacción:



Estos electrones se consumen en las zonas catódicas donde existe oxígeno y agua disuelta, produciéndose la siguiente reacción:



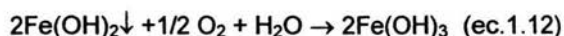
El resultado de las reacciones (1.8) y (1.9) dan:



la combinación de los iones Fe^{2+} y OH^- producen el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (hidróxido ferroso)



El hidróxido ferroso es un compuesto inestable el cual puede reaccionar posteriormente para formar el hidróxido férrico, según la siguiente reacción:



el producto final es conocido como herrumbre de color pardo rojizo ⁽²³⁾.

Los cloruros no se agotan en este proceso y la concentración del hierro en la superficie es suficiente, por lo tanto, la corrosión no se detiene e implica el desarrollo de zonas anódicas localizadas a lo largo del acero de refuerzo creando picaduras profundas ⁽¹³⁾. Lo antes dicho se observa de manera esquemática en la Figura 1.7

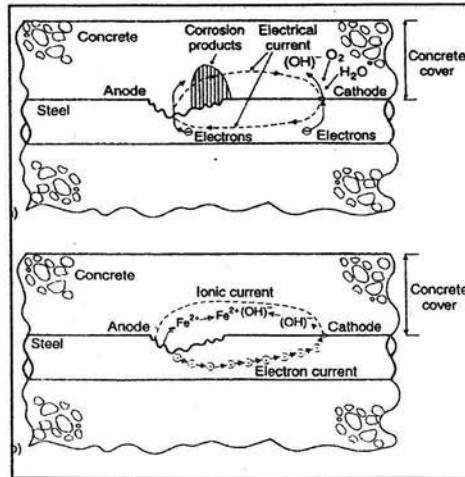


Figura 1.7 Mecanismo de Corrosión para el Acero de Refuerzo en Concreto.

1.4.2. TIPOS DE CORROSIÓN.

Las diversas formas y tipos que puede adoptar la corrosión de la armadura en el concreto armado se observan en la Figura 1.8 y fueron clasificadas de acuerdo a la apariencia física del ataque ⁽²⁴⁾.

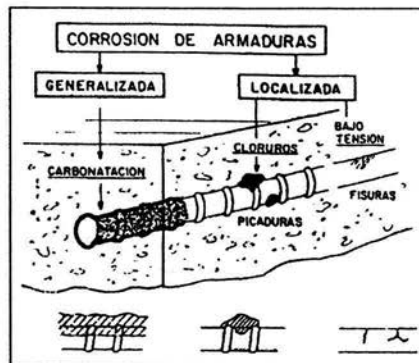


Figura 1.8 Tipos de corrosión para el acero de refuerzo en concreto y factores que la provocan.

1.4.2.1. CORROSIÓN LOCALIZADA.

El ataque localizado de una superficie metálica es producido por corrosión por picadura, es decir, que las picaduras se forman por la disolución localizada de la película pasiva, lo cual facilita el transporte de masa entre la parte interior de la picadura y la parte exterior del bulto de la solución, y la hidrólisis de los productos de corrosión es el resultado de las soluciones ácidas que destruyen a la capa pasiva donde localmente se forma un ánodo y cátodo en la zona de la picadura. La Figura 1.9 presenta la corrosión por picadura, la cual puede ser profunda o poco profunda.

1.4.2.2. CORROSION UNIFORME.

El medio ambiente es un factor para que el metal sufra una pérdida generalizada de la capa pasiva. Un ejemplo de un ambiente corrosivo es el atmosférico donde el acero de refuerzo quede expuesto y se produce la carbonatación ⁽²⁵⁾. La Figura 1.9 presenta la forma de corrosión uniforme.

1.4.2.3. CORROSIÓN GALVÁNICA.

Este tipo de corrosión se puede dar cuando existen dos metales diferentes en el medio electrolítico, uno de ellos se corroerá mientras que el otro es protegido de la corrosión. En particular para el acero de refuerzo, se dará cada vez que una zona se dañe, esta zona actuará como un ánodo frente al resto del material y la demás superficie actuará de cátodo, también se podrá presentar cuando el acero de refuerzo se encuentre en contacto con otros metales más nobles ⁽¹¹⁾ y la Figura 1.9 representa de forma esquemática la corrosión galvánica sobre la superficie de un metal.

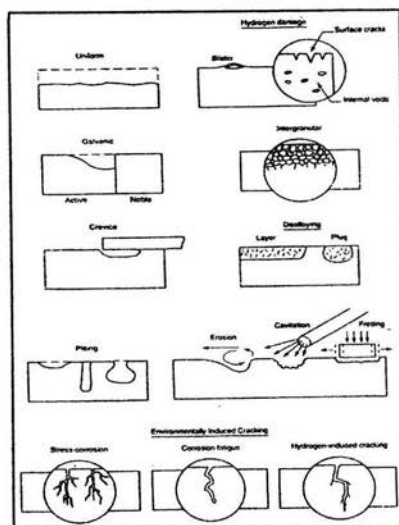


Figura 1.9 Tipos de Corrosión. (25)

1.5. DIAGRAMAS DE POURBAIX (26).

Los diagramas de Pourbaix son una representación gráfica de Potencial respecto al pH, que permiten tener una imagen de las reacciones de óxido-reducción para un elemento dado en función del pH y su objetivo principal, es darle una estructura termodinámica a las reacciones electroquímicas en solución acuosa.

Este diagrama indica las diferentes zonas en que el metal se pueda encontrar con respecto a la corrosión, como se muestra en la Figura 1.10

Zona de Inmunidad. Es el estado del metal en el cual la corrosión es termodinámicamente imposible en un medio.

Zona de Pasivación. Es el estado de un metal en el cual la corrosión en un cierto ambiente está prevenida por modificaciones de su superficie, por ejemplo, la formación de una capa delgada protectora de óxido.

Zona de Corrosión. En este dominio tiene lugar la reacción de un metal con su medio que resulta de la destrucción continua del metal.

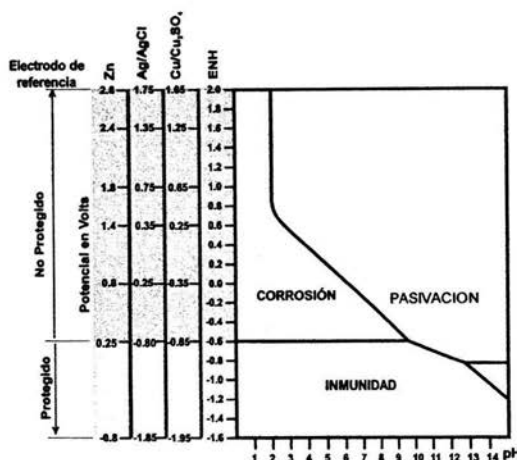


Figura 1.10 Diagrama de Pourbaix. ⁽²⁶⁾

1.6. POTENCIALES DE MEDIA CELDA.

Los potenciales de media celda son una herramienta para predecir la condición de corrosión del acero de refuerzo en concreto.

El potencial que se mide no es el de equilibrio, es el de corrosión o llamado también potencial mixto, se debe al mecanismo de corrosión que se lleva a cabo en dos semireacciones electroquímicas particulares, siendo una reacción de oxidación y otra la reacción de reducción del oxidante.

La medición del potencial de corrosión del acero de refuerzo es determinada mediante la diferencia de potencial y un electrodo de referencia en contacto con el concreto a circuito abierto, como se observa en la Figura 1.11. La adopción de un electrodo de referencia es equivalente al cambio arbitrario de un cero sobre la escala de potencial ⁽²⁷⁾. Un buen contacto entre el electrodo de

referencia y el concreto es necesario, para tratar de minimizar la caída ohmica y evitar errores de medición ⁽²⁸⁾.

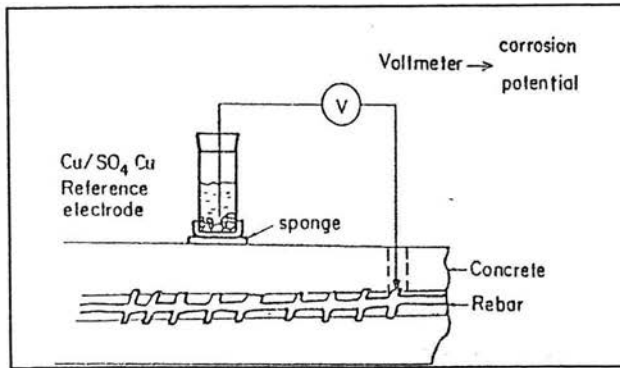


Figura 1.11 Medición de potenciales del acero de refuerzo en concreto. ⁽²⁸⁾

El potencial de corrosión no puede ser tomada como una conclusión de la velocidad de corrosión, sin embargo, Arup ⁽²⁹⁾ y Strafull ⁽³⁰⁾ han utilizado el mapeo de potenciales, el cual consiste en tratar de visualizar el grado de daño que tiene la estructura. Estos mapas se representan mediante líneas isopotenciales que se dibujan sobre la superficie evaluada, es una gran herramienta para pruebas en campo, debido a la manera de tratar de monitorear los valores de potencial de corrosión del acero sobre la superficie del concreto. Es por ello que la Norma ASTM C876-91 ha publicado intervalos de potencial con relación al potencial de corrosión para el acero de refuerzo en concreto, con respecto a un electrodo de referencia y su probabilidad de corrosión, mostrado en la Tabla 1.1 Estos rangos están basados en los numerosos estudios y datos de campo obtenidos del concreto contaminado con cloruros.

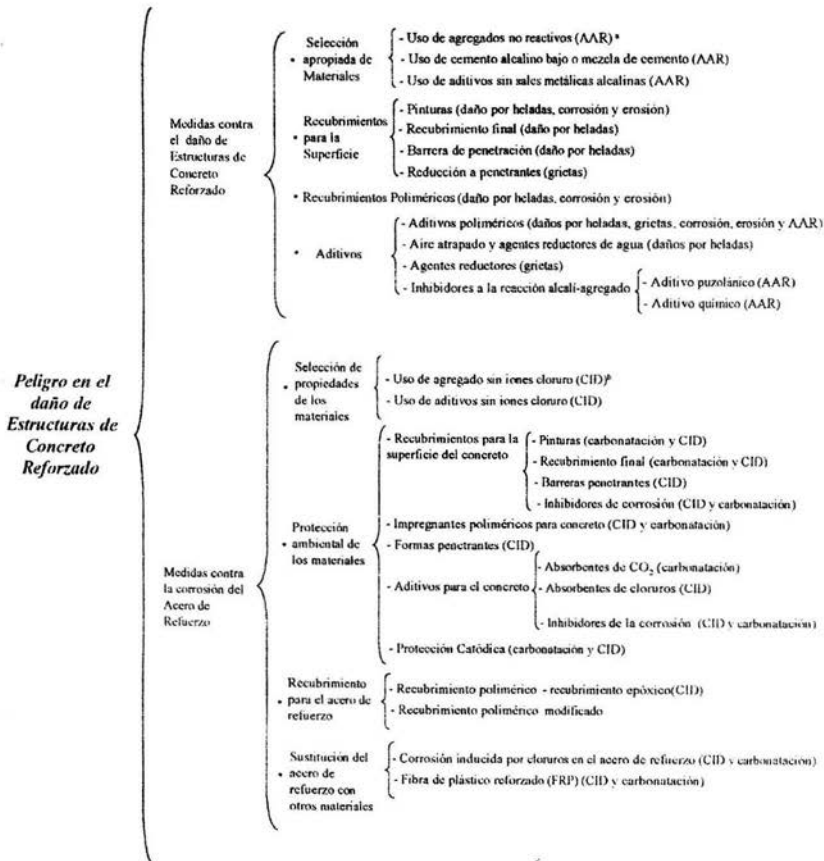
Tabla 1.1 Norma ASTM C876-91.

E_{CORR} vs ECS (mV)	Probabilidad de Corrosión (%)
< -126 mV	10% probabilidad de Corrosión
-126 mV a -276 mV	50% probabilidad de Corrosión
-276 mV	90% probabilidad de Corrosión

Estos intervalos de potencial definidos en la Norma ASTM no son aplicados a aceros de refuerzo galvanizados, debido al rango que presenta el potencial activo-pasivo.

El potencial de cualquier metal en contacto con el concreto es una función del un gran número de variables relacionadas con la composición del poro del líquido, grado de polarización, etc. Es estudiado desde el punto de vista termodinámico, lo cual permite obtener información cualitativa, es decir, que tan factible es que se esté llevando a cabo la corrosión. El método debe de usarse siempre como complemento de otra técnica ⁽²⁷⁾.

La Figura 1.12 muestra el riesgo de las estructuras de concreto mediante algunos materiales que son utilizados para su elaboración y como parte del diseño estructural, antes de que se presente la corrosión del acero de refuerzo.



(*) indica el tipo de deterioro.

a AAR indica Reacción Alcali-Agregado, por sus siglas en Inglés.

b CID indica Daño Inducido por Cloruros, por sus siglas en Inglés.

**Figura 1.12 Peligro en el daño de estructuras de concreto reforzado ⁽³¹⁾.
(Peligro antes del deterioro)**

1.7. PROTECCIÓN CATÓDICA.

La protección catódica ha sido utilizada en la práctica casi desde 1930 por los E.E.U.U. y en la ex Unión Soviética, y en Inglaterra desde 1940. ⁽³²⁾

A partir de 1973 en Carolina, E.E.U.U., se realizó el primer reporte sobre sistemas de protección en puentes de concreto, mediante los cuales se logró controlar la corrosión del acero de refuerzo que provenía de las sales de deshielo. Desde entonces, 300 sistemas de protección se instalaron y el 80% de ellos han sido reinstalados en los últimos 10 años ⁽³³⁾. La importancia de este método ha sido objeto de estudio en el ámbito mundial y ampliamente utilizado como un método preventivo y de reparación en estructuras dañadas.

La protección catódica es un proceso electroquímico para el control de la corrosión, permitiendo que el metal actúe como un cátodo; por ejemplo, cuando se aplica a estructuras de concreto que sufren problemas por corrosión, el sistema de protección es capaz de detener el proceso de corrosión y de alcanzar a disminuir el deterioro de las estructuras logrando garantizar un tiempo de vida más prolongado.

En la actualidad existen normas europeas ⁽³⁴⁾ y norteamericanas ⁽³⁵⁾ que dan instrucciones sobre la aplicación de este sistema para el control de la corrosión en estructuras de concreto siendo el método por ánodos de sacrificio y por corriente impresa.

1.7.1. PROTECCIÓN CATÓDICA POR ÁNODOS DE SACRIFICIO O GALVÁNICOS DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO.

El método consiste en el metal al que se desea proteger se conecta eléctricamente con un metal anódico (Ver Tabla 1.2) y por medio de los poros del concreto que actuarán como un medio electrolítico para el flujo de iones donde se cerrará el circuito, de esta forma se protegerá al metal de interés. La Figura 1.13 muestra el arreglo de protección.

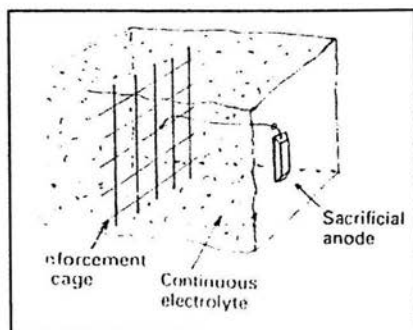


Figura 1.13 Protección catódica con ánodos de sacrificio en el acero de refuerzo en concreto. ⁽³²⁾

El método está basado en la actividad química de los metales y apoyado en la serie electromotriz (Tabla 1.2), esta tabla contiene diferentes reacciones electroquímicas de los metales, a las cuales le corresponde un valor en particular de potencial respecto a una de referencia, en este caso es la reacción de reducción del hidrógeno ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$) cuyo valor de potencial es arbitrario y se le asigna un valor de cero.

Los metales anódicos que pueden proteger comúnmente al acero, referidos a la serie electroquímica son el Zinc, Aluminio, Magnesio y sus aleaciones.

El Zinc (Zn) como ánodo de sacrificio tiene un valor de potencial de disolución relativamente elevado concediéndole un alto rendimiento de corriente. Se utiliza en agua de mar, buques, plataformas de petróleo, depósitos de agua, condensadores, etc. ⁽²⁷⁾

Tabla 1.2 Serie Electromotriz.

SISTEMA	REACCIÓN DE EQUILIBRIO	E° (VOLTS VS E.N.H.)
Li ⁺ / Li	Li ⁺ + 1e ⁻ ↔ Li	-3.045
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mg	-2.37
Al ³⁺ / Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Al	-1.660
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Mn	-1.18
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cr	-0.913
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Zn	-0.762
Cr ³⁺ / Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Cr	-0.74
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Fe	-0.440
In ³⁺ / In	In ³⁺ + 3e ⁻ ↔ In	-0.342
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Ni	-0.250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Sn	-0.136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pb	-0.126
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Fe	-0.036
H ⁺ / H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ ↔ H ₂	0.000
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Cu	+0.337
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ 2Hg	+0.789
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ↔ Ag	+0.800
Hg ²⁺ / Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Hg	+0.857
Pd ²⁺ / Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pd	+0.987
Pt ²⁺ / Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ ↔ Pt	+1.19
Au ³⁺ / Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ ↔ Au	+1.50

1.7.2. PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO.

Consiste en unir eléctricamente a la estructura que se desea proteger al polo negativo de una fuente de alimentación de corriente continua y el polo positivo se conecta con un electrodo auxiliar que cierra el circuito, como se puede apreciar en la Figura 1.14.

En un diagrama de Pourbaix (Ver Figura 1.10), en la zona de inmunidad es necesario conservar un valor de potencial X en el sistema metal-concreto.

Dicho valor se modifica cuando se presenta la corrosión en el sistema y puede corregirse o mantenerse en valores adecuados, mediante la aplicación de una corriente.

El sistema de protección tiene la característica de utilizar ánodos como los electrodos auxiliares y electrodos consumibles, los electrodos consumibles están constituidos por chatarra de hierro, aleación de ferrosilicio, grafito, titanio platinado, etc.⁽²⁷⁾

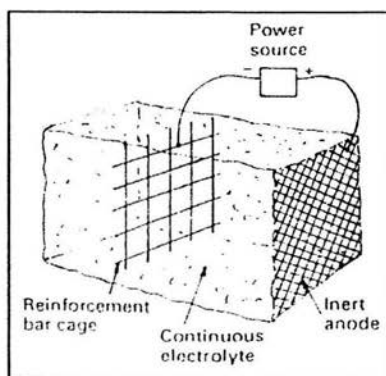


Figura 1.14 Protección catódica por corriente impresa para el acero de refuerzo en concreto ⁽³²⁾.

1.8. LA UTILIDAD DE LOS ÁNODOS. ⁽²⁵⁾⁽³⁶⁾

Algunos ánodos de sacrificio pueden ser utilizados en la parte exterior de una estructura para polarizarla, como ocurre con los ánodos de zinc y las aleaciones de aluminio, aparte tienen la ventaja de ser ligeros para su instalación en medio marino; en el caso del magnesio evitan el uso en este tipo de ambiente porque tiende a corroerse en agua de mar. Además, los ánodos son utilizados para proteger tanques, intercambiadores de calor, estructuras "offshore" (costa afuera) y estructuras similares.

Los ánodos de corriente impresa se escogen en función de las necesidades del medio en que serán utilizadas.

Un buen ánodo de sacrificio o de corriente impresa debe poseer las siguientes características:

- Bajo consumo (ánodos de sacrificio).
- Densidad de corriente elevada (corriente impresa).
- Pequeñas dimensiones.
- Baja resistividad.
- Resistencia mecánica.
- Facilidad de instalación.

1.9. CRITERIOS PARA LA PROTECCIÓN CATÓDICA. ⁽²⁷⁾⁽³⁷⁾

La Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (NACE) sugiere los siguientes criterios para determinar si una estructura de acero se encuentra protegida catódicamente.

- Un voltaje de -0.85 V respecto al electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO_4) saturado.
- Un desplazamiento de potencial de al menos 300 mV en sentido negativo (catódico), provocada por la aplicación de la corriente de protección, con el circuito cerrado (la corriente en On).
- Un desplazamiento de potencial de al menos 100 mV en sentido negativo (catódico), determinado por la interrupción de la corriente y midiendo la caída óhmica, con el circuito abierto (corriente en Off).

- Un voltaje al menos más negativo (catódico) que el establecido en donde comienza el comportamiento de Tafel, como se observa en la siguiente Figura 1.15.

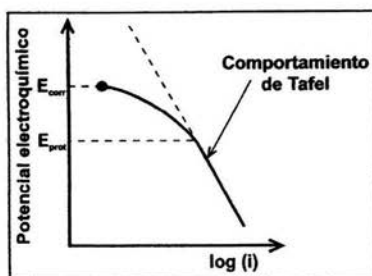


Figura 1.15 Potencial vs logaritmo de la Corriente.

1.10. COSTOS DE PROTECCIÓN CATÓDICA.

En México no se cuentan con datos estadísticos precisos sobre sistemas de protección catódica, es por ello que se ha citado a otro país.

Los datos de costos de protección catódica que se presentan a continuación son costos promedio en dólares, obtenidos del Departamento de Transportación de Florida en Estados Unidos de Norteamérica, en el Laboratorio de Investigación de Corrosión a través el Dr. Iván R. Lasa, quien es el especialista en Sistemas de Ingeniería de Protección Catódica. ⁽³⁸⁾

La Tabla 1.3 en la primera columna relaciona al tipo de ánodo, la segunda columna se refiere al número de puentes que se les ha protegido, la tercera columna a los años de servicio del puente relacionados con el tiempo de evaluación del sistema y la cuarta columna a los costos por pie cuadrado.

Tabla 1.3 Costos de protección catódica.

Tipo de Sistema (Ánodo)	No. de Puentes	Años de servicio	\$/ ft ²
Goma conductora	3	12	\$ 76.00*
Malla de Ti en mortero u hormigón	4	12	\$ 28.00*
Malla de Ti encapsulada para pilotes	10	10	\$77.00
Malla de Zn encapsulada para pilotes	26	6	\$65.00
Recubierta de Zn (Rociado Térmico)	12	5-8	\$24.00
Placas de Zn perforadas	3	9	\$ 35.00*

*No incluye costos de reparación de hormigón o servicio eléctrico.

1.11. REPARACIÓN.

La protección catódica es utilizada como un sistema de prevención y control para estructuras de concreto reforzado y se emplea de manera conjunta o separada con sistemas de reparación en medios marinos.

Una decisión importante para reparar o reemplazar una parte de una estructura dañada involucra un análisis riguroso de la vida útil.

La vida útil de una estructura dañada es a menudo determinada desde su inversión inicial hasta los costos por administración, tales como, energía, reparación, inspección, limpieza, etc. y por factores técnicos que pueden incluir la valoración de las condiciones ambientales, la naturaleza de la carga, condiciones de servicio, seguridad, cambios estructurales, caracterización de los materiales de construcción y un modelado de los procesos provocados por el deterioro. Además, se requiere de una valoración en la durabilidad del concreto y de los materiales utilizados, mediante pruebas controladas por laboratorio con respecto a las condiciones de servicio.⁽³⁹⁾

Un principio fundamental para la reparación de cualquier estructura marina de concreto es tener una adecuada relación agua/cemento, buena compactación e impermeabilidad, por ejemplo, en la mezcla de concreto se puede reemplazar una parte del cemento por puzolanas y fibras sintéticas, para controlar el aumento de la temperatura durante el proceso de hidratación que evitará el riesgo de un posible agrietamiento y de esta manera, promover una durabilidad al concreto.

Otro factor es la selección de materiales respecto al método de reparación, en la cual la fuerza de adhesión del nuevo material esta involucrada con respecto al concreto viejo, por ejemplo, los materiales basados en resinas son preferidos para aplicarlas en las secciones pequeñas de reparación y los materiales basados en el cemento o materiales cementantes son aplicados para las secciones grandes.; además tienen la propiedad de proporcionar al concreto una buena resistencia al ataque químico, alta resistencia a la abrasión y es aprueba de humedad. ⁽⁴⁰⁾

Los polímeros se han utilizado por casi 20 años en diversas formas y han desarrollado un papel importante dentro de la protección y reparación de pilotes en medios marinos. La Tabla 1.4 proporciona las propiedades físicas que obtienen los polímeros con respecto al concreto. ⁽⁴¹⁾

Un material de reparación son las fibras de plástico reforzado (Fiber Reinforced Plastic, FRP) que proporcionan una alta resistencia a la tensión, baja densidad, alta energía de absorción y resistencia al impacto sobre el concreto. Otro material es el SIFCON (Slurry Infiltrated Fibrous Concrete) por sus siglas en inglés, que ha sido utilizado para la construcción de estructuras sujetas a impacto, ráfagas de viento y cargas dinámicas, y por lo cual se emplea en sistemas de reparación. El estireno-butadieno latex para concreto modificado, es también

utilizado como un material para reparación y es utilizado comúnmente porque ayuda a proporcionar un pH de 11. ⁽⁴¹⁾

Tabla 1.4 Propiedades Físicas: Materiales usados para la Reparación de Concreto.

	Resina Epóxica, Mortero y concreto	Resina Poliéster, Mortero y Concreto	Cementantes, Morteros y Concretos	Polímetro Modificado
Fuerza a la compresión (N/mm ²)	55-10	55-110	20-70	10-80
Modulo de Compresión (KN/mm ²)	0.5-20	2-10	20-30	1-30
Resistencia a la Flexión (N/ mm ²)	25-50	25-30	2-5	6-15
Resistencia a la Tensión (N/ mm ²)	9-20	8-17	1.5-3.5	2-8
Elongación (%)	0-15	0-2	0	0-5
Coefficiente lineal de expansión térmica (°C)	25-30 x 10 ⁻⁶	25-30 x 10 ⁻⁶	7-12 x 10 ⁻⁶	8-20 x 10 ⁻⁶
Absorción de Agua, 7 días a 25 °C (%)	0-1	0.2-0.5	5-15	0.1-0.5
Temperatura Máxima de Servicio debajo de la carga (°C)	40-80	50-80	En exceso de 300° depende de la mezcla de diseño	100-300
Velocidad de desarrollo a la fuerza a 20°C	6-48 hrs.	2-6 hrs.	1-4 semanas	1-7 días

A continuación se presentan algunos métodos de reparación considerando previamente la preparación de la superficie dañada y con la posibilidad de sustituir el acero de refuerzo

1.11.1. MÉTODO DE REPARACIÓN POR SIFCON ⁽⁴²⁾.

En la Figura 1.16, indica de manera esquemática la zona reparada mediante una mezcla de SIFCON con cemento y arena en una proporción de

1:1.25 por peso, cenizas volantes, un volumen de fibra de poliolefinas y una relación a/c de 0.375.

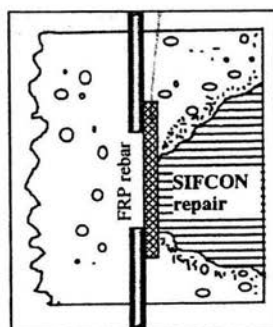


Figura 1.16 Reparación con SIFCON.

1.11.2. MÉTODO DE REPARACIÓN CON ESTIRENO-BUTADIENO LATEX Y FIBRA DE VIDRIO ⁽⁴²⁾.

La Figura 1.17 muestra el arreglo de una zona reparada mediante un mortero formado con estireno-butadieno latex, como principal material de reparación, arriba de ésta superficie se coloca una capa de fibra de vidrio en forma de láminas y sobre ésta última capa, se recubre con un material vinil-éster para promover una prevención respecto a los daños causadas por sales.

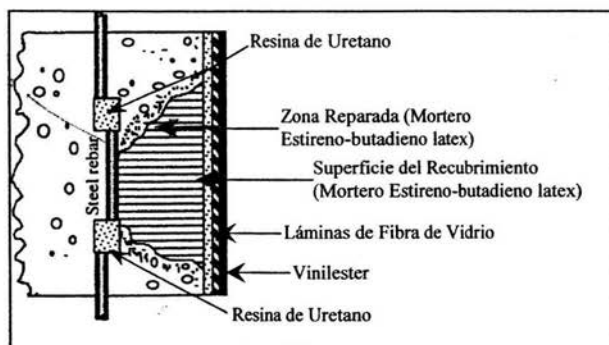


Figura 1.17 Reparación con estireno-butadieno latex.

1.11.3. MÉTODO DE REPARACIÓN CONVENCIONAL CON CONCRETO NORMAL Y FIBRAS DE PLÁSTICO REFORZADO (FRP) ⁽⁴²⁾.

La Figura 1.18 presenta una zona reparada que consiste en una mezcla de concreto con una relación a/c de 0.4, las partes de los tendones del acero de refuerzo dañados por corrosión, se sustituyen con barras de fibra de plástico reforzado.

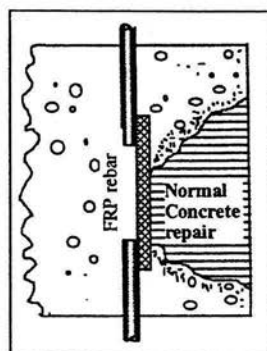


Figura 1.18 Reparación con concreto normal y fibras de plástico reforzado.

Las siguientes figuras presentan la forma de reparar una columna dañada a consecuencia de los efectos del ambiente marino, desde el momento en que se encuentra la zona de concreto deteriorada por la corrosión del acero de refuerzo hasta colocación del nuevo mortero.

La Figura 1.19 muestra la zona donde se encuentra el acero de refuerzo corroído y parte del poco concreto que ha sido dañado por éste proceso.

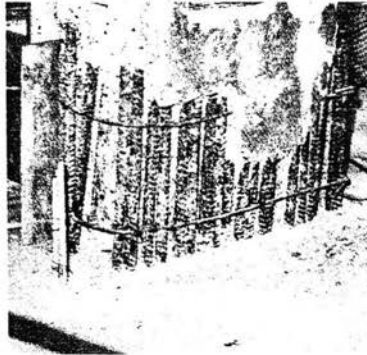


Figura 1.19 Acero de Refuerzo embebida en el Concreto dañada por Corrosión.

La Figura 1.20 presenta la preparación de superficie rugosa de la estructura de concreto y del acero de refuerzo expuesto, después se verifica que la superficie se encuentra seca y se añade primero un agente de unión (un epóxico) entre el concreto viejo y el cemento fresco, como se muestra en la Figura 1.21; este paso es importante para cubrir al acero expuesto y se asegura que no se desarrollen nuevas celdas de corrosión.



Figura 1.20 Preparación de Superficie.



Figura 1.21 Aplicación del Epóxico.

En la Figura 1.22 se puede observar la forma de haber realizado la lechada en un borde de las esquinas de la columna y que se distingue, mediante una diferencia de color. La más clara es representada por el concreto viejo y el de color más oscuro es el cemento nuevo. La Figura 1.23 muestra la aplicación de un recubrimiento para promover una igualdad de superficie.



Figura 1.22 Colocación del Mortero.



Figura 1.23 Aplicación de Recubrimiento

Las Figuras 1.24 y 1.25 indican la forma de realizarse la vibración de la lechada o mortero nuevo, sobre la estructura a reparar.



Figura 1.24 Vibración del Mortero.



Figura 1.25 Vibración del Mortero.

Las Figuras 1.26 y 1.27, exponen la forma como queda finalmente terminada la superficie de concreto reforzado que se encontraba dañada.



Figura 1.26 Reparación Terminada

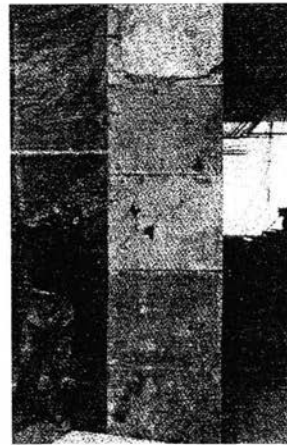


Figura 1.27 Columna Totalmente Reparada.

1.12. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

1.12.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. ⁽⁴³⁻⁴⁶⁾ (ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, EIS)

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (E.I.E.) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión.

Experimentalmente consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias; no obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema, así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial y tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada.

A esta relación de valores de impedancia y frecuencia se le denomina “espectro de impedancias”.

Estos espectros de impedancias se analizan por medio de circuitos eléctricos que se combinan con diferentes elementos, tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., este tipo de combinaciones se les conoce como “Circuitos Eléctricos Equivalentes”.

La Impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), en circuitos de corriente alterna (CA), en circuitos de corriente directa (CD), la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm.

$$E = I * R \quad (\text{ec. 1.12})$$

Donde, E= Potencial (Volts), I= Corriente (Amperes), R= Resistencia (Ohms).

Cuando se trata de una señal alterna la expresión cambia a:

$$E = I * Z \quad (\text{ec. 1.13})$$

Donde, Z= Es la Impedancia de un sistema electroquímico con unidades de Ohms.

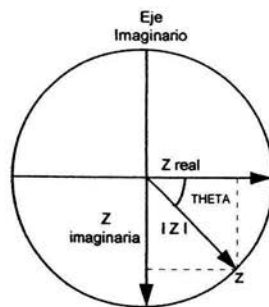


Figura 1.28 Vector Impedancia⁽⁴⁷⁾.

La impedancia en un circuito de corriente alterna (CA), depende de la frecuencia de la señal que es aplicada y definida como el número de periodos por segundo y la unidad de la frecuencia es Hertz (Hz)⁽⁴⁸⁾. El desarrollo matemático

para la técnica de E.I.E. permite describir a la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario.

La impedancia de un sistema electroquímico está definida por la magnitud $|Z|$ y ángulo de fase θ . El vector de impedancia se expresa como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (\text{ec. 1.14})$$

donde $j = \sqrt{-1}$, es la unidad imaginaria, $\omega = 2\pi f$; f es la frecuencia, $Z' = |Z| \cos\theta$ (componente real) y $Z'' = |Z| \sin\theta$ (componente imaginaria).

La impedancia a una frecuencia dada se puede simbolizar por medio de un punto ubicado al final del vector (Ver Figura 1.28), por lo tanto, las mediciones a varias frecuencias pueden ser representadas por un conjunto de puntos en el plano complejo. Esta representación se conoce como el Diagrama de Nyquist.

El diagrama de Nyquist es una representación gráfica de Z'' vs Z' , la cual da información acerca de la resistencia del electrolito (R_e) o resistencia a la solución (R_s), la Resistencia a la transferencia de carga o también conocida como la resistencia a la polarización (R_p) y la capacitancia de la interfase metal-electrolito (C_{dc}), siendo los dos últimos parámetros de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión. Sobre este diagrama se pueden dar procesos sencillos de transferencia de carga, dando un semicírculo sobre el eje de resistencia (eje real) mientras que para procesos más complicados presentan dos o más semicírculos; en el límite de frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje Z' corresponde al valor de la resistencia del electrolito, el límite de frecuencias bajas se presenta con la suma de la resistencia del electrolito y la resistencia a la

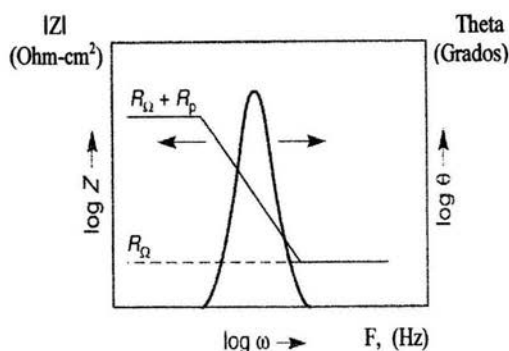


Figura 1.30 Diagrama de Bode.

12.2. RUIDO ELECTROQUÍMICO. (ELECTROCHEMICAL NOISE, EN)

El Ruido Electroquímico consiste en las fluctuaciones espontáneas de potencial y corriente a circuito abierto, es asociado a los distintos procesos de corrosión a bajas frecuencias (menores a 10 Hz), de baja amplitud, señales débilmente estacionarias y fenómenos oscilatorios. El ruido electroquímico en potencial es medido y definido como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo (trabajo) respecto a un electrodo de referencia o respecto a un electrodo nominalmente "idéntico", esta señal puede indicar un cambio en el estado termodinámico de los procesos de corrosión, el ruido electroquímico en corriente es medido y definido como las oscilaciones estocásticas de una corriente electroquímica entre dos electrodos "idénticos", siendo un indicador del proceso cinético ⁽⁴⁹⁾.

Estas mediciones se pueden realizar tal como se presenta en la siguiente Figura 1.31.

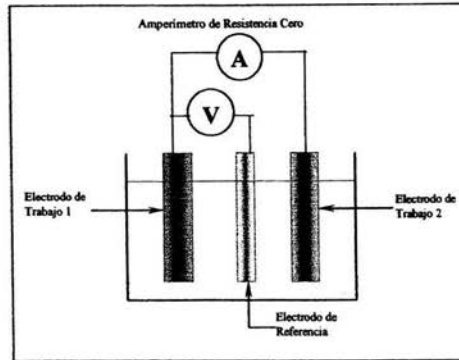


Figura 1.31 Montaje experimental para la medición de ruido electroquímico ⁽⁴⁹⁾.

Los diagramas de series de tiempo y de espectro de frecuencias se puede analizar el ruido electroquímico mediante los parámetros estadísticos, los cuales proporcionan información física de los fenómenos de corrosión y que a continuación se presentan.

1.12.1. VALOR MEDIO O LA MEDIA:

Esta se obtiene a través de la siguiente ecuación:

$$X = \frac{\sum_{n=1}^N X_n}{N} \quad (\text{ec. 1.15})$$

Donde X representa la señal de voltaje (V) o de corriente (I), n=1,...N, su valor típico es de 2048 y mediante la ecuación 1.15 se puede estudiar como evoluciona el valor medio del potencial o de la corriente con el tiempo.

La media del potencial se mide a través de un electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia, si el valor medido disminuye con el número

de electrones liberados en reacciones anódicas será, porque el número de ellos son consumidos por las reacciones catódicas y viceversa; lo cual indica un desarrollo de una posible capa de productos de corrosión que es observado a través de la media del potencial respecto al tiempo.

La media de la corriente se realiza entre dos electrodos nominalmente idénticos, por lo tanto, la media de la corriente debería ser nula, no obstante, esta igualdad es sólo teórica, ya que en la realidad existen pequeñas diferencias de corriente en el comportamiento de los electrodos de trabajo, esto hace que $I \neq 0$, pero si se trabaja con electrodos que no son idénticos entonces la media no es cero, debido a las diferentes formas de corrosión entre los dos electrodos.

Los diagramas I vs t se caracterizan por presentar valores positivos y negativos en función del electrodo que presente un comportamiento anódico a cada instante y cuanto mayor sea la diferencia de la actividad entre los dos electrodos de trabajo mayor será el valor de la intensidad registrada. ⁽⁵²⁻⁵³⁾

1.12.2. LA VARIANZA:

$$S = \frac{\sum_{n=1}^N (X_i - X_n)^2}{N} \quad (\text{ec. 1.16})$$

La varianza es una medida de la potencia en corriente alterna en señal, ésta depende del rango de frecuencias incluidas en la señal, por lo tanto la varianza no es definida como la señal de ruido electroquímico; se calcula por la ecuación 1.16 y las unidades son V^2 o I^2 referidas como una fuerza del ruido. ⁽⁵²⁾

1.12.3. SESGO (SKEW) O TERCER MOMENTO:

$$S_{\text{Skew}} = \frac{\left[\frac{\sum_{n=1}^N (X_i - X_n)^2}{N} \right]^3}{\left[\frac{\sum_{n=1}^N (X_i - X_n)^2}{N} \right]^{2/3}} \quad (\text{ec. 1.17})$$

El sesgo es estimado por la ecuación 1.17 y se puede utilizar para medir la asimetría de la señal. El sesgo de la corriente es utilizado para detectar asimetrías en el comportamiento de los dos electrodos de trabajo, sin embargo, se toma en cuenta que la desviación estándar del sesgo es calculado para un registro de distribución normal y formado por N puntos, es $\sqrt{6/N}$.⁽⁵³⁾

1.12.4. CURTOSIS (KART) O CUARTO MOMENTO:

$$S_{\text{Kurtosis}} = \frac{\left[\frac{\sum_{n=1}^N (X_i - X_n)^2}{N} \right]^4}{\left[\frac{\sum_{n=1}^N (X_i - X_n)^2}{N} \right]^2} \quad (\text{ec. 18})$$

La curtosis es evaluada por la ecuación 1.18 y permite detectar cambios en la distribución de los valores. Estos valores sólo pueden ser positivos y aumentan al realizar la dispersión de los datos, es decir, si la curtosis tiene un valor de 3 se obtendrá una distribución normal y si los valores son menores de 3 indicarían la posible presencia de un proceso de corrosión localizada, ya que las distribuciones normales se asocian a procesos de corrosión uniforme.⁽⁵²⁾

1.12.5. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR:

$$S_i = \left[\frac{\sum_{n=1}^N (X_i - X_n)^2}{N} \right]^{1/2} \quad (\text{ec. 1.19})$$

La desviación estándar se calcula mediante la ecuación 1.19 e indica un parámetro estadístico, que permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos con respecto al valor medio. Su aplicación a los registros de voltaje y corriente puede ser de gran utilidad para cuantificar la amplitud de las fluctuaciones, no obstante, al utilizar este parámetro se tiene presente que su valor depende del ancho de banda y del número de puntos registrados.

Se ha encontrado que la desviación estándar del ruido de la corriente aumenta con la velocidad de corrosión uniforme, aunque no llega a proponerse una relación exacta. ⁽⁵²⁾ Los resultados obtenidos por Kearns y et.al. ⁽⁵⁴⁾, han observado que los valores de la desviación estándar en los procesos de corrosión localizada son mayores a los generados por procesos de corrosión uniforme.

1.12.6. RAÍZ CUADRADA DE LA MEDIA (ROOT MEAN SQUARE, rms):

$$X_{\text{rms}} = \frac{\sum_{n=1}^N (X_n)^2}{N} \quad (\text{ec. 1.20})$$

El valor de la raíz cuadrada de la media se calcula a partir de la ecuación 1.20 y es el valor promedio elevado al cuadrado del potencial o de la corriente (sin sustraer la media). En términos prácticos, ésta es una medida del promedio de la fuerza de la señal, incluyendo el efecto de alguna media del potencial y de la corriente de directa. ⁽⁵⁵⁾

1.12.7. ÍNDICE DE PICADURA (PIT INDEX, PI):

$$PI = \frac{\sigma I}{I} \quad (\text{ec. 1.21})$$

Los resultados presentados por Eden y et. al.⁽⁵⁶⁾, han demostrado que la corriente media de sistemas que sufren corrosión uniforme se estabilizan a un valor diferente de cero y relativamente alto. Lo comparan con la magnitud de las fluctuaciones y con la estabilidad observada en la corriente media, tratando de atribuirlo a una ligera separación entre las áreas anódicas y catódicas. Por otra parte, los procesos de corrosión por picadura suelen ocurrir inicialmente en los electrodos pasivos, en que los valores medios de corriente son relativamente bajos, así cuando se inicia un ataque localizado se producen tránsitos de corriente relativamente grandes, dando lugar a un aumento en la desviación estándar.

Para comparar el valor de la corriente media con relación a la magnitud de las fluctuaciones, se puede utilizar el coeficiente de variación de la señal de corriente, que es un parámetro denominado índice de picado.⁽⁵³⁾

Eden⁽⁵⁶⁾, mejora la ecuación 1.21 definiendo otro índice llamado índice de localización (L.I., localisation index), siendo la siguiente:

$$L.I. = \frac{S_{\text{desvstan}}}{X_{\text{rms}}} \quad (\text{ec. 1.22})$$

La diferencia de la ecuación 1.21 y la ecuación 1.22, se utiliza la media cuadrática de la corriente en lugar de la media aritmética, es decir, que se considera toda la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo independientemente de su dirección; el índice de localización tiene la ventaja de estar acotado entre los valores de 0 y 1, a diferencia del parámetro PI definido

anteriormente. Se propone utilizar el valor del parámetro LI para clasificar el proceso que está teniendo lugar, de acuerdo con los valores de la Tabla 1.5 siguiente:

Tabla 1.5. Correlación entre el Índice de Picado (IP) y el tipo de Corrosión esperada. ⁽⁵⁵⁾

Intervalo de IP	Tipo de Corrosión esperada
0.001 < PI < 0.01	Corrosión uniforme
0.01 < PI < 0.1	Corrosión mixta
0.1 < PI < 1.0	Corrosión localizada

1.12.8. RESISTENCIA DE RUIDO (NOISE RESISTANCE):

La medición del ruido en potencial y corriente permite determinar la resistencia de ruido (R_n) a través de la ley de Ohm:

$$R_n = \frac{\sigma V}{\sigma I} \quad (\text{ec. 1.23})$$

La resistencia de ruido se define como la relación entre las desviaciones estándar de ruido de potencial y de corriente entre dos electrodos ^(56 y 57), representada por la ecuación 1.23; la idea de relacionar dichas magnitudes surgió de la observación que existe en la buena correlación entre los registros de ruido de potencial y corriente, por lo tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa. ⁽⁵³⁾

Autores como Eden ⁽⁶⁰⁾, Lumsden ⁽⁶¹⁾, Mansfeld ⁽⁵⁹⁾, Cheng ⁽⁶²⁾ y Cottis ⁽⁵²⁾ han trabajado de manera matemática en los análisis de ruido, basándose en los

principios de la teoría de la corrosión electroquímica y demostrando que la R_n es equivalente a la R_p ⁽⁵⁰⁾, por lo que de acuerdo con Stern-Geary se tiene:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_n} \quad (\text{ec. 1.24})$$

Esta relación entre R_n y R_p ha sido observada empíricamente para evaluar la velocidad de corrosión. ⁽⁵¹⁾

1.12.9. ANÁLISIS EN EL DOMINIO DE LAS FRECUENCIAS:

Este procedimiento se basa en el estudio de una magnitud denominada "Densidad de Potencia Espectral" (Power Spectral Density, PSD), es una señal de ruido electroquímico obtenida al aplicar un algoritmo a los registros experimentales de las series de tiempo de potencial y corriente; la PSD se calcula a partir de las señales experimentales y es habitualmente estimada mediante un algoritmo basado en la Transformada Rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT) o en el Método de Máxima Entropía (Maximum Entropy Method, MEM), a partir de la PSD se suele obtener información diversa relacionada con el proceso de corrosión que generó la señal de ruido electroquímico estudiada ⁽⁵³⁾.

1.12.10. TRANSFORMADA RÁPIDA DE FOURIER ⁽⁵²⁾. (FAST FOURIER TRANSFORM, FFT)

La ecuación básica para la transformada de Fourier es:

$$H(f) = \int_{-\alpha}^{\alpha} h(f) (\sin \omega t + j \cos \omega t) dt \quad (\text{ec. 1.25})$$

donde $j = (-1)^{1/2}$, si t está dado en segundos, entonces f está dado en ciclos por segundo (Hertz), pero la ecuación puede trabajar con otras unidades. La

transformada de Fourier es una operación lineal, es decir, es la suma de las dos funciones e igual a la suma de las transformadas.

1.12.10. MÉTODO DE MÁXIMA ENTROPÍA. ⁽⁵²⁾ (MAXIMUM ENTROPY METHOD, MEM)

El método de Máxima Entropía ha sido diseñado para obtener la potencia del espectro. El método ha adquirido popularidad, debido a que da mejores estimaciones que el método de la transformada de Fourier y además porque suaviza los espectros. Para obtener la densidad de potencia espectral se basa en la siguiente ecuación:

$$H(f) = \frac{P_m}{2fn \left| 1 + \sum_{m=1}^M a_m \exp(-j\pi f \Delta t) \right|^2} \quad (\text{ec.1.26})$$

donde f_n = frecuencia de Nyquist = $1/2\Delta t$, P_m = potencia de la predicción de error filtrado de orden M , Δt = periodo de tiempo, f = frecuencia y m = número máximo de retrasos $j = (-1)^{1/2}$. La Figura 1.32 presenta algunos ejemplos de la función de autocorrección para una selección de los espectros de ruido en potencia.

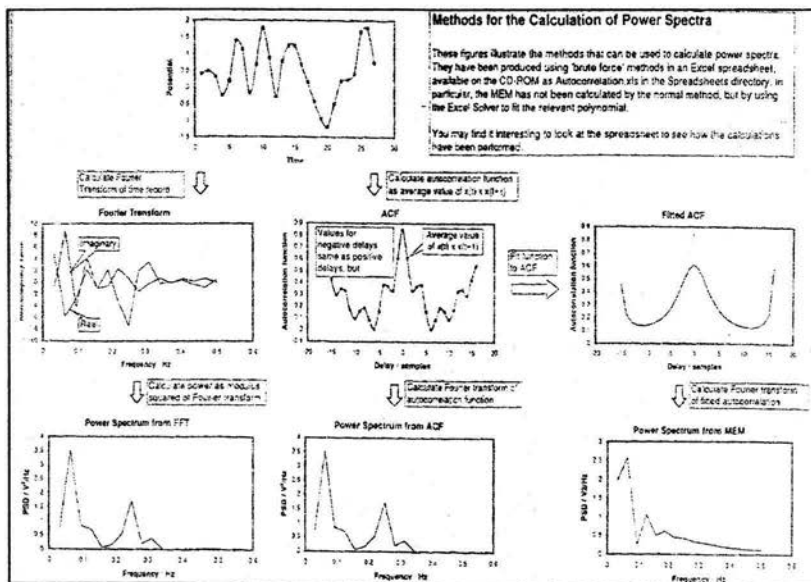


Figura 1.32 Función de Autocorrección. (52)

Capítulo 2

Técnica Experimental

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL.

2.1. MATERIALES.

Para la preparación de las probetas de concreto se utilizaron los siguientes materiales:

- 42 varillas de acero de refuerzo (acero al carbón) de 5/8 de pulgada de diámetro y 40 cm de longitud.
- Solución de NaCl al 3% en peso.
- Grava (agregado grueso).
- Arena (agregado fino).
- Molde para las probetas “sono tubo”
- Cemento puzolánico Tipo PP 30-R.

Equipo utilizado para la Experimentación:

- ✖ Electrodo Saturado Calomelanos (ESC).
- ✖ Multímetro.
- Ⓜ Equipo AUTO DC y AC de Gill Instruments conectado a una computadora con su respectivo software.

2.2. PROCEDIMIENTO.

En el Laboratorio de Mezclas de la Secretaria de Comunicaciones y Transporte se utilizaron 6 moldes cilíndricos de 1 metro de altura y 20 centímetros de diámetro, cada uno de los moldes se colocaron 7 varillas de 5/8 de pulgada y 40 centímetros de longitud de manera transversal, dejando una tercera parte libre de cada lado de la varilla (Ver Figuras 2.1 y 2.2) y distribuidas a una distancia entre ellas de 15 centímetros de longitud; para tratar de reproducir las condiciones

reales de construir pilotes de concreto armado, se tomaron varillas que se encontraban almacenadas en el medio ambiente, no correspondientes a la misma colada.

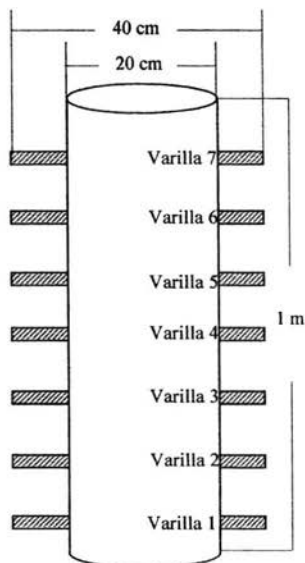


Figura 2.1 Dimensiones de las Probetas cilíndricas de concreto.

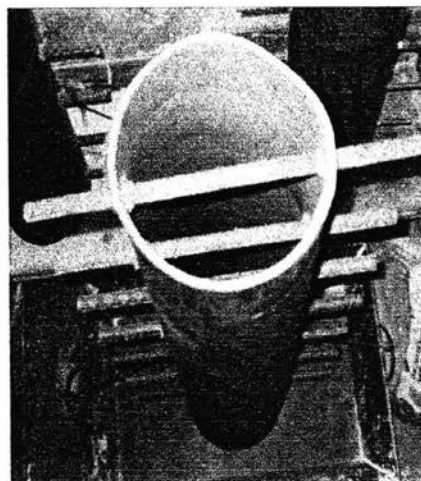


Figura 2.2 Diseño de las probetas de concreto antes de la colada.

Se consideraron los criterios del método ACI 211.1 para fabricar las probetas de concreto bajo una relación (a/c) de 0.55, utilizando cemento puzolánico Tipo PP 30-R, grava, arena, y preparando dos tipos de mezcla, a tres de ellas se les agregó agua potable y a las otras restantes una solución de cloruro (NaCl) al 3% en peso, simulando agua de mar. No se realizó el curado de 28 días para tratar de acelerar el proceso de corrosión en las varillas de acero y al momento de desmoldar las probetas, se recubrió con una pintura epóxica la parte

sobresaliente de las varillas, para analizar sólo la parte que se encuentra en contacto con el concreto.

La Figura 2.3 muestra el diseño y montaje final, de las tres probetas libres de cloruros sumergidas parcialmente en una tina con agua potable y las restantes sumergidas parcialmente en otra tina que contiene la solución de cloruro de sodio. Se designó como varilla 1 a la que se encuentra inmersa en el medio acuoso, varilla 2 parcialmente húmeda, y como varilla 3 hasta la varilla 7 por estar expuestas al medio ambiente.

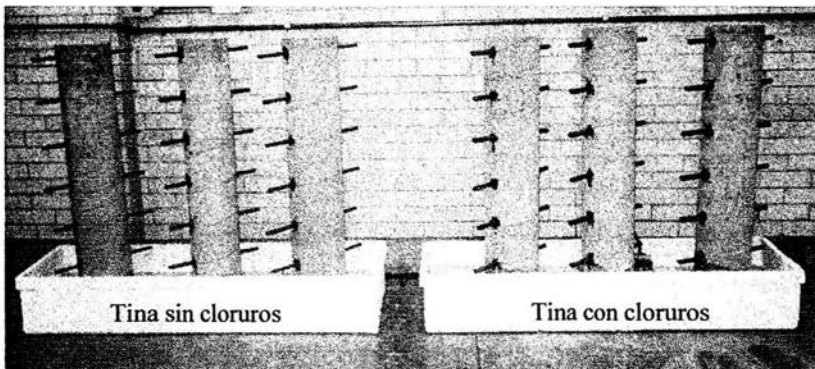


Figura 2.3 Diseño y montaje final de las probetas de concreto.

Para realizar las mediciones experimentales de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, se tomó una varilla individual como un electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia. En la técnica de ruido electroquímico se consideró un electrodo de trabajo a una varilla, un segundo electrodo de trabajo al electrodo de platino y un electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia.

Se consideraron tres arreglos electródicos, el primero consistió en colocar juntos los electrodos de Pt y ECS en el electrolito, como se puede observar en la Figura 2.4. El segundo arreglo consistió, en los mismos electrodos pero colocándolos sobre el concreto de manera perpendicular a la varilla logrando apreciar el arreglo en la Figura 2.5. En el tercer arreglo se conectó la varilla 1 con la 2, 3, 4, 5, 6, y 7, y el ECS se colocó en el electrolito pudiendo apreciar el arreglo en la Figura 2.6.

Para realización de las pruebas con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó un equipo AUTO AC de Gill Instruments, estableciendo los parámetros de trabajo en el equipo a una frecuencia de 0.1 a 10,000 Hz y una amplitud de 10 mV para generar los diagramas de Nyquist y Bode. En la técnica de ruido electroquímico se empleó un equipo AUTO DC de Gill Instruments y los parámetros a establecidos fueron una velocidad de muestreo de 0.5 s por punto y una lectura total de 2048 puntos para obtener las series de tiempo.

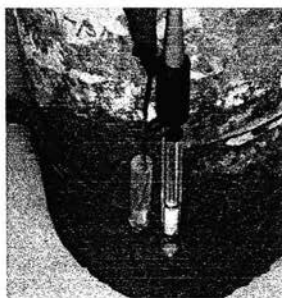


Figura 2.4 Arreglo 1.

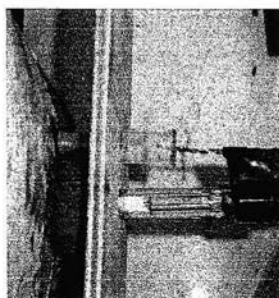


Figura 2.5 Arreglo 2.



Figura 2.6 Arreglo 3.

Nota: Las mediciones de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron realizadas 12 meses antes a la técnica de ruido electroquímico.

Capítulo 3

Resultados Experimentales

3.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

3.1. RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DEL POTENCIAL DURANTE LA EXPERIMENTACIÓN.

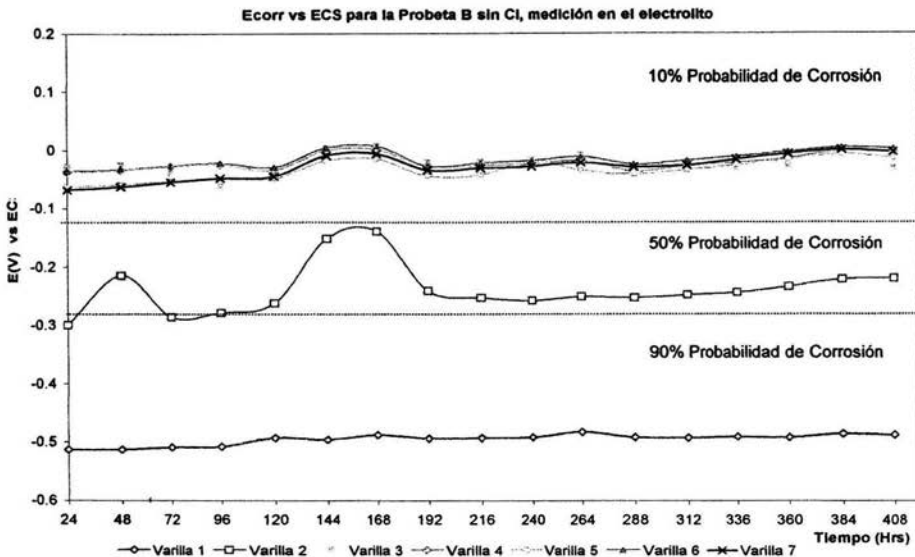


Figura 3.1 Arreglo 1. Comportamiento del Acero de Refuerzo en Concreto para la Probeta B sin cloruros.

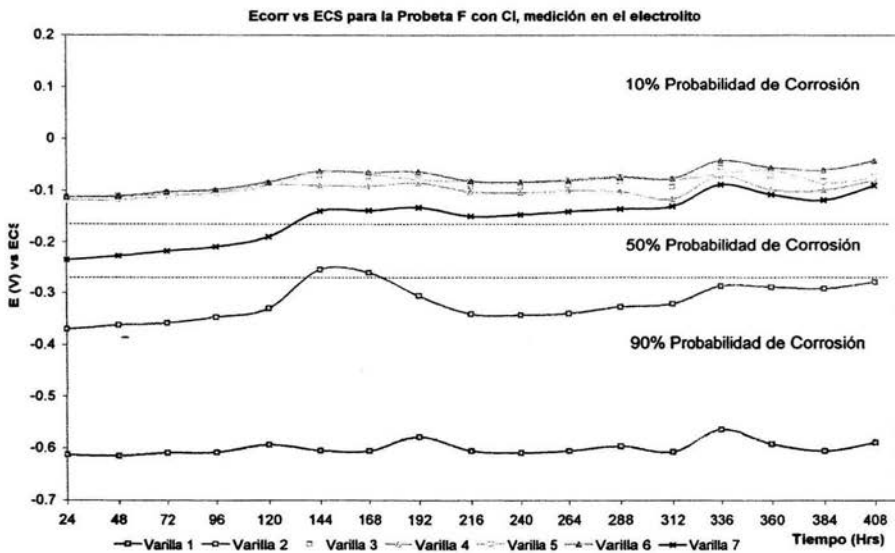


Figura 3.2 Arreglo 1. Comportamiento del Acero de Refuerzo en Concreto para la Probeta F con Cloruros.

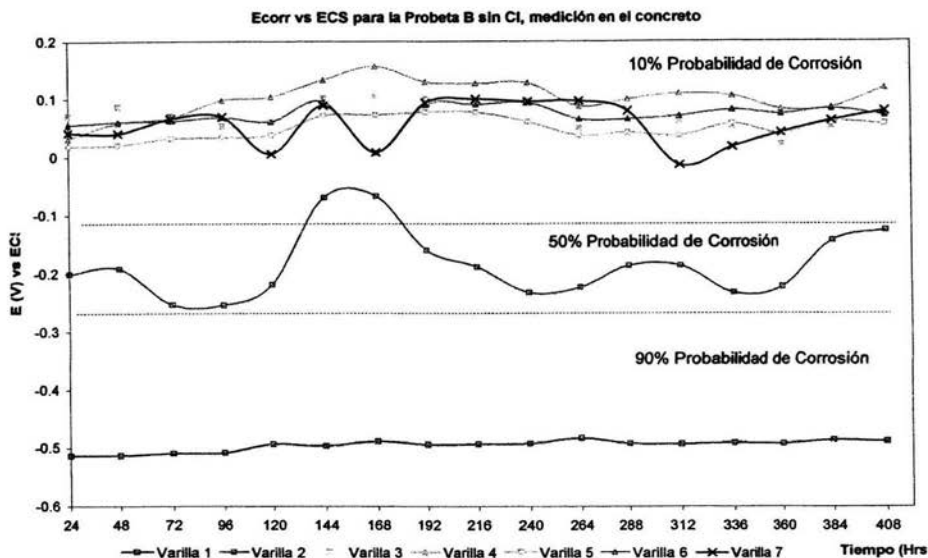


Figura 3.3. Arreglo 2. Comportamiento del Acero de Refuerzo en Concreto para la Probeta B sin Cloruros.

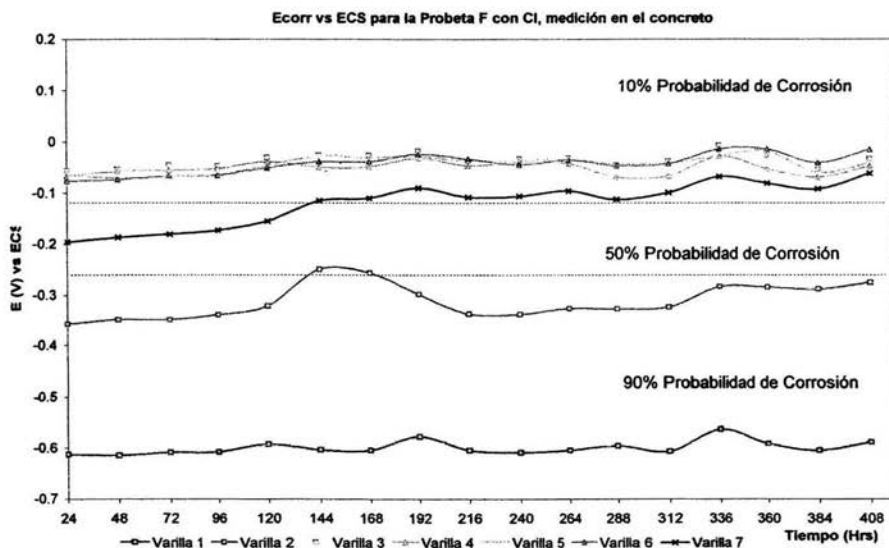


Figura 3.4 Arreglo 2. Comportamiento del Acero de Refuerzo en Concreto para la Probeta F con Cloruros.

3.2. RESULTADOS DE LOS DIAGRAMAS OBTENIDOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

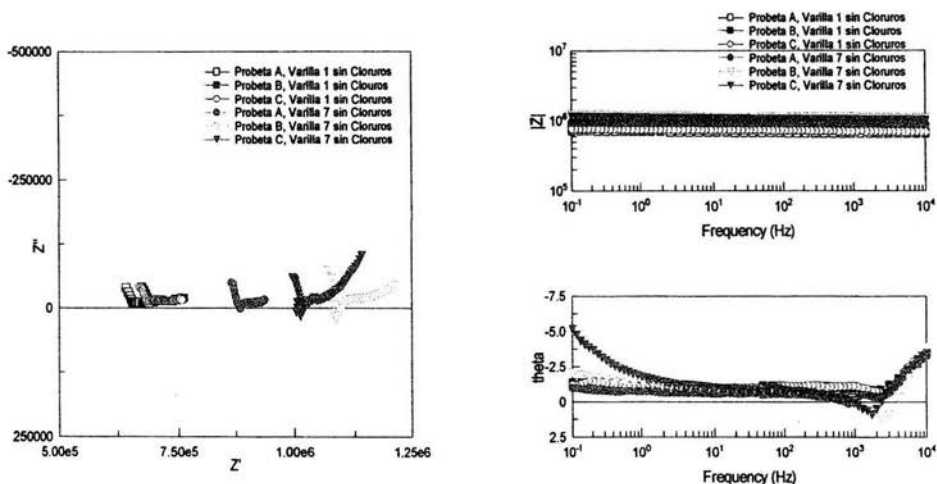


Figura 3.5 Diagramas de Impedancia para el Acero de Refuerzo en Concreto para las Probetas sin Cloruros.

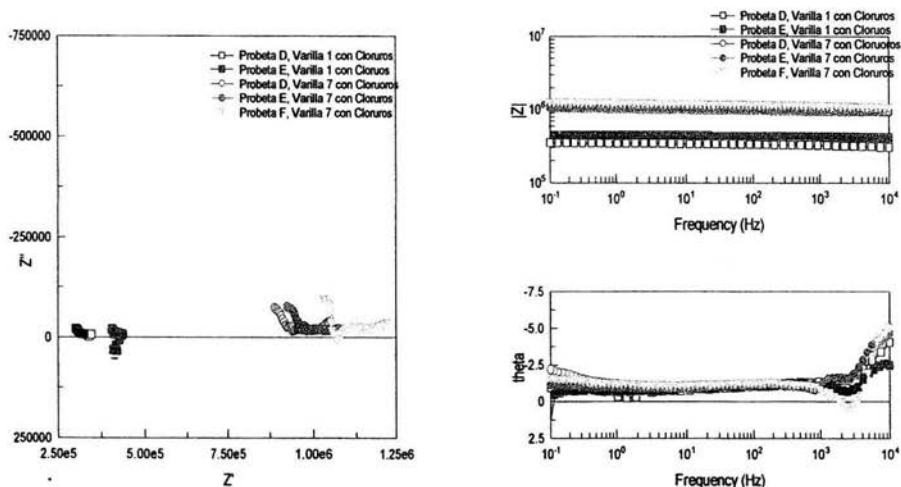


Figura 3.6 Diagramas de Impedancia para el Acero de Refuerzo en Concreto para las Probetas con Cloruros.

3.3. RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

3.3.1. Resultados de los parámetros estadísticos promedio obtenidos mediante las series de tiempo de los Arreglos 1, 2 y 3.

Tabla 3.1 Resultados estadísticos del arreglo 1 vs ECS- Pt en el electrolito sin cloruros.

Varilla	χ (mV)	χ (mA)	σ_E	σ_I	IP	R_n (Ω)	i_{corr} (A/cm ²)
1	-495.98	-4.3E-9	2.7E-1	2.64E-8	0.9868	1.1E+7	2.4E-6
2	-257.95	1.0E-9	7.7E-2	1.79E-8	0.9984	1.3E+6	6.0E-6
3	-21.81	3.9E-10	7.9E-1	2.63E-8	0.9998	2.9E+7	8.6E-7
4	-27.62	5.3E-10	2.2E-1	6.07E-9	0.9961	3.6E+7	7.2E-7
5	-24.08	5.9E-10	2.4E-1	3.78E-9	0.9877	6.4E+7	4.0E-7
6	-42.98	4.7E-10	4.2E-2	5.3E-10	0.7475	8.0E+7	3.2E-7
7	-29.95	3.1E-10	6.9E-2	9.7E-9	0.9994	7.1E+6	3.6E-6

Tabla 3.2 Resultados estadísticos del arreglo 1 vs ECS-Pt en el electrolito con cloruros.

Varilla	χ (mV)	χ (mA)	σ_E	σ_I	IP	R_n (Ω)	i_{corr} (A/cm ²)
1	-612.22	3.9E-9	5.2E-2	2.1E-9	0.4739	2.7E+7	9.4E-7
2	-339.91	2.2E-9	3.2E-2	3.6E-9	0.8526	8.7E+6	2.9E-6
3	-98.00	-1.1E-10	1.5E-2	2.6E-9	0.9991	5.5E+6	4.7E-6
4	-108.61	8.0E-11	4.9E-2	4.5E-9	0.9998	1.1E+7	2.4 E-6
5	-89.35	1.3E-10	9.5E-2	3.1E-8	0.9999	3.1E+6	8.3 E-6
6	-88.73	9.3E-11	4.5E-2	7.2E-9	0.9999	6.2E+6	4.1 E-6
7	-156.37	2.0E-10	8.5E-2	3.3E-9	0.9981	2.5E+7	1.0 E-6

Tabla 3.3 Resultados estadísticos del arreglo 2 vs ECS-Pt en el concreto sin cloruros.

Varilla	χ (mV)	χ (mA)	σ_E	σ_I	IP	R_n (Ω)	i_{corr} (A/cm ²)
2	-254.41	3.1E-10	7.2E-2	1.4E-9	0.9766	5.1E+7	5.1E-7
3	121.80	2.3E-10	6.5E+1	5.2E-10	0.9101	1.2E+10	2.1E-9
4	127.20	6.7E-10	3.2E+1	3.0E-9	0.9760	1.1E+9	2.4E-8
5	93.79	2.1E-10	2.9E+1	5.8E-9	0.9993	5.1E+8	5.1E-8
6	96.69	4.6E-10	2.0E+1	1.3E-9	0.9476	1.4E+9	1.7E-8
7	103.63	3.8E-10	1.5E+1	1.3E-8	0.9995	1.1E+8	2.2E-7

Tabla 3.4 Resultados estadísticos del arreglo 2 vs ECS-Pt en el concreto con cloruros.

Varilla	χ (mV)	χ (mA)	σ_E	σ_I	IP	R_n (Ω)	i_{corr} (A/cm ²)
2	-334.53	-2.9E-10	7.7E-1	3.2E-9	0.9958	5.3E+8	4.8E-8
3	-61.93	-1.1E-9	2.9E+1	1.4E-9	0.7976	4.8+9	5.4E-9
4	-60.24	3.6E-10	2.3E+1	6.1E-10	0.8643	1.9E+9	1.3E-8
5	-52.08	-7.0E-10	3.2E+1	1.2E-9	0.8637	1.4E+8	1.7E-7
6	-51.99	-3.1E-9	5.2E-1	2.1E-8	0.9899	5.3E+8	4.8E-8
7	-120.27	2.4E-10	3.3E-1	1.0E-9	0.9734	3.1E+8	8.1E-8

Tabla 3.5 Resultados estadísticos del arreglo 3 vs WE1-WE2 y ECS en el electrolito sin cloruros.

Varilla	χ (mV)	χ (mA)	σ_E	σ_I	IP	R_n (Ω)	i_{corr} (A/cm ²)
1-2	-441.85	5.1E-4	3.0E+1	3.1E-5	0.0617	9.5E+4	2.7E-4
1-3	-447.75	2.2E-4	1.0E+1	1.44E-5	0.0663	6.9E+4	3.7E-4
1-4	-449.01	1.9E-4	5.5E-1	1.0E-5	0.1485	7.9E+4	4.9E-4
1-5	-454.78	9.2E-5	1.1E+1	1.3E-5	0.1485	7.9E+4	3.2E-4
1-6	-457.55	6.1E-5	7.3E-1	6.3E-5	0.1034	1.1E+5	2.2E-4
1-7	-458.37	8.2E-5	2.6E-1	3.2E-6	0.0398	8.1E+4	3.2E-4

Tabla 3.6 Resultados estadísticos del arreglo 3 vs WE1-WE2 y ECS en el electrolito con cloruros.

Varilla	χ (mV)	χ (mA)	σ_E	σ_I	IP	R_n (Ω)	i_{corr} (A/cm ²)
1-2	-601.06	1.5E-3	2.6E-1	4.9E-5	0.0319	5.4E+3	4.8E-3
1-3	-608.68	3.8E-3	7.9E-1	2.8E-5	0.0741	2.8E+4	9.2E-4
1-4	-586.30	3.9E-3	1.8E+1	4.2E-5	0.1070	4.4E+4	5.9E-4
1-5	-613.12	1.7E-3	2.4E-1	4.7E-6	0.0275	4.9E+4	5.2E-4
1-6	-614.40	1.3E-3	1.3E-1	1.1E-6	0.0082	1.2E+5	2.2E-4
1-7	-615.45	9.5E-5	1.2E-1	1.0E-6	0.0105	1.2E+5	2.2E-4

3.3.2. Resultados de Serie de tiempo del Arreglos 1 sin Cloruros.

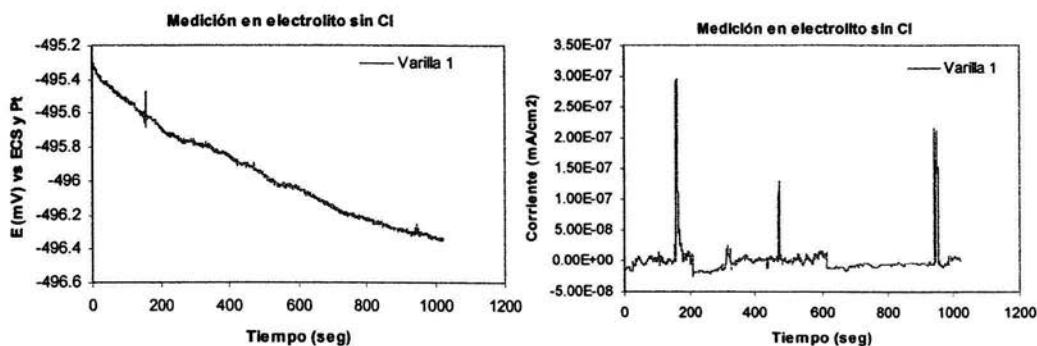


Figura 3.7 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 1.

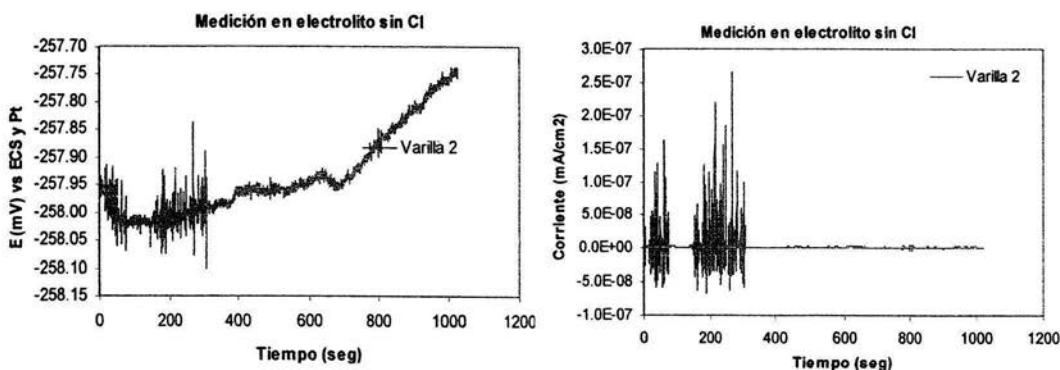


Figura 3.8 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 2.

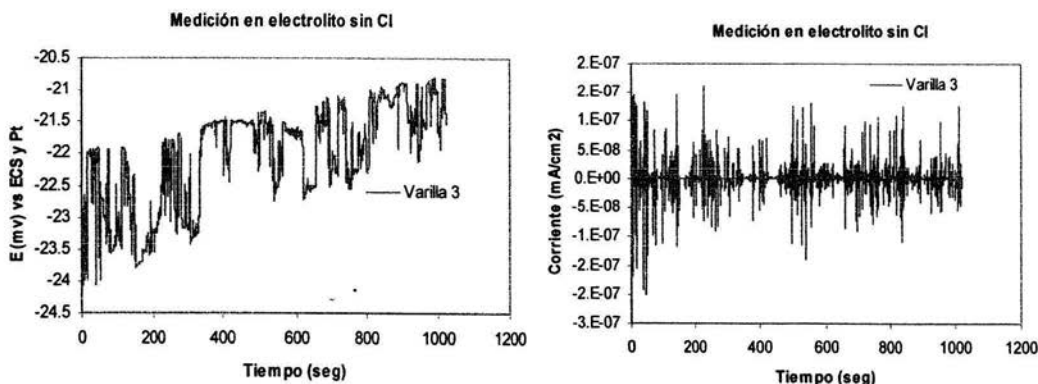


Figura 3.9 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 3.

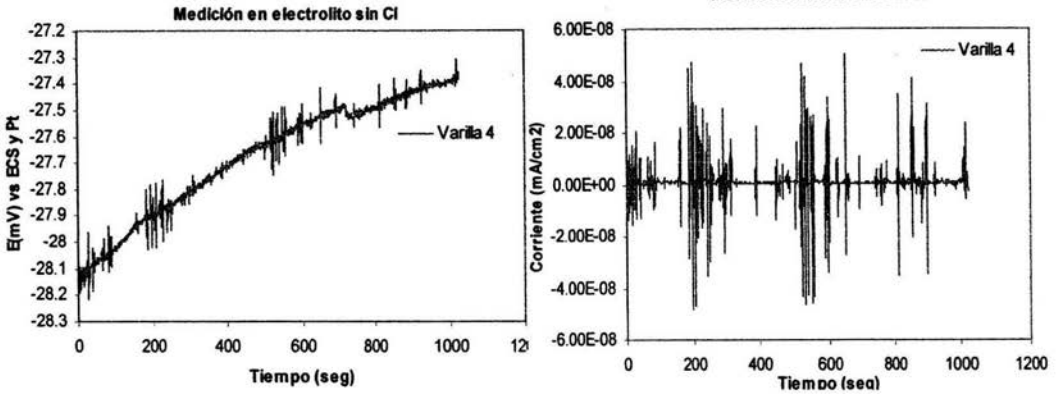


Figura 3.10 Arreglo 1 de Probeta B sin cloruros, Varilla 4.

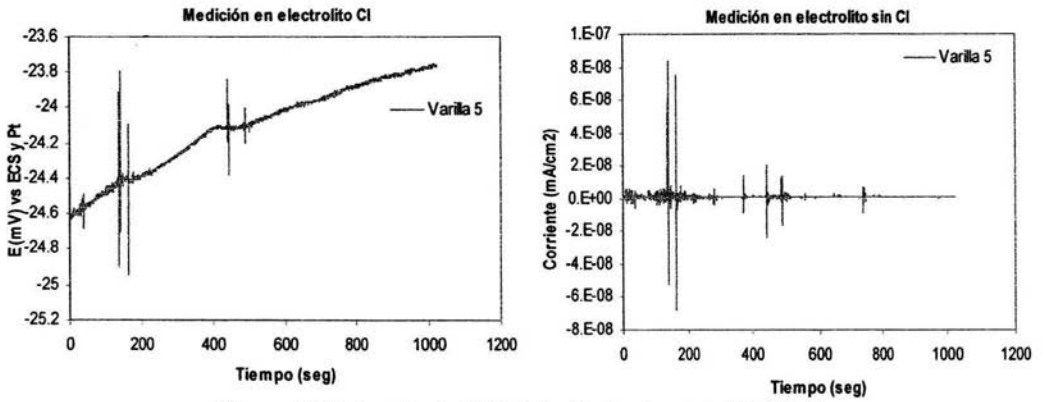


Figura 3.11 Arreglo 1 de Probeta B sin cloruros, Varilla 5.

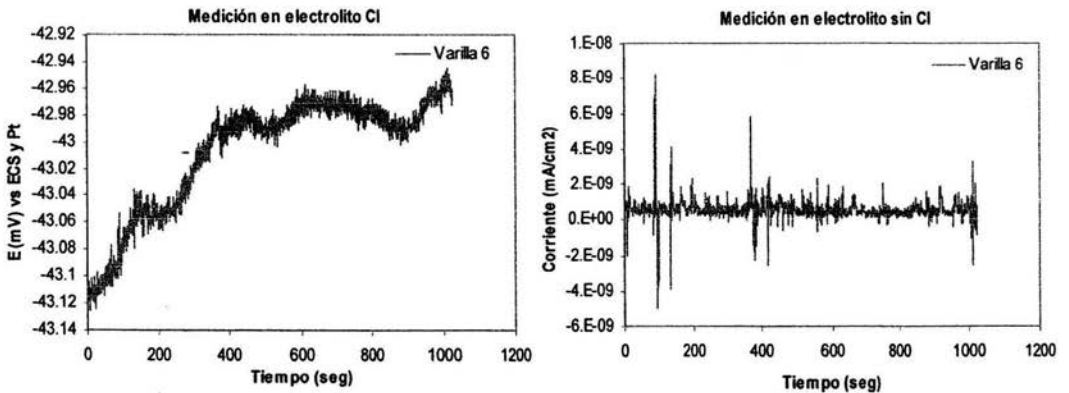


Figura 3.12 Arreglo 1 de Probeta B sin cloruros, Varilla 6.

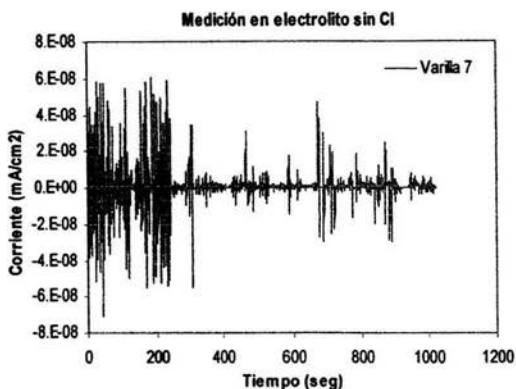
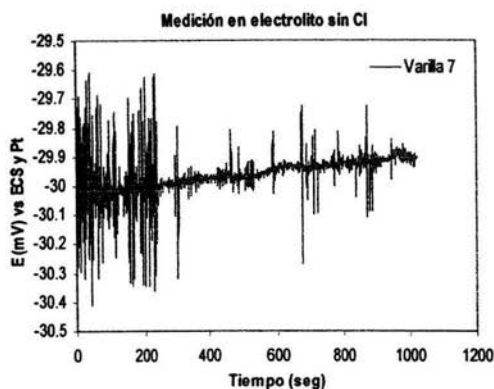


Figura 3.13 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 7.

3.3.3. Resultados de Serie de tiempo del Arreglos 1 con Cloruros.

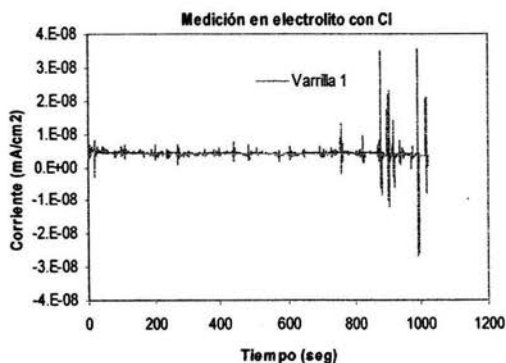
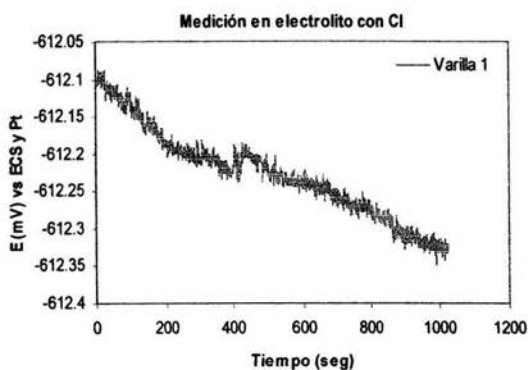


Figura 3.14 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 1.

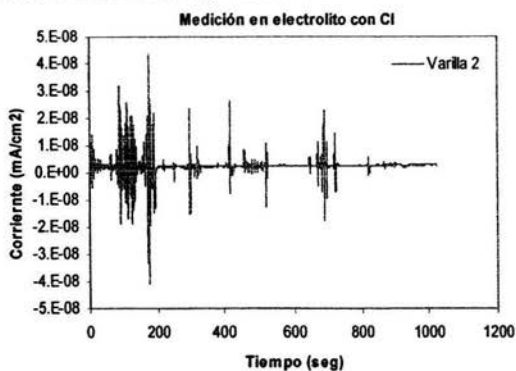
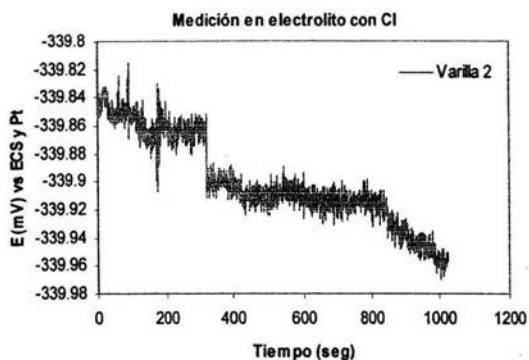


Figura 3.15 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 2.

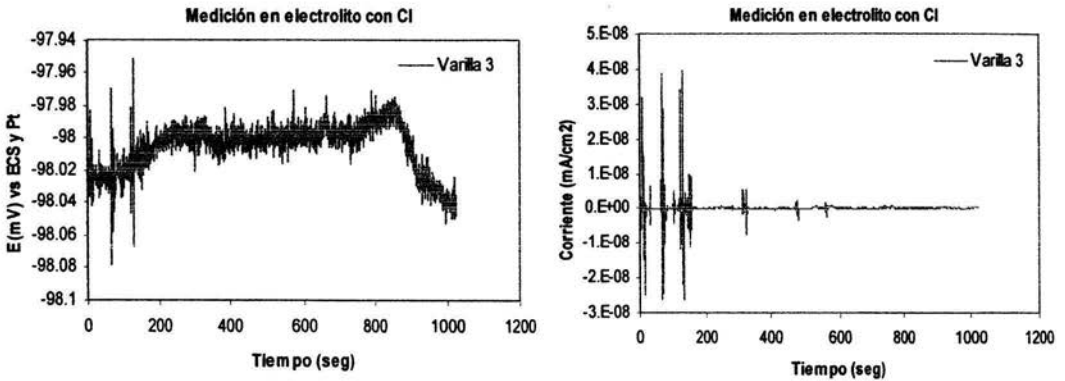


Figura 3.16 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 3.

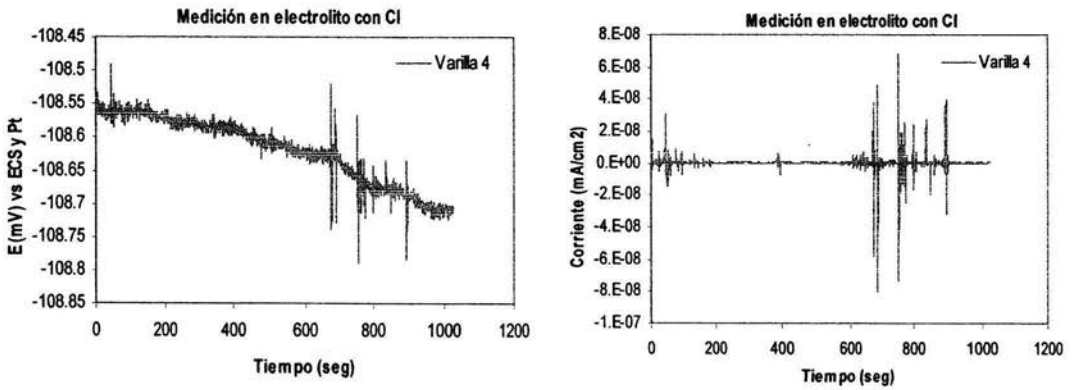


Figura 3.17 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 4.

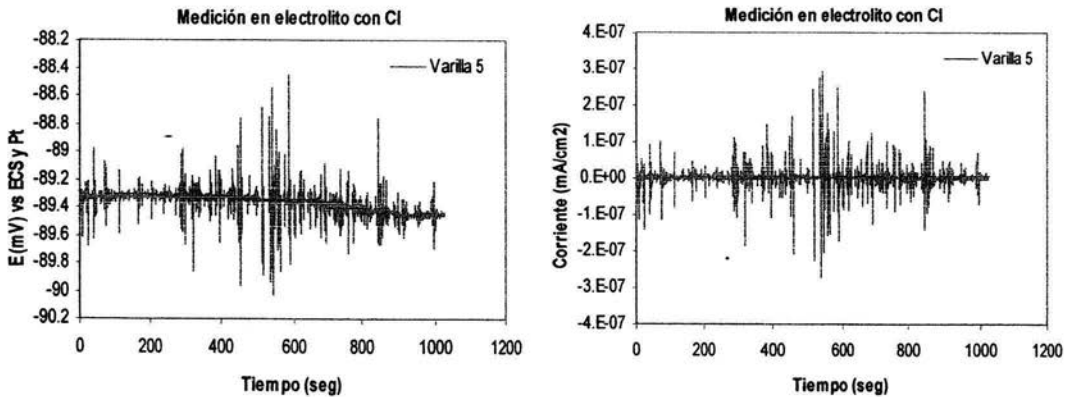


Figura 3.18 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 5.

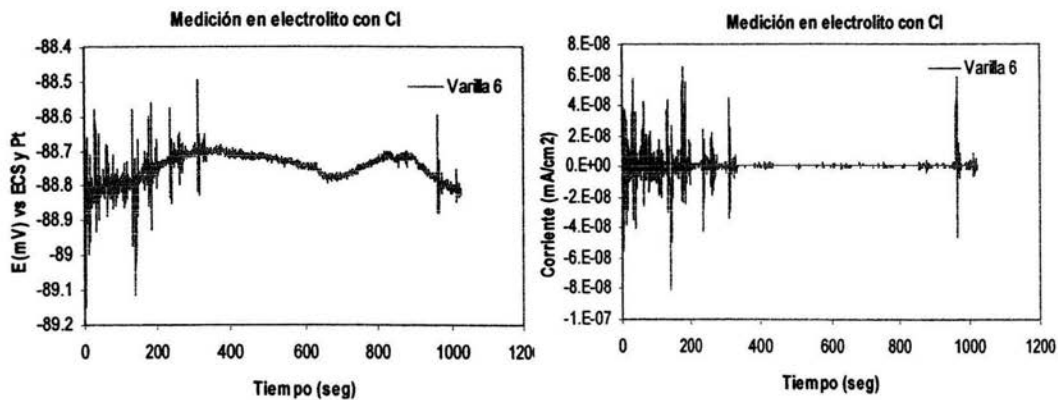


Figura 3.19 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 6.

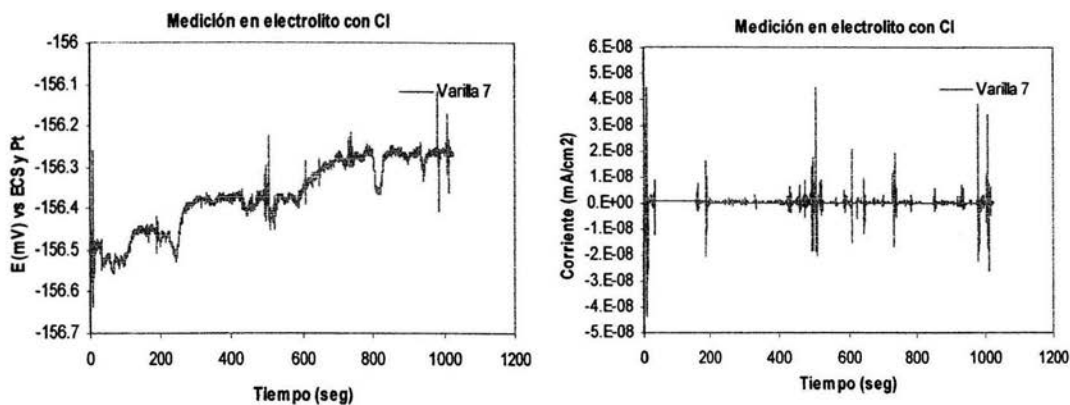


Figura 3.20 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 7.

3.3.4. Resultados de Serie de tiempo del Arreglos 2 sin Cloruros.

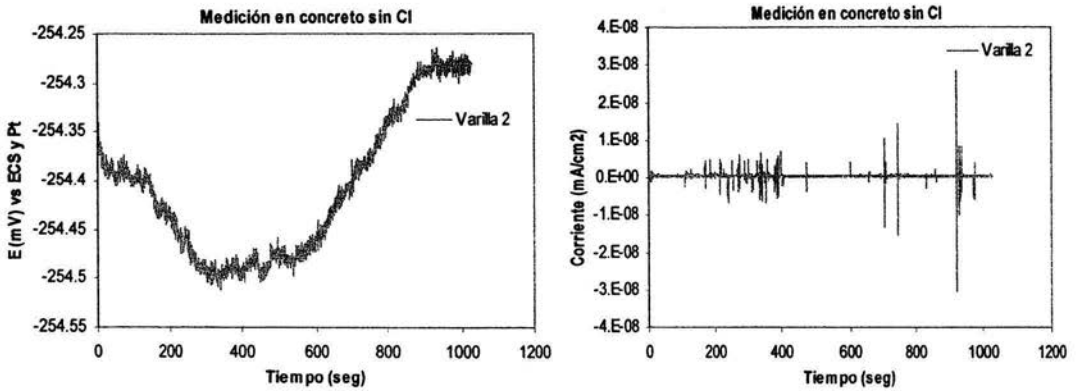


Figura 3.21 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 2.

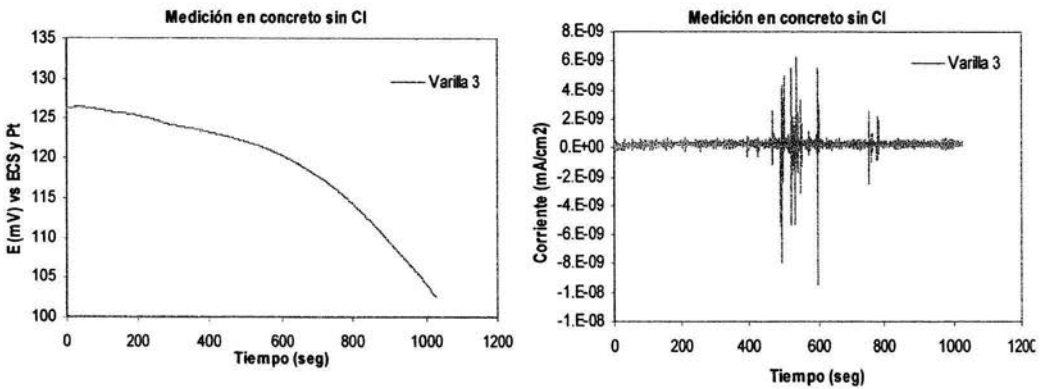


Figura 3.22 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 3.

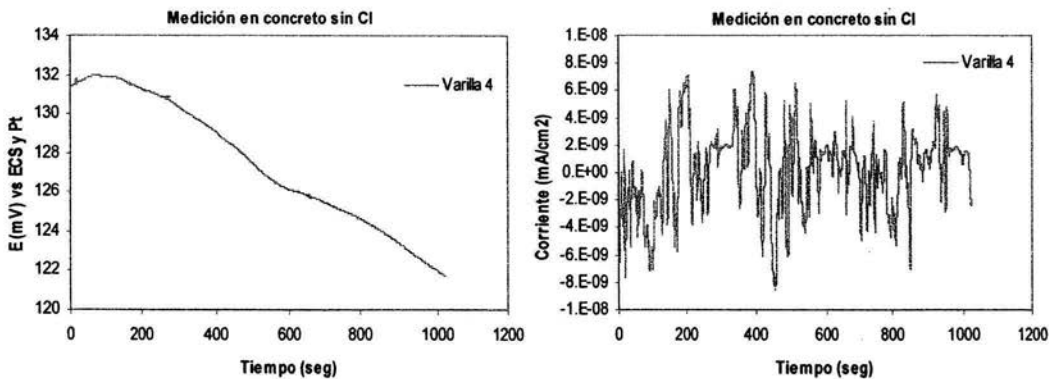


Figura 3.23 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 4.

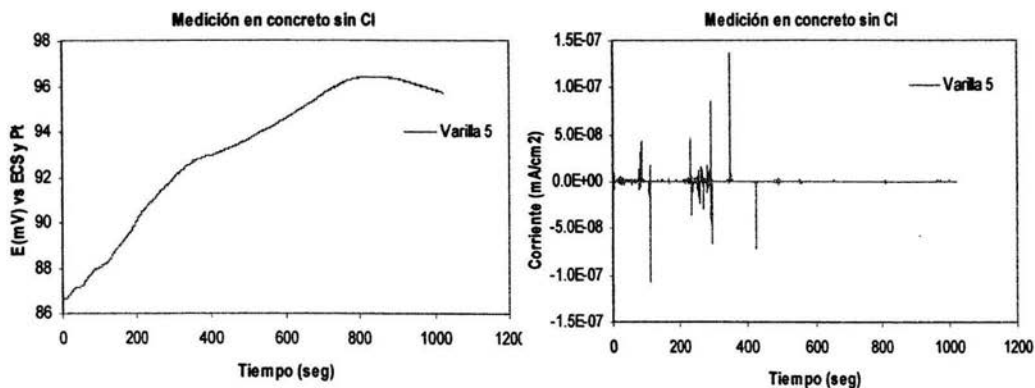


Figura 3.24 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 5.

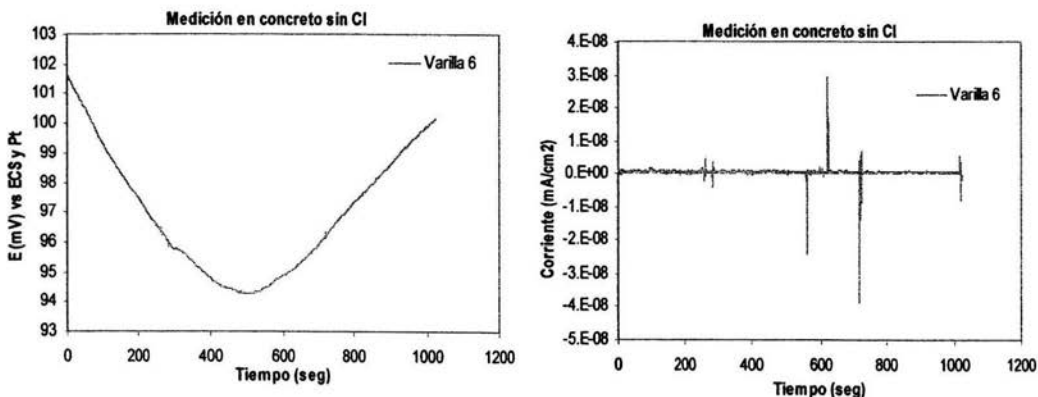


Figura 3.25 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 6.

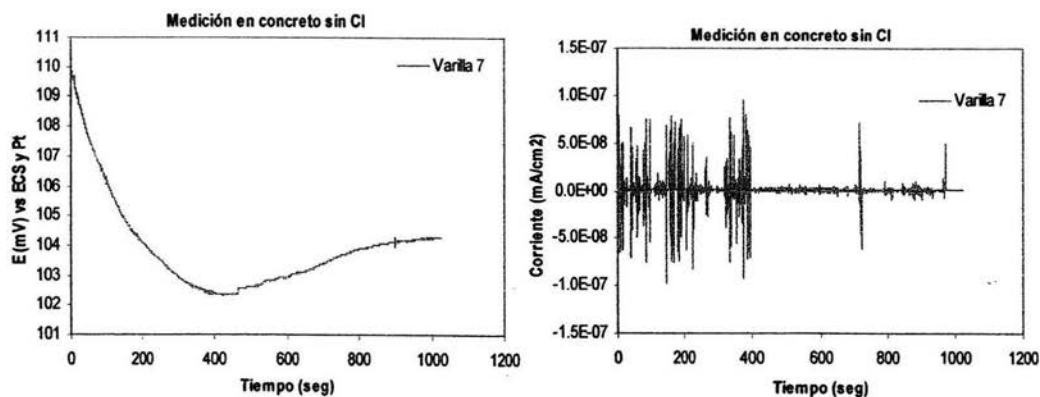


Figura 3.26 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 7.

3.3.5. Resultados de Serie de tiempo del Arreglos 2 con Cloruros.

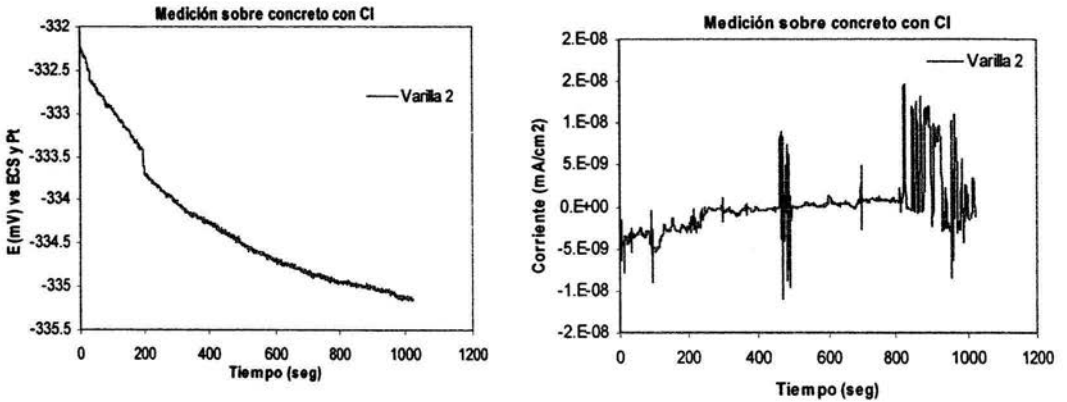


Figura 3.27 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 2.

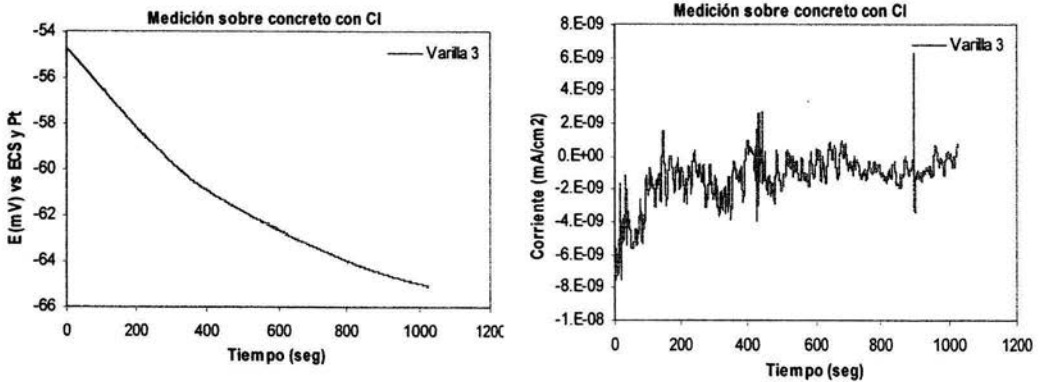


Figura 3.28 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 3.

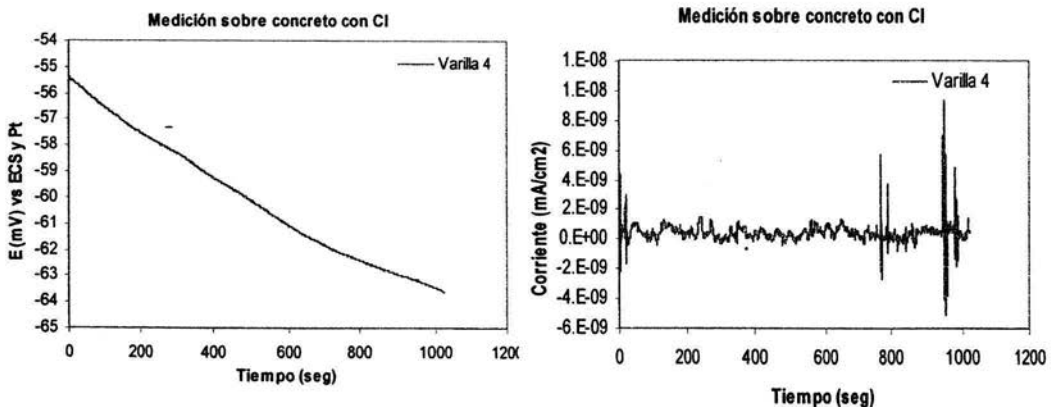


Figura 3.29 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 4.

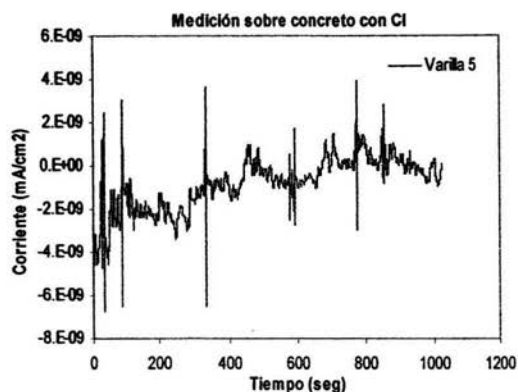
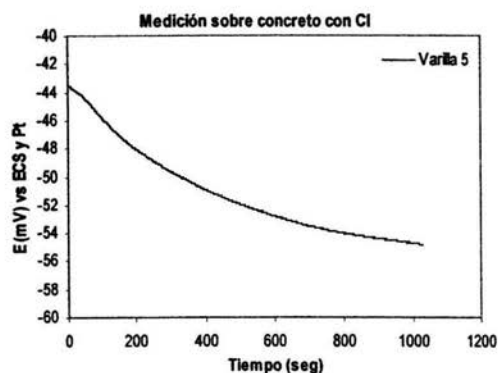


Figura 3.30 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 5.

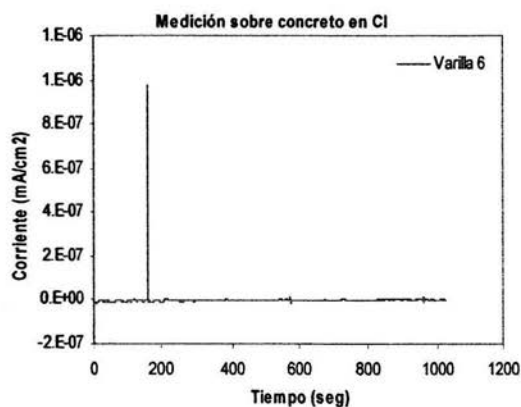
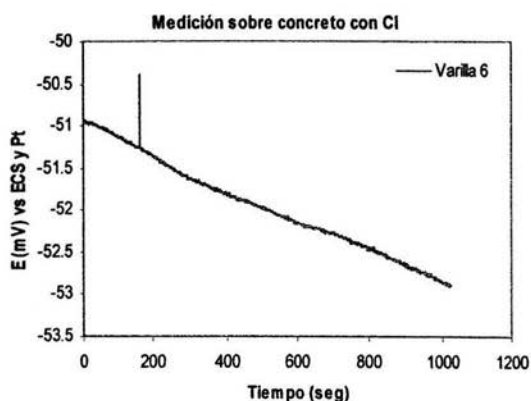


Figura 3.31 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 6.

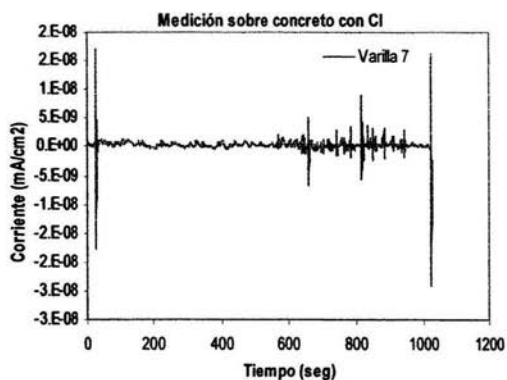
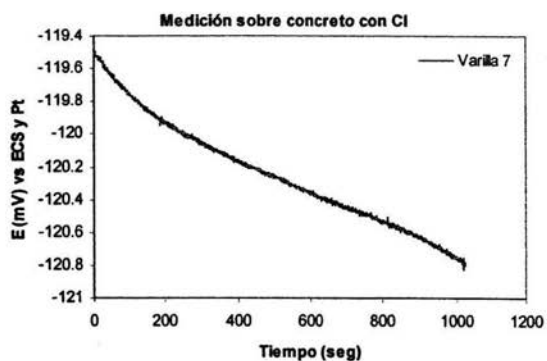


Figura 3.32 Serie de tiempo. Probeta F con cloruros, Varilla 7.

3.3.6. Resultados de Serie de tiempo del Arreglos 3 sin Cloruros.

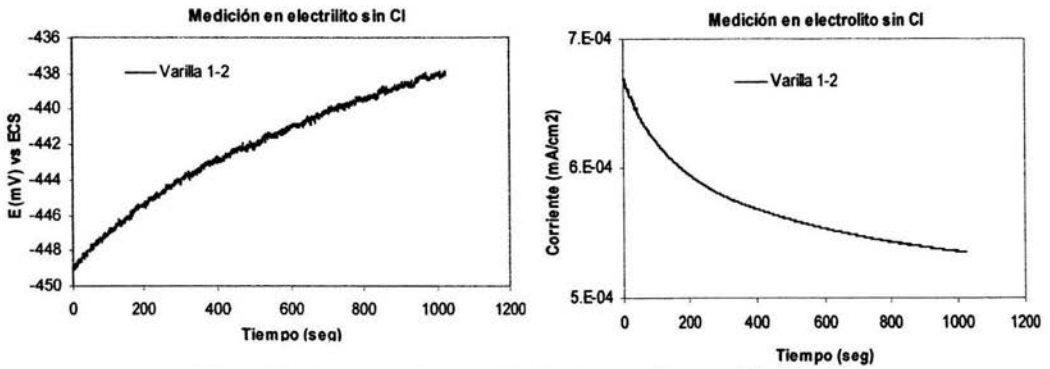


Figura 3.33 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 1-2.

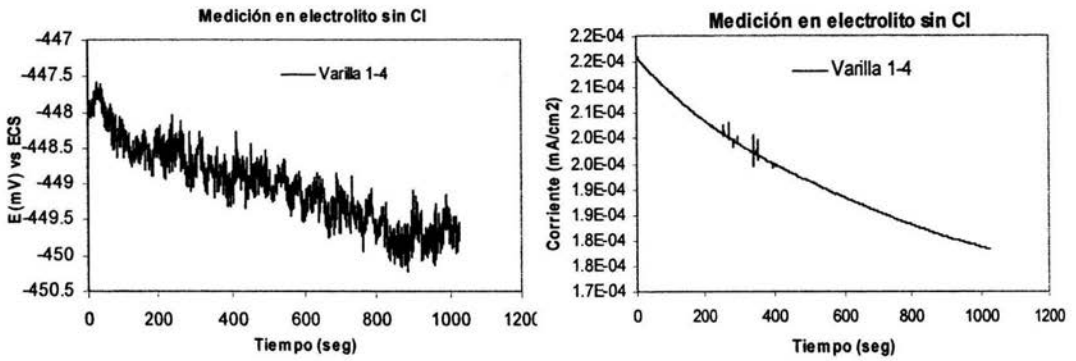


Figura 3.34 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 1-4.

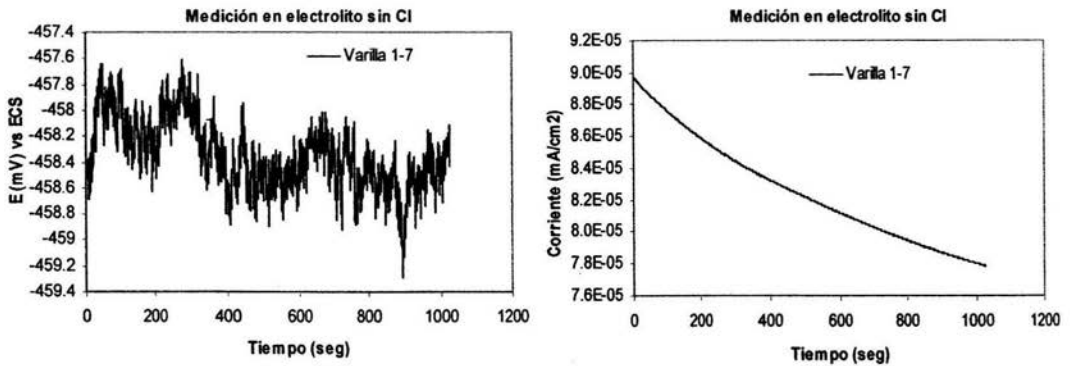


Figura 3.35 Serie de tiempo. Probeta B sin cloruros, Varilla 1-7.

3.3.7. Resultados de Serie de tiempo del Arreglos 3 con Cloruros.

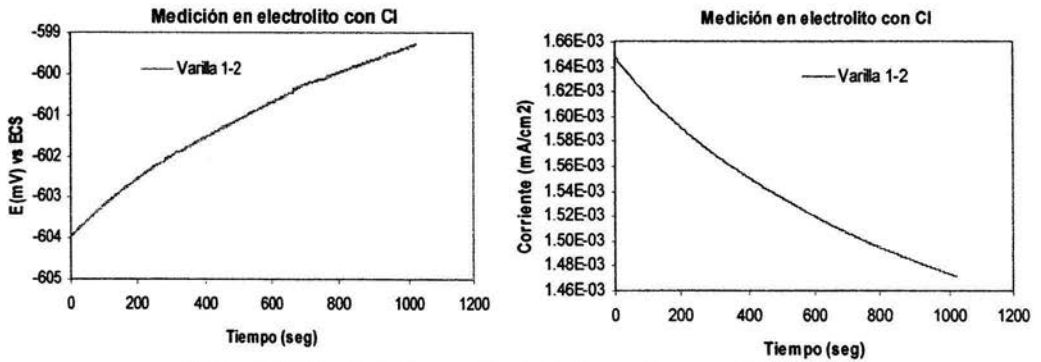


Figura 3.36 Serie de tiempo. Probeta B con cloruros, Varilla 1-2.

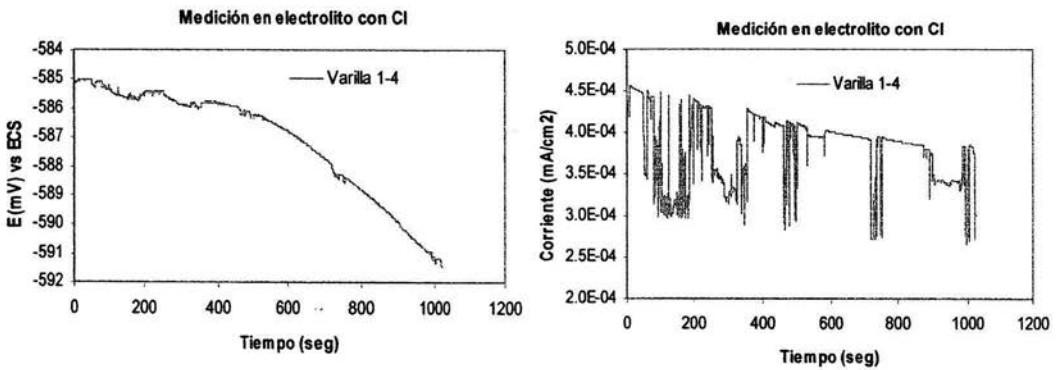


Figura 3.37 Serie de tiempo. Probeta B con cloruros, Varilla 1-4.

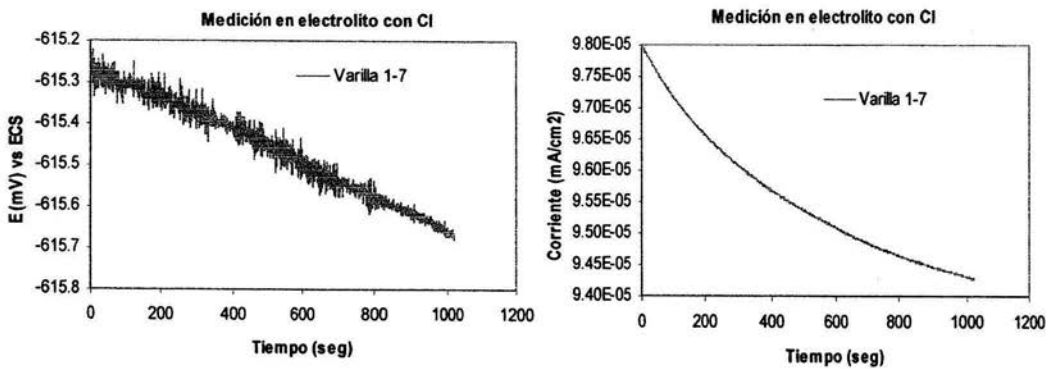


Figura 3.38 Serie de tiempo. Probeta B con cloruros, Varilla 1-7.

3.3.8. Resultados de Velocidad de Corrosión e Índice de Picado.

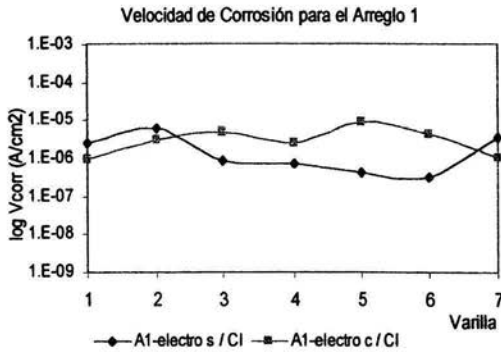


Figura 3.39 Velocidad de Corrosión. Arreglo 1 para las Probetas B y F.

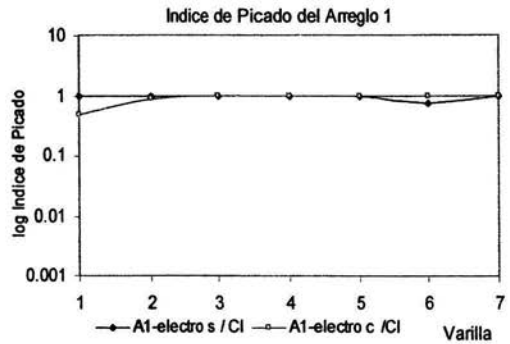


Figura 3.40 Índice de Picado. Arreglo 1 para las Probetas B y F.

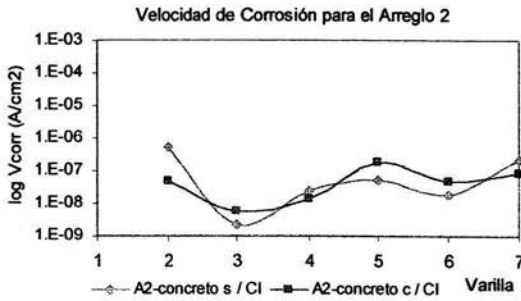


Figura 3.41 Velocidad de Corrosión. Arreglo 2 para las Probetas B y F.

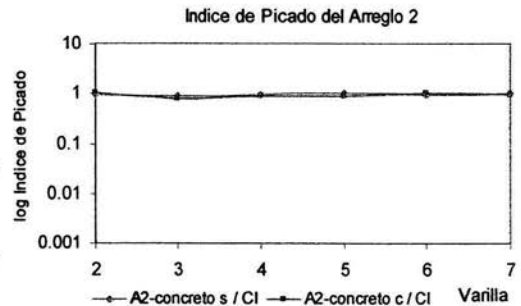


Figura 3.42 Índice de Picado. Arreglo 2 para las Probetas B y F.

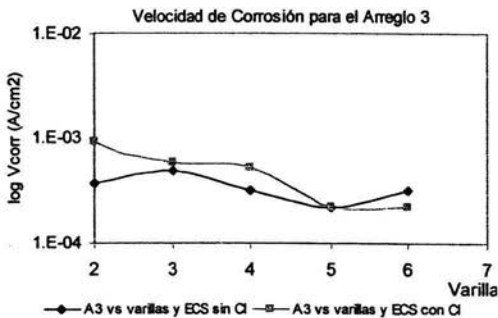


Figura 3.43 Velocidad de Corrosión. Arreglo 3 para las Probetas B y F.

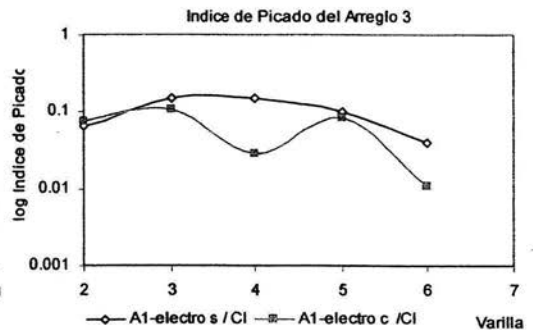


Figura 3.44 Índice de Picado. Arreglo 3 para las Probetas B y F.

3.3.9. Resultados de Ruido vs Tiempo obtenidos cada 0.5 segundos de los Arreglos 1, 2 y 3.

Tabla 3.7 Resultados estadísticos de Rn vs Tiempo obtenidos cada 0.5 segundos de los Arreglos 1, 2 y 3.

Arreglo	Varilla 1	Varilla 2	Varilla 3	Varilla 4	Varilla 5	Varilla 6	Varilla 7
1 s/Cl ⁻	6.40E+7	1.25E+8	1.12E+7	1.50E+8	1.85E+8	1.34E+8	3.02E+7
1 c/ Cl ⁻	7.09E+8	3.95E+8	6.18E+8	4.97E+8	8.34E+7	8.20E+7	6.02E+8
2 s/Cl ⁻	-	1.55E+8	1.07E+9	4.07E+7	3.86E+8	3.89E+8	6.62E+7
2 c/ Cl ⁻	-	1.04E+9	9.32E+8	4.51E+8	6.28E+8	1.58E+8	3.04E+8
	Var 1-2	Var 1-3	Var 1-4	Var 1-5	Var 1-6	Var 1-7	
3 s/Cl ⁻	8.99E+3	7.46E+5	8.77E+5	2.09E+6	4.20E+6	6.77E+6	
3 c/ Cl ⁻	1.74E+5	1.31E+5	6.32E+4	2.90E+6	6.09E+6	8.79E+6	

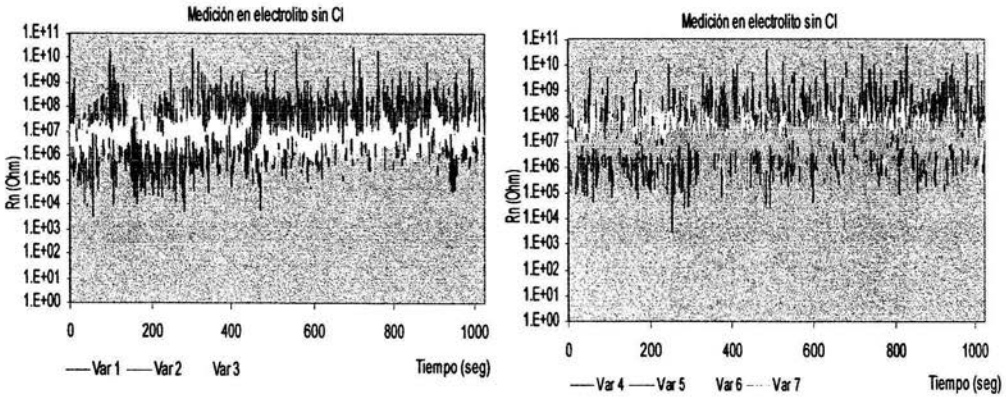


Figura 3.45 Rn vs tiempo. Probeta B sin cloruros.

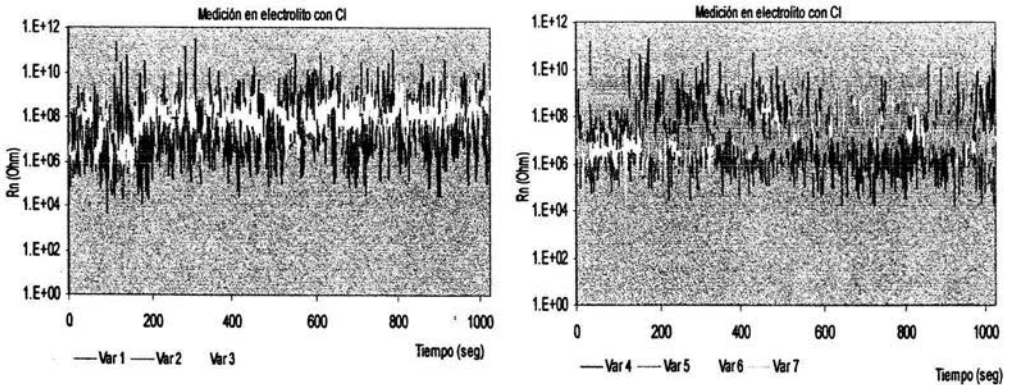


Figura 3.46 Rn vs tiempo. Probeta F con cloruros.

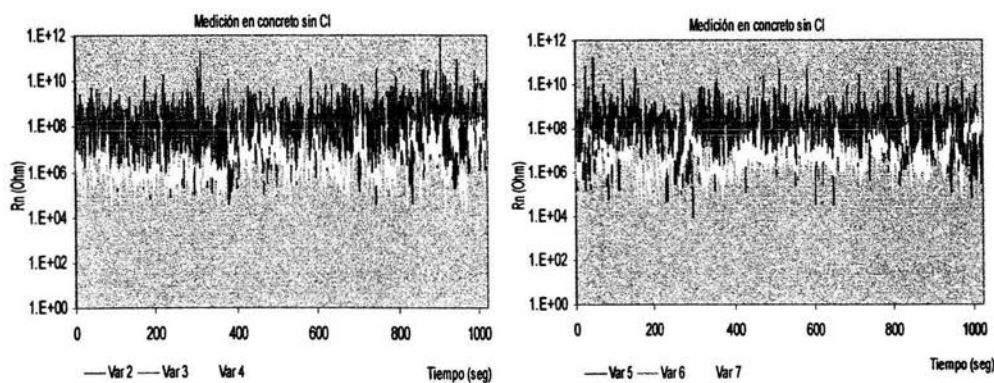


Figura 3.47 Rn vs Tiempo. Probeta B sin cloruros

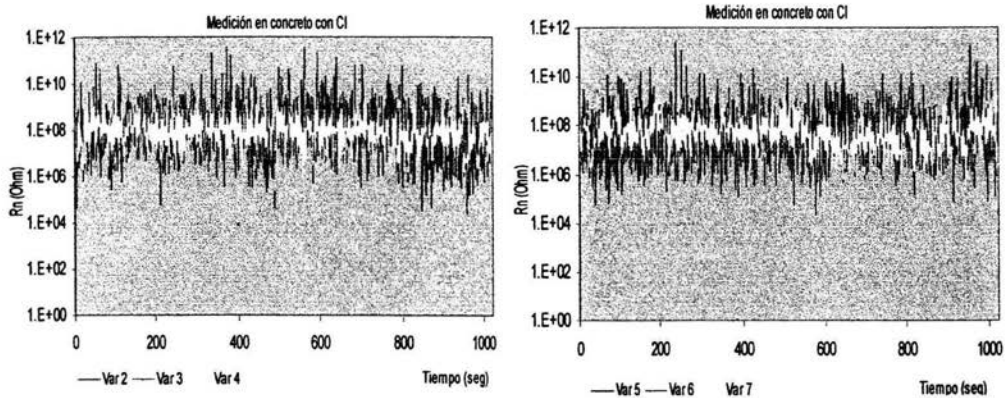


Figura 3.48 Rn vs Tiempo. Probeta F con cloruros

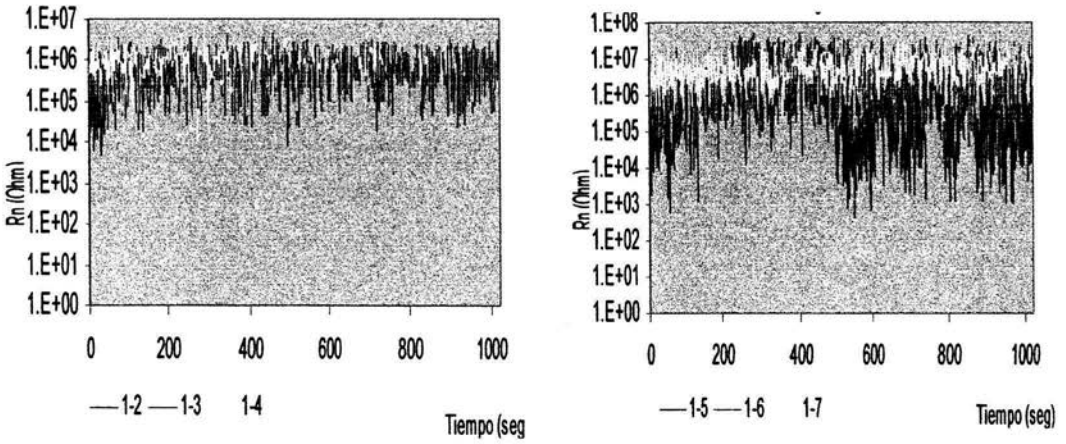


Figura 3.49 R_n vs Tiempo. Probeta B sin cloruros

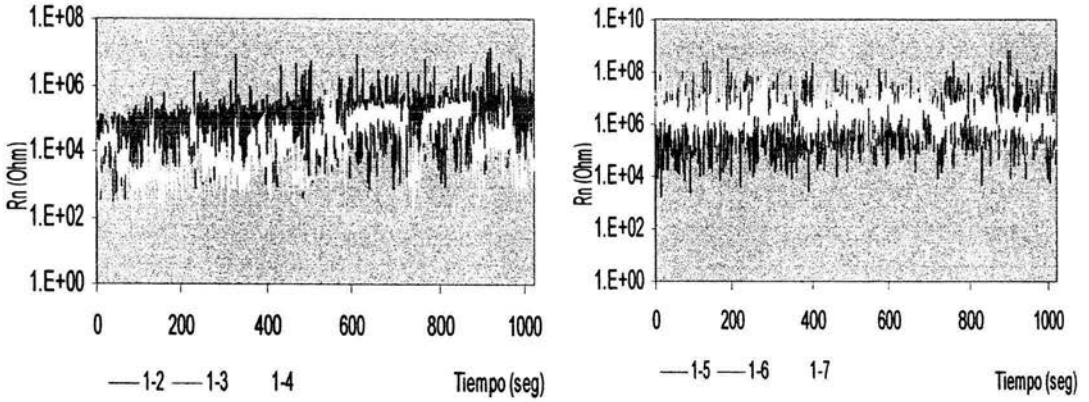


Figura 3.50 R_n vs Tiempo. Probeta F con cloruros

3.3.10. Resultados de Espectros del Arreglo 1.

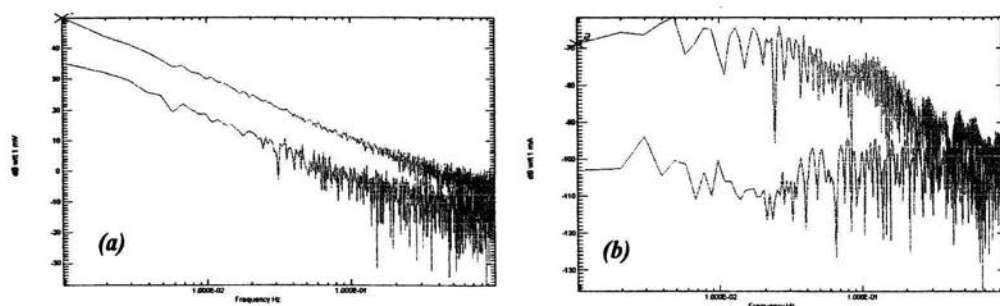


Figura 3.51 Espectros a) Voltaje y b) Corriente. Para la Varilla 1 de Probeta B (azul sin Cl) y Probeta F (rosa con Cl)

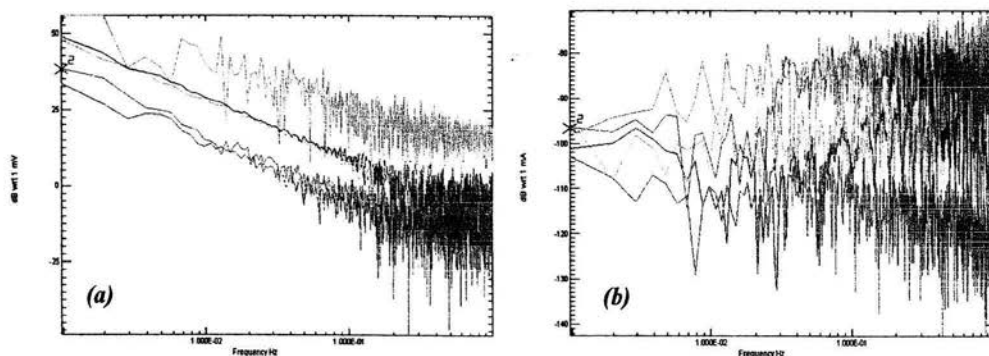


Figura 3.52 Espectros a) Voltaje y b) Corriente. Probeta B sin cloruros. (Varilla 2-azul oscuro, Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

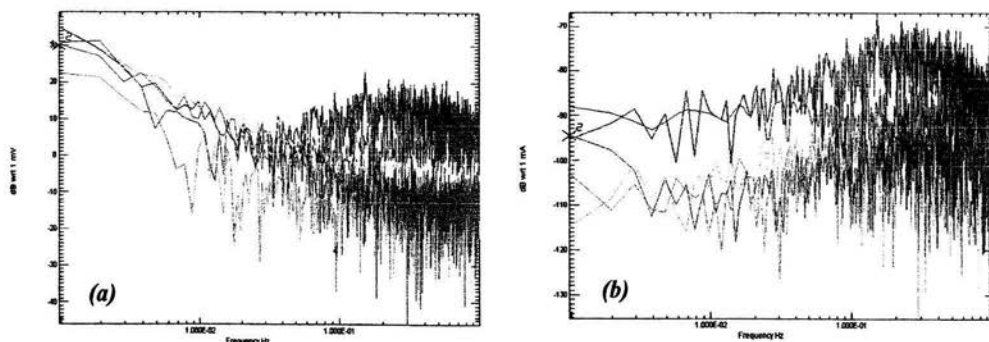


Figura 3.53 Espectros a) Voltaje y b) Corriente. Probeta F con cloruros (Varilla 2-azul oscuro, Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

3.3.11. Resultados de Espectros de los Arreglo 2.

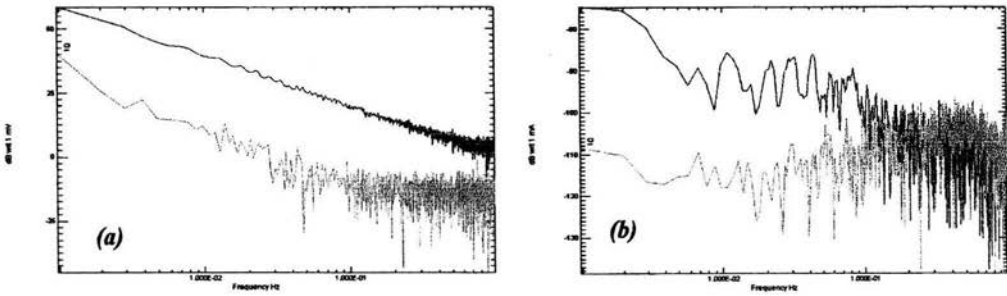


Figura 3.54 Espectros a) Voltaje y b) Corriente. Arreglo 2 para la Varilla 2 de Probeta B (verde sin Cl) y Probeta F (rojo con Cl).

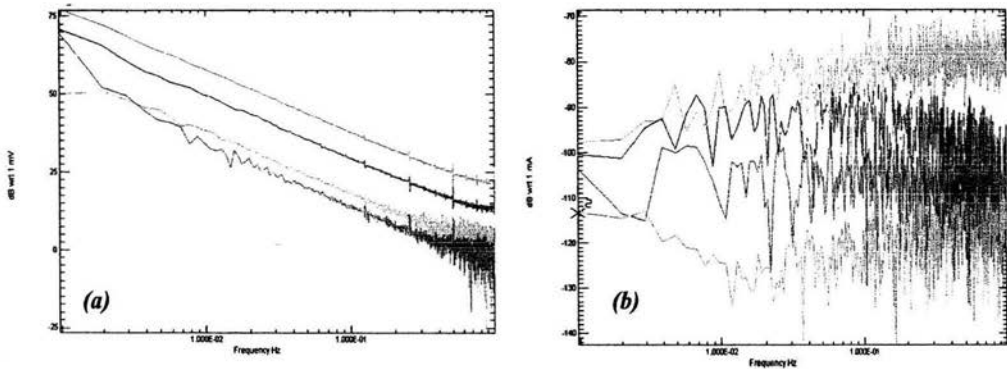


Figura 3.55 Espectros a) Voltaje y b) Corriente. Probeta B sin cloruros (Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

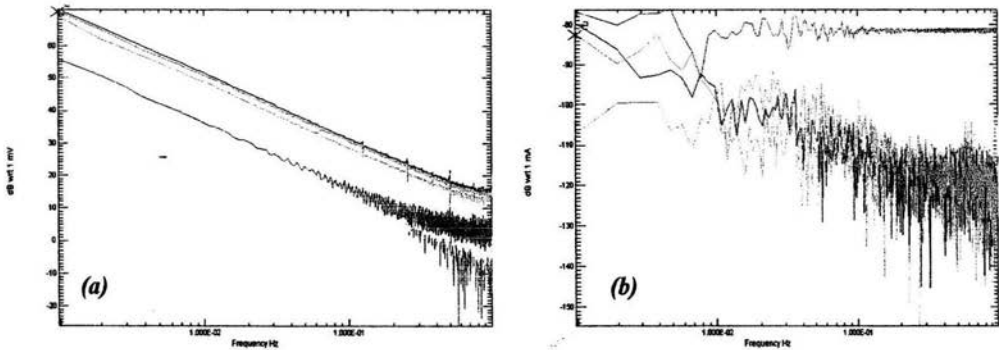


Figura 3.56 Espectros a) Voltaje y b) Corriente. Probeta F con cloruros (Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

3.3.12. Resultados de Espectros de los Arreglo 3.

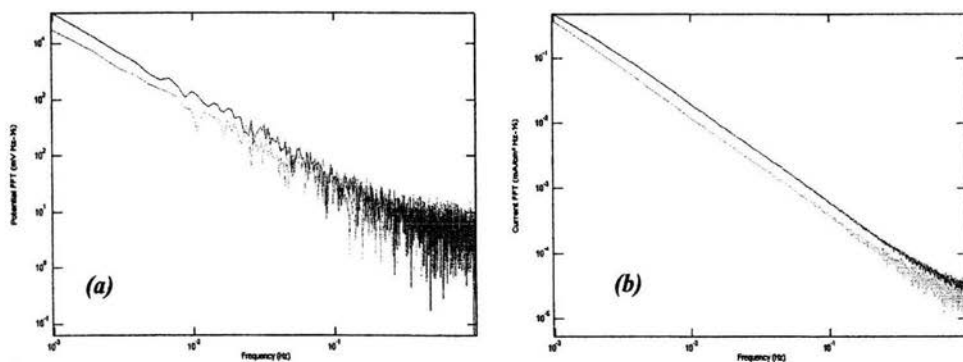


Figura 3.57 Sin cloruros. a) Voltaje y b) Corriente. Probeta B con Varilla 1-2 (azul oscuro), Varilla 1-4 (azul claro) y Varilla 1-7 (amarillo).

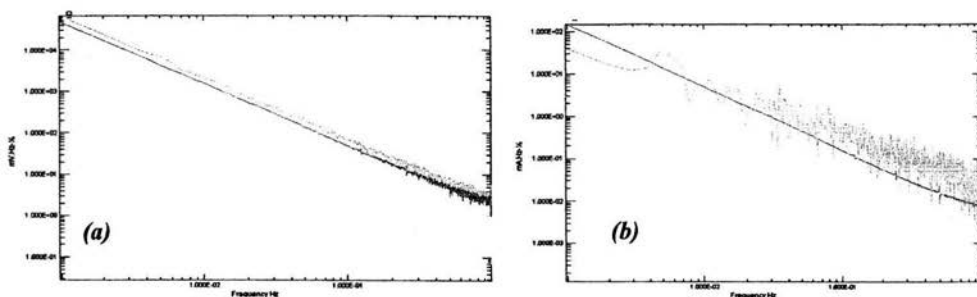


Figura 3.58 Con cloruros. a) Voltaje y b) Corriente. Probeta B con Varilla 1-2 (azul oscuro), Varilla 1-4 (azul claro) y Varilla 1-7 (amarillo).

3.3.13. Resultados de Espectros de Impedancia.

Tabla 3.8 Valores de Capacitancia del Arreglo 1 obtenida a una frecuencia 0.001 Hz.

Varilla sin/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Varilla con/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
1	1.1E+9	0.146	1	1.0E+10	0.0163
2	1.0E+10	0.0161	2	2.0E+9	0.0806
3	8.0E+10	0.0020	3	3.0E+9	0.0537
4	1.1E+10	0.0146	4	1.0E+10	0.0163
5	5.0E+10	0.0032	5	5.0E+9	0.032
6	1.0E+10	0.0161	6	1.0E+9	0.161
7	5.0E+9	0.0322	7	1.2E+10	0.0134

Tabla 3.9 Valores de Capacitancia del Arreglo 1 obtenida a una frecuencia 0.1 Hz.

Varilla sin/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Varilla con/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
1	1.7E+6	0.0936	1	1.5E+7	0.0106
2	1.1E+6	1.44	2	1.2E+7	0.0132
3	1.8E+8	0.0088	3	1.3E+6	1.22
4	1.4E+7	0.0113	4	1.1E+7	0.0144
5	1.1E+8	0.0014	5	1.0E+7	0.0159
6	1.0E+8	0.0015	6	1.0E+7	0.0159
7	1.1E+7	0.0144	7	1.3E+7	0.0122

Tabla 3.10 Valores de Capacitancia del Arreglo 2 obtenida a una frecuencia 0.001 Hz.

Varilla sin/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\eta\text{F}/\text{cm}^2$)	Varilla con/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\eta\text{F}/\text{cm}^2$)
1	-	-	1	-	-
2	3.0 E+10	5.3	2	1.0E+10	16.1
3	4.0E+12	0.040	3	1.0E+11	1.61
4	4.5E+11	0.358	4	1.0E+12	0.161
5	1.0E+12	0.161	5	8.0E+8	201
6	1.0E+12	0.161	6	1.0E+10	16.1
7	9.0E+11	0.179	7	1.0E+11	1.61

Tabla 3.11 Valores de Capacitancia del Arreglo 2 obtenida a una frecuencia 0.1 Hz.

Varilla sin/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\eta\text{F}/\text{cm}^2$)	Varilla con/CI	Z ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacitancia ($\eta\text{F}/\text{cm}^2$)
1	-	-	1	-	-
2	1.2E+7	132	2	1.1E+8	14.4
3	1.3E+10	0.122	3	1.2E+9	1.32
4	1.3E+7	122	4	1.3E+9	1.22
5	1.4E+8	11.3	5	1.5E+9	1.06
6	1.5E+8	10.6	6	1.2E+7	132
7	1.1E+11	0.014	7	1.7E+8	9.36

3.3.13.1. Espectros de Impedancia del Ruido.

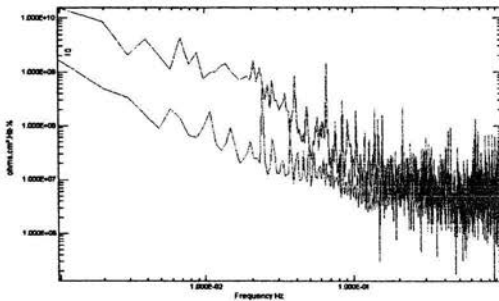


Figura 3.59 Arreglo 1 para la Varilla 1 de la Probeta B (azul sin Cl) y Probeta F (rosa, con Cl).

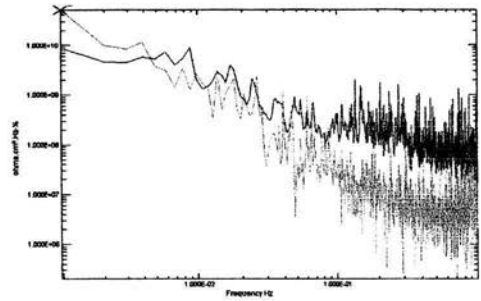


Figura 3.60 Arreglo 2 para la Varilla 2 Probeta B (verde sin Cl) y Probeta F (rojo con Cl).

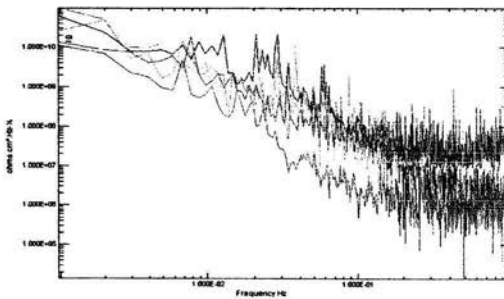


Figura 3.61 Arreglo 1 para Probeta B sin cloruros (Varilla 2-azul oscuro, Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

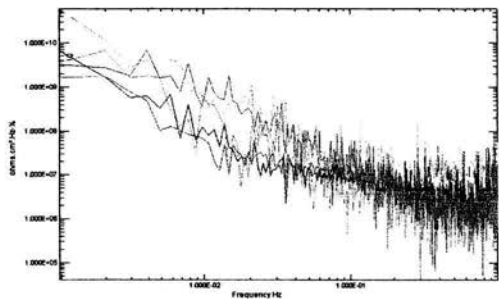


Figura 3.62 Arreglo 1 para Probeta F con cloruros (Varilla 2-azul oscuro, Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

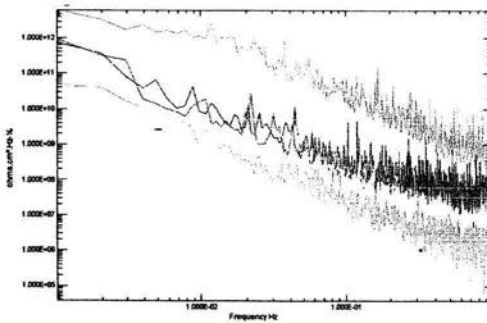


Figura 3.63 Arreglo 2 para Probeta B sin cloruros (Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

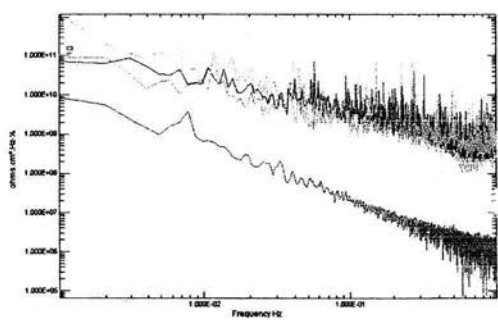


Figura 3.64 Arreglo 2 para Probeta F con cloruros (Varilla 3-verde, Varilla 4-azul claro, Varilla 5-rojo, Varilla 6-rosa y Varilla 7-amarillo).

Capítulo 4

Análisis de Resultados

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN DE LAS PROBETAS B Y F.

Las figuras 3.1 y 3.2 del arreglo 1 y las figuras 3.3 y 3.4 del arreglo 2, representan al sistema sin cloruros y con cloruros, en estas gráficas se puede observar que coinciden en las probabilidades de corrosión entre las varillas y de las cuales se refieren a la norma ASTM C876-91 (Ver Tabla 1.1) respecto al electrodo de calomel saturado.

En las figuras 3.1 y 3.3 sin cloruros se graficó la varilla 1 (varilla totalmente sumergida) en ambas figuras, con el propósito de observar la tendencia del potencial entre el resto de las varillas. Se puede considerar que esta varilla se encuentra en una zona completamente activa en un 90% probabilidad de corrosión en un intervalo de potencial de -514 mV a -489 mV. En la figura 3.1, la varilla 2 (varilla parcialmente sumergida) se encuentra en una zona de actividad intermedia con el 50% probabilidad de corrosión y un intervalo de potencial de -301 mV a -221 mV. En la misma figura, las varilla 3, 4, 5, 6 y 7 se encuentran en una zona de actividad baja al encontrarse en 10% probabilidad de corrosión y su diferencia de potencial estimada entre estas varillas fue -6 mV.

En la figura 3.3, la varilla 2 se encuentra en un 50% de probabilidad de corrosión en un intervalo de potencial de -202 mV a -126 mV. En la misma figura, las varillas 3, 4, 5, 6 y 7 se encuentran en una zona de actividad baja y la diferencia de potencial entre ellas fue 2 mV.

En las figuras 3.2 y 3.4 con cloruros se graficó la varilla 1 con el mismo propósito de las figuras 3.1 y 3.3. En las figuras 3.2 y 3.4, se puede considerar que la varilla 1 y 2 se encuentran en una zona completamente activa, situándolas dentro de un 90% probabilidad de corrosión, la varilla 1 registró un potencial de potencial de corrosión de -600 mV y la varilla 2 un potencial de corrosión de -319 mV. En la figura 3.2, las varillas 3, 4, 5, 6 y 7 se encuentran en una zona de actividad baja con 10% probabilidad de corrosión y la diferencia de potencial entre estas varillas fue de 13.1 mV. En la figura 3.4, las varillas 3, 4, 5, 6 y 7 se encuentran en una zona de 10% de probabilidad de corrosión, la diferencia de potencial de corrosión entre las varillas fue de 16.4 mV.

Las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 de los arreglos 1 y 2, se ha encontrado tendencias similares en los potenciales de corrosión de la varilla 1 a la varilla 7, pudiendo ser comparadas con los sistemas sin cloruros y con cloruros.

4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

En la figura 3.5 se presenta el diagrama de Impedancia correspondiente a las probetas A, B y C del sistema sin cloruros para la varilla 1 y 7. En el diagrama de Nyquist la varilla 1 presenta una resistencia del orden de $600 \text{ K}\Omega\text{-cm}^2$ y en el caso de la varilla 7 para la probeta A presenta un valor de $850 \text{ K}\Omega\text{-cm}^2$ mayor a la varilla 1, y la probeta B y C tiene un valor de $10 \text{ K}\Omega\text{-cm}^2$, los valores de resistencias son altos por tratarse de un material muy resistivo ^(77 y 78). Para este sistema en el diagrama de Bode se logra observar para las dos varillas un comportamiento totalmente resistivo de pendiente cero y de un orden de magnitud de $100 \text{ K}\Omega\text{-cm}^2$ en el rango de frecuencias de 0.1 a 10,000 Hz .

La figura 3.6 muestra el diagrama de Impedancia correspondiente a las probetas D, E y F del sistema con cloruros para la varilla 1 y 7. Se puede observar en el diagrama de Nyquist para la varilla 1 un conjunto de resistencias de aproximadamente $400 \text{ K}\Omega\text{-cm}^2$ menores al sistema sin cloruros, la probeta D tiene un valor de $20\text{K K}\Omega\text{-cm}^2$ mayor respecto a la varilla del sistema sin cloruros, corroborando que el sistema es altamente resistivo como lo evaluó Bertocci ⁽⁸⁰⁾ en probetas de concreto. En el diagrama de Bode se puede observar una separación de las resistencias entre la varilla 1 y 7, siendo de medio orden de magnitud la diferencia entre ellas y caracterizada por una línea horizontal, es decir de pendiente cero donde se iguala la R_c y la R_{tc} .

La técnica de impedancia presenta evidencia de que el sistema es completamente resistivo y no permite obtener información sobre el posible estado de la varilla, así como el tipo de corrosión presente como lo han observado Cheng et. al. ⁽⁷¹⁾. De esta manera para complementar el estudio del acero en concreto se recurrió a la técnica de ruido electroquímico.

4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

El arreglo electródico 1 pertenece a las figuras 3.7 hasta la figura 3.20, el arreglo electródico 2 corresponde de la figura 3.21 a la 3.32 y el arreglo electródico 3 pertenece a las figuras 3.33 a la 3.38, para los sistemas sin cloruros y con cloruros. En estas figuras se hace referencia a la norma ASTM C876-91 (Tabla 1.1) donde establece la probabilidad de corrosión para las series del potencial.

En la figura 3.7 de la varilla 1, presenta durante el transcurso del tiempo de experimentación una tendencia a activarse y lo representa por su valor promedio de -495.98 mV que se encuentra en 90% probabilidad de corrosión. En la misma figura, su correspondiente en corriente se pueden apreciar los transitorios representados por los cambios de amplitud, los cuales se encuentran a los 180, 490 y 950 segundos y que de acuerdo a Burstein⁽⁶³⁾, Dawson⁽⁶⁴⁾, Riley⁽⁶⁵⁾, Okada⁽⁶⁶⁾, Issacs⁽⁶⁷⁾ y Bertocci⁽⁶⁸⁾, los cuales son un comportamiento típico de una etapa de iniciación de picadura para aceros en soluciones de cloruro de sodio (NaCl), caracterizadas por un suave incremento y una rápida caída, en este tipo de etapa se utilizan para analizar los procesos de iniciación, propagación y repasivación de los metales.

En la figura 3.8 de la varilla 2, la serie de tiempo de potencial muestra un comportamiento que de acuerdo con Isaacs⁽⁶⁹⁾, Hashimoto⁽⁷⁰⁾, Hlandky⁽⁷¹⁾ y Searson⁽⁷²⁾ corresponde a fluctuaciones del tipo ascensos y descensos rápidos, notorios a los 300 segundos, después de transcurrir este tiempo trata de recuperar un potencial menos activo obteniendo un potencial promedio -257.95 mV que corresponde a 50% probabilidad de corrosión, es decir tiene un tipo de corrosión incierta debido al hecho de encontrarse parcialmente húmeda dentro de la columna de concreto y con la posibilidad de que la capa protectora del metal se encuentre rompiendo y repasivando nuevamente. En la misma figura, la serie de corriente presenta transitorios correspondientes a los de potencial, observados por los cambios en la amplitud a los 200 segundos, que se han atribuido a la formación de picaduras o eventos localizados en aceros⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ y pueden ser referidas al valor de la desviación estándar como 1.79×10^{-8} .

De la figura 3.9 a la figura 3.13 corresponden a las varillas 3, 4, 5, 6 y 7, de manera general, presentan en sus series de tiempo en potencial una tendencia hacia una zona de pasivación acompañada de fluctuaciones ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾, que tienen ascensos lentos y descensos rápidos, no uniformes, en el intervalo de tiempo. Presentan 10% de probabilidad de corrosión en sus valores promedio debido al rompimiento y regeneración de la capa pasiva. En las mismas figuras correspondientes a las serie de corriente de estas varillas, se pueden observar los transitorios locales correspondientes a las señales de potencial que son definidas por los cambios de amplitud e interpretadas como los valores en la desviación estándar, como en el caso de la varilla 1 y 2 se han establecido como eventos locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾.

En la figura 3.14 muestra para la varilla 1 en la serie de tiempo en potencial, una clara tendencia a la activación marcada en su potencial promedio -612.22 mV y situándola en un 90% probabilidad de corrosión. Esto puede ser debido al encontrarse en un medio activo, presentando un potencial mayor al sistema sin cloruros para la varilla 1 y con la posibilidad de que la capa pasiva se esté rompiendo. Su correspondiente serie de tiempo en corriente presenta cambios en la amplitud por los transitorios locales, los cuales pueden ser observados en todo el intervalo de tiempo como un tipo de corrosión local ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ y obteniendo una desviación estándar de 2.1×10^{-9} .

En la figura 3.15 presenta para la varilla 2 en la serie de tiempo en potencial, una tendencia hacia la activación acompañada de fluctuaciones ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ rápidas con un valor de potencial promedio -339.91 mV y 90% probabilidad de corrosión. Con ello se podría establecer que se encuentra en un medio

parcialmente húmedo y por lo tanto en un sistema que facilita el posible rompimiento de la capa pasiva del metal. En la misma figura de corriente se observan los transitorios o eventos locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ con recuperación rápida y lenta a los 800 segundos, acompañados con cambios de amplitud (desviación estándar = 3.6×10^{-9}) pudiéndose establecer un tipo de corrosión localizada con pocos eventos.

De la figura 3.16 a la figura 3.20 corresponden al comportamiento de las varillas 3, 4, 5, 6 y 7 en las series de potencial, de manera general presentan una tendencia hacia una actividad corrosiva que el sistema sin cloruros, ubicado en 10% de probabilidad de corrosión o de bajo riesgo de corrosión por los valores de potencial presentados. En sus respectivas series de corriente se pueden apreciar de manera general los eventos locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ manifestados por los transitorios que aumentan y disminuyen rápidamente en el intervalo de tiempo y que se pueden observar claramente en los cambios de amplitud o por medio de sus valores de desviación estándar (Ver tabla 3.1).

En el arreglo electródico 2 del sistema sin cloruros, figuras 3.21 de la varilla 2 en la serie en potencial, manifiesta una tendencia hacia valores de potencial menos activos acompañada de fluctuaciones ⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾ que decaen y se recuperan en el intervalo de tiempo, el valor de potencial promedio es -254.41 mV y se ubica en 50% probabilidad de corrosión, la cual es muy semejante al obtenido en el Arreglo 1 sin cloruros diferido por -3.54 mV y con la misma posibilidad de rompimiento y repasivación de la capa protectora sobre el metal. En la misma figura para la serie de tiempo en corriente, se observa que los transitorios locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ son más suaves en el transcurso del tiempo lo cual se

refleja en el cambio de amplitud, con una desviación estándar de 1.4×10^{-9} , equivalente en orden de magnitud al Arreglo 1.

Las series de potencial para las varillas 3 y 4, figuras 3.22 y 3.23, muestran tendencias claras y suaves hacia una pasivación y sus valores promedio de potencial 121.80 mV y 127.80 mV se localizan en 10% probabilidad de corrosión que son menos activos a las demás varillas. En las figuras 3.24, 3.25 y 3.27 que corresponden a las varillas 5, 6 y 7, presentan tendencias claras hacia valores de activación menos activos acompañadas de una recuperación del potencial. Sus valores promedio de potencial de 93.79 mV, 96.69 mV y 103.63 mV se encuentran en 10% probabilidad de corrosión. Sus correspondientes series de tiempo en corriente permiten observar eventos localizados claros ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ que se pueden apreciar por medio de los cambios de amplitud en el intervalo de tiempo.

Del mismo Arreglo, pero ahora con cloruros, la figura 3.27 de la varilla 2 en la serie de potencial, presenta un comportamiento típico de activación por su decremento en los valores de potencial y su valor promedio -334.53 mV lo ubica en 90% probabilidad de corrosión, lo cual difiere -5.38 mV al Arreglo 1 con cloruros. En la misma figura para la serie en corriente, muestra transitorios locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ menos estables acompañados de una desviación estándar 3.2×10^{-9} .

De la figura 3.28 a la figura 3.32 corresponden a las varillas 3, 4, 5, 6 y 7, de manera general presentan tendencias claras hacia la activación por sus valores promedio de potencial (Ver tabla 3.1) son menos activos que el Arreglo 1, encontrándose en 10% probabilidad de corrosión o de bajo riesgo. En sus correspondientes series de corriente presentan transitorios locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ suaves

en el transcurso del tiempo y que fácilmente pueden ser apreciados por los cambios de amplitud en la misma Tabla.

En el arreglo electródico 3 del sistema sin cloruros, figura 3.33, en la serie de potencial se presenta una tendencia clara hacia la pasivación, es decir se dirige hacia valores de potencial más nobles al transcurrir el tiempo, su valor de potencial promedio -441.85 mV se puede ubicar en 90% de probabilidad de corrosión. En la serie de corriente se puede observar un decaimiento exponencial claro, aparentemente sin algún evento localizado y obteniendo de ello una desviación estándar de 3.1×10^{-5} .

Las figuras 3.34 y 3.35 presentan comportamientos semejantes, con variaciones del potencial en el intervalo de tiempo y sus valores promedio de potencial son -449.01 y -458.37 mV respectivamente indican un 90% probabilidad de corrosión, estos valores pueden ser adoptados por la varilla 1. En la serie de corriente de igual forma muestran comportamientos semejantes, representadas con una tendencia de caída exponencial y observando para el caso de la figura 3.34 pequeños transitorios locales ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ a los 300 segundos, sus valores de desviación estándar 1×10^{-5} y 3.2×10^{-6} .

Para el sistema con cloruros, figura 3.36, la serie de potencial presenta una tendencia clara hacia la pasivación decreciendo su valor de potencial 4 mV en 1024 segundos. Su valor de potencial promedio -601.06 mV, se puede ubicar en 90% probabilidad de corrosión. En la serie de corriente muestra un decaimiento exponencial claro, sin aparecer algún evento localizado y obteniendo de ello una desviación estándar de 4.9×10^{-5} .

La figura 3.37 en la serie de potencial se puede observar una tendencia hacia valores de potencial más activos y su valor de potencial promedio -586.30 mV se ubica en 90% probabilidad de corrosión. En la serie de corriente se puede apreciar los transitorios lentos localizados ⁽⁶³⁻⁶⁸⁾ en todo el intervalo de tiempo de medición con un valor de desviación estándar 4.2×10^{-5} .

La figura 3.38 para la serie de potencial muestra una tendencia hacia la zona de activación acompañada de pequeñas fluctuaciones rápidas y lentas en el lapso de 1024 segundos. Su valor de potencial promedio -615.45 mV se puede situar en 90% de probabilidad de corrosión. La serie de corriente presenta una tendencia semejante a la figura 3.36 con un decaimiento exponencial claro y sin la presencia de algún evento localizado, obteniendo de ello una desviación estándar de 1×10^{-6} .

Las series de tiempo han sido una herramienta para poder interpretar el estado electroquímico y de alguna manera el sentido físico de los comportamientos para cada varilla embebida en el concreto analizadas mediante las gráficas, pudiendo ser comparadas en potencial con la norma ASTM C876-91 y estableciendo una equivalencia respecto a la probabilidades de corrosión para todas las varillas en los dos sistemas, bajo los tres arreglos propuestos. Con ello se logra determinar potencialmente la varilla 1 presenta una actividad mayor a las demás varillas

Respecto a la velocidad de corrosión, en el arreglo 1 se puede apreciar en la figura 3.39 para el sistema sin cloruros que, la varilla 1, 2 y 7 presentan una tendencia de acuerdo a la Tabla 4.1 de Tronconis et.al.⁽¹⁸⁾, donde establecen que el nivel de corrosión es muy elevada, y para las varillas 3, 4, 5 y 6 tienen un nivel

de corrosión despreciable. En la misma figura para el sistema con cloruros, tiene una tendencia para todas las varillas que corresponden a un nivel de corrosión muy elevado, las más destacables son la varilla 3, 5 y 6.

La figura 3.40 establece el comportamiento del índice de picado para el arreglo 1 determinado para los dos sistemas como un tipo de corrosión localizado, de acuerdo a la Tabla 1.5 ⁽⁶⁴⁾ lo cual se puede llegar a interpretar que la capa pasiva del acero de refuerzo se está rompiendo o reestableciendo en una determinada área.

Tabla 4.1 Clasificación de los valores de $V_{\text{corrosión}}$ en términos de vida útil ⁽¹⁸⁾.

V corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nivel de Corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1-0.5	Moderado
0.5-1	Elevada
> 1	Muy elevada

En la figura 3.41 de sistema sin cloruros y arreglo 2, se puede observar las varillas 2 y 7 que tratan de tener una tendencia hacia un nivel de corrosión elevada y las varillas 3, 4, 5 y 6 su velocidad de corrosión es despreciable. En la misma figura en el sistema con cloruros, las varillas 2, 5 y 7 su tendencia es hacia un nivel de corrosión localizada, mientras en las demás varillas el nivel de corrosión es despreciable (Tabla 4.1). En su índice de picado, figura 3.42, se observa claramente que los dos sistemas presentan un tipo de corrosión localizado aunque presente diferentes velocidades de corrosión despreciables, se puede distinguir el tipo de corrosión que está prevaleciendo en los dos sistemas a tratar.

En la figura 3.43 se presenta la velocidad de corrosión de las varillas para el arreglo 3. La tendencia que presenta en ambos sistemas (con y sin cloruros) es bastante semejante y el nivel de corrosión que presentan es más elevado, encontrando un mayor desplazamiento para el sistema con cloruros como se ha venido observando en los arreglos 1 y 2. Con respecto al índice de localización (Figura 3.44) se puede observar que el tipo de corrosión es mixto, excepto para el par 1-3 y 1-4 donde adopta un tipo de corrosión localizada ⁽⁵⁵⁾ y pudiendo ser que la varilla 1 este determinando el proceso de corrosión, lo cual difiere de los arreglos 1 y 2.

Los resultados obtenidos de la Tabla 3.7 aportan información acerca de la variación instantánea del ruido para cada varilla. Aunque los valores difieren por un orden de magnitud entre los arreglos 1 y 2, sólo un valor difiere de 3 órdenes de magnitud para el arreglo 3. Con ello se puede contemplar la posibilidad de un comportamiento semejante entre los sistemas haciendo referencia de alguna forma a las figuras 3.45 hasta la 3.50, de las cuales se observan los momentos oscilatorios que tiene el ruido cada 0.5 segundos, se puede contemplar de manera física el comportamiento que tiene la capa pasiva cuando tiene estados de activación, pasivación y repasivación del acero de refuerzo embebido en concreto para ambos sistemas. Estas gráficas pueden llegar a ser una herramienta poderosa al igual que las series de tiempo, al tratar de establecer el momento por el cuál se obtienen diferentes comportamientos en las varillas. Por ejemplo, se han escogido de manera visual por representar los movimientos oscilatorios de ambos sistemas, la varilla 7 en el arreglo 1, la varilla 6 en el arreglo 2 y el par 1-5 del arreglo 3.

Analizando los espectros de potencial del voltaje y de la corriente para el arreglo 1 se puede observar en la figura 3.51 (a) el sistema sin cloruros, muestra una amplitud de ruido en frecuencias bajas más alta de $50 \text{ dB/Hz}^{1/2}$ y el sistema con cloruros de $35 \text{ dB/Hz}^{1/2}$. Ambos sistemas tienen una pendiente de -20 dB/década ^(59, 71-73) obtenida de frecuencias altas para la varilla 1. En la figura 3.51 (b) del sistema sin cloruros, presenta un nivel de ruido de $-70 \text{ dB/Hz}^{1/2}$ que difiere $-40 \text{ dB/Hz}^{1/2}$ del sistema con cloruros y se observa en frecuencias altas una menor dispersión, con lo cual se trata de asociar a la ruptura de la capa pasiva en el transcurso del tiempo ^(59 y 71) mediante las reacciones electroquímicas del Fe.

La figura 3.52 (a) muestra el espectro de potencia del sistema sin cloruros, el cual presenta un ataque por picadura para todas las varillas por el valor de la pendiente de -20 dB/década ^(59, 71-73). El nivel de ruido más alta la tiene la varilla 3 con $55 \text{ dB/Hz}^{1/2}$, le sigue la varilla 2 con $40 \text{ dB/Hz}^{1/2}$, la varilla 4 y 5 de $50 \text{ dB/Hz}^{1/2}$ y la varilla 6 y 7 $32 \text{ dB/Hz}^{1/2}$. Aquí se podría entender que conforme aumenta la distancia entre las varillas, la presencia de óxidos o productos de corrosión son menores a las observadas en frecuencias altas ⁽⁷⁵⁾. En la figura 3.52 (b), presenta un nivel de ruido en un rango aproximado de $-100 \text{ dB/Hz}^{1/2}$ para la varilla 2 hasta la varilla 7, mientras que en frecuencias altas presenta una amplitud de dispersión homogénea.

La figura 3.53 (a) en el sistema con cloruros, el espectro de potencia para las varillas 2, 3, 4, 5, 6 y 7 presenta un tipo de ataque por picadura debido al valor de la pendiente de -20 dB/década ^(59, 71-73) obtenida a partir de frecuencias altas. La amplitud es observada en frecuencias bajas menor para la varilla 3 de

22 dB/Hz^{1/2}, le continúa la varilla 2 y 6 con 30 dB/Hz^{1/2}, varilla 4 y 5 de 35 dB/Hz^{1/2} y la varilla 7 de 40 dB/Hz^{1/2}. En la figura 3.53 (b) el nivel de ruido tienen un rango más amplio entre -88 dB/Hz^{1/2} y -115 dB/Hz^{1/2}. En el caso específico de las varillas 6 y 7 se logran observar mayores cambios de amplitud con respecto a las demás varillas, siendo menos homogéneas las oscilaciones.

En la figura 3.54 (a) correspondiente al arreglo 2, el espectro de potencia muestra una amplitud en frecuencias bajas para la varilla 2 de 40 dB/Hz^{1/2} en el sistema sin cloruros y para el sistema con cloruros de 55 dB/Hz^{1/2}. Sus pendientes son -20 dB/década ^(59, 71-73) que corresponden a un ataque por picaduras. En la figura 3.54 (b) de la misma figura se puede observar la diferencia entre el sistema sin y con cloruros de -24 dB/Hz^{1/2}, siendo de mayor valor el sistema con cloruros con cambios constantes de amplitud homogéneas en frecuencias altas y muy variables en el sistema sin cloruros.

La figura 3.55 (a) presenta en todas sus pendientes valor de -20 dB/década ^(59, 71-73), lo cuál establece que tiene ataque por picadura y el rango de amplitud en frecuencias bajas tiene un rango entre 70 dB/Hz^{1/2} y 75 dB/Hz^{1/2} para las varillas 3, 5, 6 y 7 excepto para la varilla 4 con 50 dB/Hz^{1/2}. En la figura 3.54 (b) el nivel de ruido en corriente es de un rango aproximado de -98 dB/Hz^{1/2} a -113 dB/Hz^{1/2}, mostrando oscilaciones homogéneas en frecuencias altas.

En la figura 3.56 (a) correspondiente al arreglo 2, se aprecian espectros muy definidos de los cuales podemos observar las pendientes de -20 dB/década ^(59, 71-73) para las varillas de la 3 a la 7 y establecer el ataque por picadura, obtenida a frecuencias altas con dispersiones menores a las anteriores figuras. En la figura 3.56 (b) de corriente, la amplitud o el nivel de ruido toma diferentes

valores, como el caso de la varilla 3 de $-78 \text{ dB/Hz}^{1/2}$, varilla 4 de $-107 \text{ dB/Hz}^{1/2}$, varilla 5 de $-80 \text{ dB/Hz}^{1/2}$, varilla 6 $-82 \text{ dB/Hz}^{1/2}$ y varilla 7 $-103 \text{ dB/Hz}^{1/2}$, y al pasar a frecuencias altas los espectros presentan una cierta homogenización, excepto para la varilla 6, la cual posiblemente no sufra tantos cambios activacionales por tener un comportamiento casi lineal.

La figura 3.57 (a) y (b) correspondiente al arreglo 3, se observan que los 3 pares tienen claramente una pendiente de -20 dB/década correspondiendo a un ataque localizado y en frecuencias altas las dispersiones son bastante homogéneas y definidas. En la figura 3.58 (a) y (b) de igual forma los espectros son semejantes al sistema sin cloruros, favoreciendo un ataque por picaduras con la pendiente de -20 dB/década ^(59, 71-73) y en frecuencias altas la dispersión es definida y clara, pudiendo establecer que la capa pasiva se rompe activamente en periodos cortos en el par 1-4, como se puede observar en la series de tiempo para este arreglo de las figuras 3.34 y 3.37.

Mediante los espectros de voltaje y corriente se ha determinado una pendiente de -20 dB/década , pudiendo ser relacionada a un tipo de ataque localizado ^(59, 71-73) en los dos sistemas sin y con cloruros con los tres arreglos propuestos.

En el apartado 3.3.13 de resultados obtenidos mediante espectros de impedancia del ruido, se ha realizado un breve cálculo de la capacitancia a partir de las figuras 3.59 hasta la figura 3.64 y de la correspondiente resistencia a la transferencia de carga a frecuencias de 0.001 Hz y 0.1 Hz mediante la siguiente ecuación ^(62 y 76):

$$C = \frac{1}{\omega * R} \equiv C = \frac{1}{2\pi f * R} \quad (\text{ec. 4.1})$$

y realizando un análisis adimensional se tiene:

$$C = \frac{1}{\frac{1}{\text{seg}} * \frac{\text{Volt}}{\text{Amper}}}, C = \frac{\text{Amper} * \text{segundo}}{\text{Volt}} \equiv C = \frac{\text{Coulomb}}{\text{Volt}} \equiv \text{Faraday}$$

Mediante la ecuación 4.1 se obtuvieron valores de las capacitancias (Ver valores en la Tabla 3.8), estos valores podrían estar relacionados con los comportamientos acerca de la evolución de una picadura ⁽⁶⁷⁾ del metal y ser asociados a los valores de pendiente obtenidos a través de los espectros de impedancia del ruido, logrando con ello relacionar el tipo de corrosión establecido en el sistema sin y con cloruros; es decir, la capacitancia puede estar relacionada con la concentración de iones acumulados en la superficie del metal ⁽⁷⁹⁾, llevando a cabo el transporte de especies para provocar el rompimiento o repasivación de la capa de óxido.

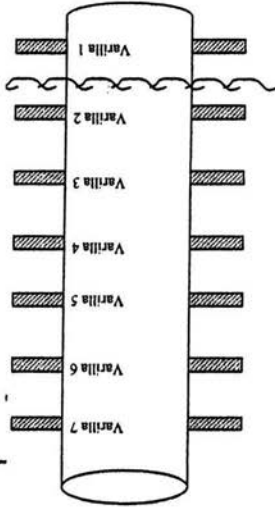
Es por ello que se obtienen valores pequeños de capacitor dentro del sistema sin y con cloruros a frecuencias de 0.001 y 0.1 Hz, en el caso del arreglo 2 del sistema sin cloruros para la varilla 3, presenta una capacitancia de 0.040 $\eta\text{F}/\text{cm}^2$ y una resistencia de $400 \times 10 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}$ a la frecuencia de 0.001 Hz. Estos valores no son en cambio despreciables en las reacciones electroquímicas del Fe y el O_2 (ver mecanismo en el apartado 1.4.1) producidas en la interfase metal-electrolito (concreto).

Estos valores de capacitancia han permitido separar estas variables de trabajo y con ello se pudo discernir el comportamiento tan resistivo del sistema,

sin y con cloruros, que se obtuvo mediante el análisis con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, encontrando que a frecuencias de 1 mHz la técnica tiene limitaciones en estos sistemas, mientras que la técnica de ruido electroquímico fue capaz de determinar otro tipo de variables, como el tipo de corrosión.

A continuación se propone un esquema de diseño acerca de la diferente actividad corrosiva de las varillas embebidas en concreto, mediante los parámetros de la ASTM C876-91 (probabilidad de corrosión), $V_{\text{corrosión}}$ (niveles de corrosión), índice de picado (tipo de corrosión esperada), tipo de ataque (valor de la pendiente), series de tiempo (fluctuaciones más pronunciadas) y Rn (a la velocidad de 0.5 segundos).

4.3.1. Cuadro de Resultados del Arreglo 1.



Varilla	ASTM C876-91	V_{corr}	Índice de Pícaro	Pendientes	Serie de Tiempo (0.5 seg)	R_n
1	90	ME	L	P	EL	AO
2	50	ME	L	P	EL	AO
3	10	D	ME	L	P	EL
4	10	D	ME	L	P	EL
5	10	D	ME	L	P	EL
6	10	D	ME	L	P	EL
7	10	ME	L	P	EL	AO

➤ **ASTM C8796-91.** 90% Probabilidad de Corrosión, 50% Probabilidad de Corrosión y 10% Probabilidad de

Corrosión.

➤ $V_{corrosión}$. ME.- Muy elevado, E.- Elevada, M.- Moderada y D.- Despreciable.

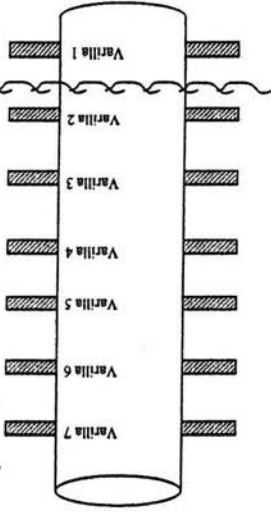
➤ **Tipo de Corrosión esperada.** U.- Uniforme, M.- Mixta y L.- Localizada.

➤ **Valor de Pendiente.** P.- Pícaro \equiv -20 dB/década y U.- Uniforme \equiv -40dB/década.

➤ **Serie de Tiempo.** EL.- Eventos Localizados.

➤ R_n (0.5 seg), AO.- Actividad Oscilatoria.

4.3.2. Cuadro de Resultados del Arreglo 2.



Varilla	ASTM C876-91	V_{corr}	Índice de Pícaro	Pendientes	Serie de Tiempo (0.5 seg)	Rn
1	-	-	-	-	-	-
2	50	90	D	D	L	L
3	10	10	D	D	L	L
4	10	10	D	D	L	L
5	10	10	D	D	L	L
6	10	10	D	D	L	L
7	10	10	D	D	L	L

➤ **ASTM C8796-91.** 90% Probabilidad de Corrosión, 50% Probabilidad de Corrosión y 10% Probabilidad de Corrosión.

➤ **Corrosión.** ME.- Muy elevado, E.- Elevada, M.- Moderada y D.- Despreciable.

➤ **Tipo de Corrosión esperada.** U.- Uniforme, M.- Mixta y L.- Localizada.

➤ **Valor de Pendiente.** P.- Pícadura \equiv -20 dB/década y U.- Uniforme \equiv -40dB/década.

➤ **Serie de Tiempo.** EL.- Eventos Localizados.

➤ **Rn (0.5 seg).** AO.- Actividad Oscilatoria.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1. CONCLUSIONES.

- La técnica de Potencial Electroquímico ha determinado para el sistema sin cloruros y con cloruros, una diferencia de tendencias entre la varilla 1 y 2; mientras entre las varillas restantes no se logró observar dicha diferencia.
- La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica presentó una limitante a la frecuencia de 0.1 Hz, debido a que se obtuvieron comportamientos de tipo resistivo en el intervalo de 0.1 a 10,000 Hz con respecto a la varilla 1 y varilla 7. Por ello fue necesario recurrir a emplear la técnica de Ruido Electroquímico que determinó un estado capacitivo del acero de refuerzo a frecuencias de 0.001 a 1 Hz.
- No se encontró la tendencia esperada en cuanto a la corrosión respecto a la altura de las varillas de acero. Sin embargo, los arreglos propuestos pudieron ser capaces de permitir una comparación entre un sistema libre de cloruros, los cuales presentaron comportamientos semejantes en relación al estado prevaleciente del acero de refuerzo.
- Los valores promedio de Velocidad de Corrosión han permitido establecer el estado real del acero de refuerzo, observándose que para el arreglo 2 en solución contaminada por cloruros estos valores son menores a los esperados por tratarse de un medio agresivo.
- Las gráficas de Resistencia del Ruido respecto al tiempo, obtenidas en intervalos de 0.5 segundos, permitieron observar un comportamiento de tipo oscilatorio del acero de refuerzo como una respuesta inmediata al proceso de corrosión.

- El tipo de corrosión imperante encontrado en los 2 sistemas estudiados, sin y con cloruros, a través los parámetros de Índice de Localización y registros de tiempo, corresponde a corrosión localizada.
- La técnica de Ruido Electroquímico es una herramienta útil para determinar los diferentes tipos de corrosión que presentan las varillas de acero de refuerzo en cualquier ambiente, y mediante los análisis de registros de tiempo y espectros se obtienen parámetros importantes como el Índice de Localización, Valores de Pendientes, Resistencia al Ruido y Capacitancias que permiten establecer un criterio acerca del estado corrosivo de la armadura metálica.

Capítulo 6

Referencias

1. B. P., Castro, et.al., Corrosión en Estructuras de Concreto Armado, México D.F. (2001).
2. Diseño y Control de Mezclas de Concreto, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C., México 1992, pág. 188.
3. P. K. Mehta and P. Monteiro, Structure, properties and materials, Prentice Hall 2a. Ed. New Jersey 1986, pag. 52,163.
4. W. A., Cordon, H.A. Gillespie, Variables in Concrete Aggregates and Portland Cement which Influence the Strength of Concrete. ACI J. Proc., 60, (1963), pp.1029
5. Proporcionamiento de Mezclas, Concreto Normal, Pesado y Masivo, ACI 211.1, pp. 13-14.
6. B. P. Castro, Tesis de Doctorado, Difusión y Corrosión por Iones Cloruro en el Concreto Reforzado, UNAM, México D.F. (1995), pp18, 20-21.
7. A.W. Beeby, Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete and its Relation to Cracking. The Struct. Eng., 3, 56^a, (1978), pp.77-81.
8. S. Ahmad, Reinforcement Corrosion in Concrete Structures, its Monitoring and Service Life Prediction-a Review, Cement Conc. Com., 25, (2003), pp.459-471.
9. K. Tuutti, Corrosion on Steel in Concrete, CBI Forskning Research, Swedish Con. Res, (1982), pp.486.
10. J. A. González, C. Andrade, C. Alonso, S. Feliú, Comparison of Rates of General Corrosion and Maximun Pitting Penetration on Concrete Embedded Steel Reinforcement, Cem. Conc. Res., 25, (1995), pp.257-264.
11. O. Tronconis, A. Romero, C. Andrade, P. Helene, I. Díaz, Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, 2a. Edición, CYTED, Madrid (1998), p.59, 36., 43, 41, 19, 27, 134, 92.
12. G.K. Glass, B. Reddy, N. R. Buenfeld, The application of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete, Corrosion Science 42, (2000), pp.2013-2021.
13. P. Aurora, B. N. Popov, B. Haran, M. Ramasubramanian, S. Popova and R. E. White, Corrosion Initiation Time of Steel Reinforcement in Chloride Environment –a One Dimensional Solution, Corrosion Science, 39, (1997), pp.739-759.

14. A. V. Saetta, R. V. Scotta and R. V. Vitalini, *ACI Materials Journal* 90, (1993) , p. 441.
15. M. Bouffiza, K. Skai, N. Banthia and H. Yoshida, Prediction of Chloride Ions Ingress in Uncracked and Cracked Concrete, *ACI Materials Journal* 100, (2003).
16. P. K. Metha, *Performance Concrete in the Marine Environment*, ACI SP-65, pp. 1-20.
17. Elaboración, Colocación y Protección del Concreto en Climas Fríos y Calurosos ACI 305 y ACI 306, Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C., pág. 66.
18. G. Mays, *Durability of Concrete Structures, Investigation, Repair, Protection*, London (1992).
19. K. Tuutti, *Corrosion of Steel in Concrete*, Swedish Cement and Concrete Institute (CIB) nº 4-82, Stockholm (1982).
20. L. J. Parrott, Design for Avoiding Damage due to Carbonation – Included Corrosion, SP-145-15 International Congress on Durability of Concrete, Nice France – CANMET – Malhotra Ed., (1994), pp. 283-298.
21. R. Bakker, Prediction of Service Life Reinforcement in Concrete under Different Climatic Conditions at Given Cover, Corrosion and Protection of Steel in Concrete International Conference, Sheffield (U.K.), R.N. Swamy Ed., (1964).
22. S. Ahmad, Reinforcement Corrosion in Concrete Structures, its Monitoring and Service Life Prediction- a Review, *Cement and Concrete Composites*, 25, (2003), pp.459-471.
23. W. T. Scannell, et.al., Assessment of Physical Condition of Concrete Bridge Components, Concorr Inc., *Concrete Corrosion Specialists*, July 1996, pp.9-13.
24. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3ª. Edition, Mc Graw-Hill Publishing Company, (1967).
25. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2ª.ed., Prentice Hall, N. J., USA (1996).
26. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press Ltd. (1996).

-
27. J. Ávila, J. Genescá, Más allá de la Herrumbre, La Ciencia desde México, No.9, Ed. Fondo de Cultura Económica, México (1989).
 28. C. Andrade, Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTM STP 1065, (1990), p.82.
 29. H. Arup, Danish Corrosion Centre-Newsletter (1979) No.2.
 30. R.F. Strafull, Highway Research Record 433 (1973)
 31. Y. Ohama, Polimer-based Materials for Repair and Improved Durability: Japanese Experience, Construction and Building Materials, 10, no.1, (1996), pp.77-86.
 32. KGC Berkeley, S. Pathmanaban, Cathodic Protection of Reinforcement Steel in Concrete, Butterwork (1990).
 33. D.C. Popock, Societies, Standar and Working Parties- The Present Position in Concrete, Butterwork (1990).
 34. CENT/TC262/SC2/WG2, "Cathodic Protection of Steel in Concrete- Part one: Atmospherically Exposed Concrete", in print.
 35. Cathodic Protection of Reinforcement Steel in Atmospherically Exposed Concrete Structures, NACE RP0290-90, Houston, TX, (1990).
 36. R.H. Heidersbach, Cathodic Protection, Metals Handbook, 9ª. Ed. ASTM.
 37. J. Morgan, Cathodic Protection, 2a. Ed., NACE (1993).
 38. M. C. Vadillo, Tesis de Licenciatura, Protección Catódica por Ánodos de Zinc de las Armaduras Metalicas en Concreto, UNAM, México D.F., (2001), p.16.
 39. N.P. Mailvaganam, Repair and Protection of Concrete Structures, Ed. CRC Press, London (1992).
 40. R. Allen, S. Edwards and J. Shaw, The Repair of Concrete Structures, London (1993).
 41. L.A. Kuhlmann, Performance History of Latex Modified Concrete, ACI SP.69, (1981).
 42. D.V. Reddy, Cost-Effective Repairs of Marine Concrete Piles Proyect, Florida Atlantic University, Boca Raton, FL (2003).
 43. J. Mendoza, R. Durán, J. Genescá, "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión", I.M.P. & UNAM, México D.F.

-
44. D.C. Silverman, "Primer on the AC Impedance Technique", *Electrochemical Techniques for Corrosion Engineering*, NACE 1986, pp.73-78.
 45. "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Application Note AC-1, EG&G Princeton Applied Research, pp. 1-10.
 46. A. A. Sagues, "Impedance Electroquímica para la Medición de Corrosión de Acero en Hormigón Armado".
 47. J. Genescá, *Notas: Fundamentos de Corrosión*, UNAM, México D.F. (2001).
 48. H. Rieger, *Corriente Alterna*, Ed. Siemens Aktiengesellschaft, España (1987) p.11.
 49. J. Malo, J. Uruchurtu, *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión: La técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión*, UNAM, México D.F., (2001), pp.93-105.
 50. D.A. Eden, K. Hladky, D.G. John and J.L. Dawson, *Corrosion* 86, paper 274, NACE International, (1986).
 51. J. Chen, W. Bogarts, *Corrosion Science*, 37, (1995), pp. 1839-1845.
 52. R. Cottis, S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE International, (1999).
 53. J. Botana, M.M. Bárcena, A. Aballe, *Ruido Electroquímico, Métodos de Análisis*, 7ª Ed., p.36, 48-49, 39
 54. J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey and D.C. Silverman, Ed. ASTM, (1996), pp. 446-470.
 55. D.A. Eden and A.N. Rothwell, *Corrosion* 92, paper 292, NACE Houston, E.E.U.U., (1992).
 56. D.A. Eden, *Journal Electrochemical Society*, 141, (1994), p.1402.
 57. U. Berticci and F. Huert, *Corrosion* 51, (1995), p. 131.
 58. C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam, *Electrochim. Acta*, 31, (1986), pp.1025.
 59. F. Mansfield and H. Xio, *J. Electrochem. So.*, 140, (1993), pp.2205-2209.
 60. D.A. Eden, K. Hladky, D.G. John and L.L. Dawson, *Corrosion* 86, paper 274, (1986).
 61. J.B. Lumsden, M. Kending and S. Jeanjaquet, *Corrosion* 92, paper 224, (1992).
 62. Y.F. Cheng, J.L. Luo and M. Wilmont, *Corrosion* 98, paper 389, (1998).
 63. G.T. Burstein, P.C. Pistorius and S.P. Mattin, *Corrosion Science*, 35, (1993) pp 57-62.

-
64. J.L. Dawson, *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications ASTM STP 1277*, West Conshohoken, PA (1996).
 65. A.M. Riley, D.B. Wells and D.E. Williams, *Corrosion Science*, 32, (1991), pp. 1307-1313.
 66. T. Okada, *J. Electrochem. Soc.*, 131, (1984), pp. 241-247.
 67. H. S. Isaacs and Y. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 132, (1985), pp. 1288-1293.
 68. U. Bertocci, and Y. Yang-Xiang, *J. Electrochem. Soc.*, 131, (1984), pp. 1011-1017.
 69. H.S. Isaacs, *Corrosion Science*, 29, (1989), pp 313-323.
 70. M. Hashimoto, S. Miyajima and T. Murata, *Corrosion Science*, 33, (1992), pp 885-904.
 71. K. Hladky and Dawson, *Corrosion Science*, 21, (1981), pp 317-322.
 72. P.C. Searson and J.L. Dawson, *J. Electrochem. Soc.*, 135, (1988), pp. 1908-1915.
 73. J. Uruchurtu and J.L. Dawson, *Corrosion*, 43, (1987), pp. 19-26.
 74. K. Hladky and J.L. Dawson, *Corrosion Science*, 22, (1982), pp. 231-237.
 75. E. Almeida, L. Mariaca, A. Rodriguez, J. Uruchurtu and M. Veloz, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, ASTM STP 1277*, (1996), pp. 411-424.
 76. R.A. Cottis, *Corrosion* 96, paper 378, (1996).
 77. R.B. Polder and W.H. Peelen, *Cement and Concrete Composites*, 24, (2002), pp. 427-435.
 78. W. Morris, A. Vico, M. Vazquez and S.R. Sanchez, *Corrosion Science*, 44, (2002) pp. 81-99.
 79. J. Flis, J.L. Dawson, J. Gill and G.C. Wood, *Corrosion Science*, 32, (1991), pp. 877-892.
 80. U. Bertocci, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications, ASTM STP 1277*, (1996), pp. 39-58.

Capítulo 7

Apéndice

7.1. APÉNDICE.

Probetas sin Cloruros

ECS y Pt colocados en el electroлита Arreglo 1

Probeta A									
Varilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Dstandar (E)	Dstandar (I)	PI	Rn (Ohms)	Icorr(A/cm2)	Vcorr(mm/año)	
1	-45.00	-1.11E-09	7.40E-01	1.27E-09	0.7540	5.83E+08	4.46E-08	5.17E-04	
2	-243.13	-2.11E-09	5.12E-01	1.75E-09	0.6392	2.92E+08	8.89E-08	1.03E-03	
3	-27.40	-2.55E-09	3.13E-01	1.73E-09	0.5612	1.81E+08	1.44E-07	1.67E-03	
4	-15.04	-1.90E-09	2.59E-01	1.38E-09	0.5870	1.87E+08	1.39E-07	1.61E-03	
5	-29.51	-2.06E-09	1.06E-01	1.26E-09	0.5214	8.40E+07	3.09E-07	3.59E-03	
6	-49.50	-1.46E-09	1.51E-02	1.24E-09	0.6479	1.22E+07	2.14E-06	2.48E-02	
7	-26.09	-2.00E-09	4.45E-02	1.73E-09	0.6554	2.57E+07	1.01E-06	1.17E-02	
Probeta B									
Varilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Dstandar (E)	Dstandar (I)	PI	Rn (Ohms)	Icorr(A/cm2)	Vcorr(mm/año)	
1	-495.99	-4.33E-09	2.80E-01	2.64E-08	0.9868	1.06E+07	2.45E-06	2.84E-02	
2	-257.96	1.00E-09	7.74E-02	1.80E-08	0.9984	4.31E+06	6.03E-06	6.99E-02	
3	-21.81	3.91E-10	7.89E-01	2.64E-08	0.9999	2.99E+07	8.69E-07	1.01E-02	
4	-27.63	5.35E-10	2.17E-01	6.07E-09	0.9961	3.58E+07	7.27E-07	8.43E-03	
5	-24.09	5.98E-10	2.45E-01	3.78E-09	0.9877	6.47E+07	4.02E-07	4.66E-03	
6	-42.99	4.73E-10	4.26E-02	5.32E-10	0.7475	8.01E+07	3.25E-07	3.77E-03	
7	-29.96	3.11E-10	6.99E-02	9.79E-09	0.9995	7.14E+06	3.64E-06	4.22E-02	
Probeta C									
Varilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Dstandar (E)	Dstandar (I)	PI	Rn (Ohms)	Icorr(A/cm2)	Vcorr(mm/año)	
1	-444.57	2.61E-09	3.77E-02	2.66E-08	0.9952	1.42E+06	1.83E-05	2.12E-01	
2	-208.25	-5.26E-09	3.83E-02	4.13E-08	0.9920	9.27E+05	2.80E-05	3.25E-01	
3	-44.27	-1.08E-08	6.06E-02	5.02E-08	0.9778	1.21E+06	2.15E-05	2.50E-01	
4	-31.25	4.56E-10	2.17E-02	1.85E-08	0.9997	1.17E+06	2.22E-05	2.58E-01	
5	-19.00	-1.67E-09	3.88E-02	4.72E-09	0.9428	8.23E+06	3.16E-06	3.66E-02	
6	-18.90	-1.28E-09	3.61E-02	9.37E-09	0.9908	3.86E+06	6.74E-06	7.82E-02	
7	26.00	-9.40E-10	4.87E-02	3.31E-09	0.9621	1.47E+07	1.77E-06	2.05E-02	

Probetas con Cloruros
ECS y Pt colocados en el electrolito Arreglo 1

Probeta D		Probeta E		Probeta F				
Vanilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Destandar (E)	Destandar (I)	PI	Rn (Ohms)	icorr(A/cm2)	Vcorr(A/cm2)
1	-604,64	1,10E-09	3,45E-02	2,35E-09	0,9055	1,47E+07	1,7698E-06	2,05E-02
2	-581,71	1,20E-09	4,41E-01	1,78E-09	0,8295	2,48E+08	1,05E-07	1,21E-03
3	-115,18	5,82E-10	1,26E-02	1,65E-09	0,9428	7,64E+06	3,40E-06	3,95E-02
4	-91,91	4,78E-10	2,70E-02	2,57E-09	0,9832	1,05E+07	2,47E-06	2,87E-02
5	-148,38	7,49E-10	6,49E-02	1,82E-09	0,9319	3,37E+07	7,71E-07	8,94E-03
6	-108,52	5,26E-10	5,51E-02	2,14E-09	0,9711	2,57E+07	1,01E-06	1,17E-02
7	-95,87	4,14E-10	9,00E-02	2,29E-09	0,9841	3,93E+07	6,62E-07	7,68E-03
1	-639,31	2,67E-09	9,09E-02	3,19E-09	0,7667	2,85E+07	9,13372E-07	1,06E-02
2	-374,83	1,65E-09	2,34E-01	2,79E-09	0,8608	8,39E+07	3,10E-07	3,59E-03
3	-101,28	6,25E-10	3,66E-02	2,65E-09	0,9733	1,38E+07	1,88E-06	2,18E-02
4	-95,62	6,63E-10	1,71E-02	2,87E-09	0,9744	5,97E+06	4,36E-06	5,05E-02
5	-125,50	6,77E-10	1,67E-02	2,68E-09	0,9696	6,25E+06	4,16E-06	4,83E-02
6	-98,52	8,64E-10	2,22E-02	2,28E-09	0,9351	9,75E+06	2,67E-06	3,09E-02
7	144,66	6,31E-11	7,00E+00	1,66E-09	0,9993	4,22E+09	6,16E-09	7,14E-05
1	-612,23	3,99E-09	5,93E-02	2,15E-09	0,4740	2,77E+07	9,40E-07	1,09E-02
2	-339,91	2,23E-09	3,19E-02	3,64E-09	0,8527	8,78E+06	2,96E-06	3,44E-02
3	-98,00	-1,08E-10	1,49E-02	2,68E-09	0,9992	5,55E+06	4,68E-06	5,43E-02
4	-108,61	8,04E-11	4,95E-02	4,57E-09	0,9998	1,08E+07	2,40E-06	2,78E-02
5	-89,35	1,37E-10	9,54E-02	3,08E-08	1,0000	3,10E+06	8,38E-06	9,73E-02
6	-88,74	9,31E-11	4,52E-02	7,28E-09	0,9999	6,21E+06	4,19E-06	4,86E-02
7	-156,37	2,03E-10	8,56E-02	3,32E-09	0,9981	2,58E+07	1,01E-06	1,17E-02

Probetas sin Cloruros
ECS y Pt colocados en el concreto Arreglo 2

Probeta A		Probeta B		Probeta C				
Varilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Datandar (E)	Datandar (I)	PI	Rn (Ohms)	Icorr(A/cm2)	Vcorr(mm/año)
2	-197,94	-1,38E-09	5,28E-09	5,46E-09	0,9677	3,35E+07	7,75E-07	8,99E-03
3	103,05	3,81E-10	9,90E-09	9,91E-09	0,9993	1,66E+08	1,56E-07	1,81E-03
4	127,21	6,71E-10	3,01E-09	3,08E-09	0,9761	1,07E+09	2,43E-08	2,82E-04
5	149,53	1,27E-09	1,42E-09	1,91E-09	0,7464	1,00E+09	2,59E-08	3,00E-04
6	81,75	6,71E-10	2,36E-10	7,11E-10	0,3315	1,05E+10	2,48E-09	2,88E-05
7	123,65	6,22E-10	1,82E-10	5,53E-10	0,3288	3,50E+09	7,44E-09	8,63E-05
2	-254,42	3,09E-10	7,17E-02	1,40E-09	0,9766	5,11E+07	5,09E-07	5,90E-03
3	121,81	2,39E-10	6,57E+00	5,24E-10	0,9102	1,25E+10	2,08E-09	2,41E-05
4	111,13	4,84E-10	3,15E-08	3,15E-08	0,9761	1,47E+07	1,77E-06	2,05E-02
5	93,80	2,10E-10	2,99E+00	5,84E-09	0,9994	5,13E+08	5,07E-08	5,88E-04
6	96,69	4,65E-10	2,02E+00	1,38E-09	0,9477	1,46E+09	1,78E-08	2,06E-04
7	103,63	3,90E-10	1,51E+00	1,31E-08	0,9996	1,16E+08	2,25E-07	2,61E-03
2	-197,17	8,14E-10	1,75E+00	2,79E-09	0,9599	6,28E+08	4,14E-08	4,80E-04
3	149,43	4,04E-10	4,22E+00	1,16E-07	1,0000	3,65E+07	7,13E-07	8,27E-03
4	116,47	3,08E-10	1,94E+00	3,59E-08	1,0000	5,42E+07	4,80E-07	5,57E-03
5	127,51	1,77E-10	5,91E+00	3,42E-10	0,8884	1,73E+10	1,51E-09	1,75E-05
6	153,59	-3,01E-09	8,10E+00	2,23E-09	0,5951	3,63E+09	7,16E-09	8,30E-05
7	200,63	-2,64E-09	1,64E+00	2,34E-09	0,6646	6,98E+08	3,72E-08	4,32E-04

Pruebas con
Cloruros

ECS y Pt colocados en el concreto Arreglo 2

Prueba D		Prueba E		Prueba F				
Varilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Detandar (E)	Detandar (I)	PI	Rn (Ohms)	icorr(A/cm2)	Vcorr(A/cm2)
2	-397,87	1,72E-09	6,94E-01	2,45E-09	0,8193	2,83E+08	9,20E-08	1,07E-03
3	-87,42	2,25E-10	8,85E-01	2,66E-09	0,9965	3,33E+08	7,81E-08	9,06E-04
4	-50,75	3,17E-10	8,18E-01	1,37E-09	0,9744	5,96E+08	4,37E-08	5,06E-04
5	-108,87	7,76E-10	1,63E+00	8,93E-10	0,7546	1,82E+09	1,43E-08	1,65E-04
6	-66,51	3,75E-10	1,73E+00	6,07E-10	0,8509	2,84E+09	9,14E-08	1,06E-04
7	-49,93	5,61E-10	1,10E+00	8,04E-10	0,8202	1,36E+09	1,91E-08	2,21E-04
2	-351,45	2,47E-10	7,81E-01	8,70E-10	0,8619	8,98E+08	2,90E-08	3,36E-04
3	-75,19	-1,28E-09	1,81E+00	1,65E-09	0,7912	1,10E+09	2,37E-08	2,75E-04
4	-74,36	-8,33E-10	9,24E-01	1,90E-09	0,9163	4,65E+08	5,36E-08	6,21E-04
5	-108,37	1,13E-10	6,82E-01	1,28E-09	0,9982	5,32E+08	4,89E-08	5,67E-04
6	-72,15	4,82E-11	8,94E-02	1,65E-09	0,9996	5,42E+07	4,80E-07	5,57E-03
7	-80,73	-8,89E-11	1,05E+00	2,54E-09	0,8994	4,11E+08	6,32E-08	7,34E-04
2	-334,54	-2,91E-10	7,69E-01	3,19E-09	0,9959	2,41E+08	1,08E-07	1,25E-03
3	-61,94	-1,09E-09	2,97E+00	1,44E-09	0,7976	2,06E+09	1,26E-08	1,46E-04
4	-60,24	3,60E-10	2,39E+00	6,19E-10	0,8643	3,86E+09	6,74E-09	7,81E-05
5	-52,08	-7,04E-10	3,22E+00	1,21E-09	0,8638	2,67E+09	9,75E-09	1,13E-04
6	-52,00	-3,11E-09	5,53E-01	2,18E-08	0,8900	2,53E+07	1,03E-08	1,19E-02
7	-120,27	2,42E-10	3,27E-01	1,03E-09	0,9734	3,18E+08	8,16E-08	9,47E-04

Probetas sin Cloruros
(W1+W2) y ECS colocado en el electrodo Arreglo 3

Probeta A							
	Vanilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Detandar (E)	Detandar (I)	Rn (Ohms)	Icorr(A/cm2)
1-2	-465.92	4.94E-04	3.68E-01	2.45E-09	0.9938	6.65E+03	3.91E-03
1-3	-471.41	2.34E-04	5.55E-01	2.66E-09	0.9985	4.30E+04	6.04E-04
1-4	-474.73	1.57E-04	7.15E-01	1.37E-09	0.9948	4.44E+04	5.86E-04
1-5	-477.60	1.05E-04	5.95E-01	8.93E-10	0.9961	6.40E+04	4.06E-04
1-6	-479.10	8.76E-05	4.22E-01	6.07E-10	0.9970	6.21E+04	4.18E-04
1-7	-480.75	6.86E-05	1.56E-01	8.04E-10	0.9998	1.08E+05	2.40E-04
Probeta C							
	Vanilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Detandar (E)	Detandar (I)	Rn (Ohms)	Icorr(A/cm2)
1-2	-406.31	2.99E-04	1.95E-01	1.05E-05	0.1111	1.85E+04	1.41E-03
1-3	-425.70	1.28E-04	4.55E-01	3.31E-06	0.0551	1.37E+05	1.89E-04
1-4	-426.72	1.19E-04	8.41E-01	1.43E-05	0.1022	5.88E+04	4.42E-04
1-5	-432.05	6.40E-05	6.23E-01	3.45E-06	0.0879	1.80E+05	1.44E-04
1-6	-434.05	5.69E-05	3.45E-01	2.78E-06	0.0773	1.24E+05	2.09E-04
1-7	-433.77	7.90E-05	1.61E-01	4.05E-06	0.0210	3.96E+04	6.57E-04

Probetas con Cloruros
 (V1+W2) y ECS colocado en el electrolito Arreglo 3

Probeta E							
Vanilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Dstandar (E)	Dstandar (I)	PI	Rn (Ohms)	Icor(A/cm2)
1-2	-630.44	1.67E-03	2.87E-01	5.14E-05	0.0307	5.57E+03	4.66E-03
1-3	-638.32	5.05E-04	3.94E-01	2.41E-05	0.0477	1.64E+04	1.59E-03
1-4	-640.76	3.08E-04	1.82E-01	9.73E-06	0.0316	1.87E+04	1.39E-03
1-5	-642.20	2.18E-04	9.73E-02	9.05E-07	0.0041	1.08E+05	2.42E-04
1-6	-643.20	1.64E-04	4.69E-02	1.73E-06	0.0105	2.71E+04	9.60E-04
1-7	-643.67	1.31E-04	1.94E-02	8.51E-07	0.0065	2.28E+04	1.14E-03
Probeta D							
Vanilla	Mediana (mV)	Mediana (mA)	Dstandar (E)	Dstandar (I)	PI	Rn (Ohms)	Icor(A/cm2)
1-2	-578.41	1.84E-03	7.84E-01	9.32E-05	0.0507	8.42E+03	3.09E-03
1-3	-591.93	5.36E-04	7.76E-01	2.51E-05	0.0468	3.09E+04	8.41E-04
1-4	-597.06	2.98E-04	5.41E-01	1.36E-05	0.0457	3.96E+04	6.56E-04
1-5	-599.56	2.12E-04	2.46E-01	1.17E-06	0.0055	2.10E+05	1.24E-04
1-6	-601.23	1.63E-04	1.69E-01	2.32E-06	0.0143	7.25E+04	3.59E-04
1-7	-602.58	1.19E-04	1.80E-01	2.59E-06	0.0219	6.95E+04	3.74E-04