



EFECTO DE MEDIO ALCALINO CONTAMINADO POR CLORUROS EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE VARILLAS SOLDADAS GALVANIZADAS Y SIN GALVANIZAR

Maura Arroyo Olvera
Andrés Antonio Torres Acosta
Mary Teresa Mauricio Zea
Jorge Terán Guillén

**Publicación Técnica No. 566
Sanfandila, Qro, 2019**

SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE

**Efecto de medio alcalino contaminado por cloruros
en la resistencia a la corrosión de varillas soldadas
galvanizadas y sin galvanizar**

Publicación Técnica No. 566
Sanfandila, Qro, 2019

Esta investigación, y consecuente transferencia tecnológica, fue realizada por la Ing. Maura Arroyo Olvera, la TSU Mary Teresa Mauricio Zea, el Dr. Jorge Terán Guillén y el Dr. Andrés Antonio Torres Acosta, de la Coordinación de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural (CIVIE) del Instituto Mexicano del Transporte (IMT).

Se agradece al Lic. Raymundo Cossío Morales, Lic. Martha Murillo e Ing. Víctor Rodolfo Jordán Montaña, de la empresa GALVAQRO, por las facilidades y la disponibilidad para realizar el proceso de galvanizado en las varillas de refuerzo.

Se agradecen los comentarios del Dr. Miguel Martínez Madrid en la elaboración de la presente investigación.

Esta investigación es el producto final del proyecto de investigación interna EI 30/18: "Resistencia a la corrosión de varillas soldadas sin galvanizar y galvanizadas en un medio alcalino contaminado por cloruros".

Contenido

Índice de tablas		v
Índice de figuras		vii
Sinopsis		ix
Abstract		xi
Resumen	ejecutivo	xiii
Introducción		1
Capítulo 1.	Antecedentes	3
Capítulo 2.	Metodología experimental	19
Capítulo 3.	Resultados	21
Capítulo 4.	Análisis de los resultados	31
Capítulo 5.	Conclusiones	37
Bibliografía		39

Índice de tablas

Tabla 1.1	Composición química por colada	4
Tabla 1.2	Composición química por producto	4
Tabla 1.3	Serie electromotriz	11
Tabla 1.4	Criterio equipotencial vs $Cu/CuSO_4$	14
Tabla 1.5	Soluciones poro utilizadas en distintas investigaciones	18
Tabla 3.1	Composición química de la varilla	21

Índice de figuras

Figura 1.1	Diagrama de Graville para estimar la soldabilidad de un acero	4
Figura 1.2	Celda electroquímica	7
Figura 1.3	Constituyentes de la celda de corrosión en un armado de concreto	8
Figura 1.4	Vista esquemática del campo eléctrico y flujo equipotencial en una macrocelda activa/pasiva en acero en el concreto	13
Figura 2.1	Diagrama de la metodología utilizada	19
Figura 2.2	Arreglo experimental para medir la velocidad de corrosión en varillas de refuerzo en solución poro y solución poro + 3.5% NaCl	20
Figura 3.1	Microestructura de ferrita y perlita de la varilla de refuerzo	21
Figura 3.2	Medición del tamaño de grano por comparación a 100X	22
Figura 3.3	Potencial vs. tiempo para todas las varillas evaluadas	23
Figura 3.4	Potencial vs. tiempo de las varillas sin soldar	24
Figura 3.5	Potencial vs. tiempo de las varillas soldadas	24
Figura 3.6	Pendiente que representa la resistencia a la polarización, día 1. Varilla galvanizada inmersa en solución poro	25
Figura 3.7	Pendiente que representa la resistencia a la polarización, día 84. Varilla galvanizada inmersa en solución poro	25

Figura 3.8	E_{CORR} vs. tiempo para todas las varillas evaluadas	26
Figura 3.9	E_{CORR} vs. tiempo para varillas sin soldar	26
Figura 3.10	E_{CORR} vs. tiempo para varillas soldadas	27
Figura 3.11	RP vs. tiempo para todas las varillas evaluadas	27
Figura 3.12	RP vs. tiempo para las varillas sin soldar	28
Figura 3.13	RP vs. tiempo para las varillas soldadas	28
Figura 4.1	i_{CORR} vs. tiempo para todas las varillas evaluadas	30
Figura 4.2	i_{CORR} vs. tiempo para las varillas sin soldar	31
Figura 4.3	i_{CORR} vs. tiempo para las varillas soldadas	31
Figura 4.4	i_{CORR} vs. E_{CORR} para las varillas sin soldar	33
Figura 4.5	i_{CORR} vs. E_{CORR} para las varillas soldadas	34

Sinopsis

Se presenta el monitoreo electroquímico y una evaluación de los datos obtenidos del monitoreo de potenciales y pruebas de resistencia a la polarización de cuatro tipos de varillas (varilla de acero al carbono con y sin soldadura, y varilla galvanizada con y sin soldadura) en dos soluciones poro (sin y con contaminación por cloruros) durante un periodo de 120 días. Los valores de resistencia a la polarización se utilizaron para determinar la velocidad de corrosión de estas varillas en las soluciones descritas.

Estos resultados experimentales se compararon con datos obtenidos en investigaciones previas y se pudo corroborar que las varillas galvanizadas pueden modificar su comportamiento electroquímico cuando en éstas se aplica algún tipo de soldadura.

Abstract

Electrochemical monitoring and evaluation based on the half-cell potential and linear polarization resistance monitoring of four steel reinforcement (rebar) types (black rebar with and without a welded region, galvanized rebar, with and without welded portion) were performed in two different pore solutions (with and without chloride contamination). The experimental period for this monitoring was 120 days. Linear polarization resistance data were used to determine the corrosion rate of the rebar types evaluated.

These experimental results were compared with previous investigations and trends were discussed. Galvanized rebar electrochemical performance was corroborated with current and prior studies, concluding that welding this rebar type could modify its corrosion performance.

Resumen ejecutivo

Esta investigación presenta el procedimiento seguido en el Instituto Mexicano del Transporte (IMT) con el objetivo de obtener datos electroquímicos del comportamiento de varilla al carbono sin y con soldadura, y varilla galvanizada sin y con soldadura, en solución poro con y sin cloruros.

De varilla negra y varilla galvanizada, se tomaron 24 muestras, las cuales se distribuyeron de la siguiente manera:

- 3 muestras de varilla al carbono colocadas en solución poro sin cloruros.
- 3 muestras de varilla al carbono colocadas en solución poro con 3.5% de cloruros.
- 3 muestras de varilla galvanizada colocadas en solución poro sin cloruros.
- 3 muestras de varilla galvanizada colocadas en solución poro con 3.5% de cloruros.
- 3 muestras de varilla al carbono con soldadura, colocadas en solución poro sin cloruros.
- 3 muestras de varilla al carbono con soldadura, colocadas en solución poro con 3.5% de cloruros.
- 3 muestras de varilla galvanizada con soldadura, colocadas en solución poro sin cloruros.
- 3 muestras de varilla galvanizada con soldadura, colocadas en solución poro con 3.5% de cloruros.

Para los ensayos de corrosión se fabricaron celdas de corrosión utilizando tubos PVC, cuyas tapas se perforaron con la finalidad de introducir las varillas de refuerzos en dos medios: 1) solución poro y 2) solución poro más cloruros. De las diferentes soluciones poro reportadas en la literatura científica se seleccionó la siguiente: 8.33 g/l de NaOH + 23.3 g/l de KOH + 2 g/l de Ca(OH)₂. Las técnicas electroquímicas utilizadas para determinar la activación por corrosión del refuerzo fueron la de potencial de media celda y la de resistencia a la polarización (RP), según la norma ASTM G59-97. Con esta última, se estima la velocidad de corrosión con una fórmula sencilla, que proporciona la pérdida de material por corrosión en el tiempo. Las pruebas se realizaron durante un tiempo aproximado de 100 días. Cabe aclarar que el proceso de galvanizado se realizó de forma externa en una empresa de Querétaro dedicada a galvanizar a escala industrial. El espesor requerido para el tipo de varilla utilizada es mayor que 150 µm recomendado por la norma ASTM E 536-05.

Con base en los resultados obtenidos de los ensayos, se encontró que las varillas galvanizadas inmersas en solución poro tienen al inicio del periodo de prueba mayor RP (menor velocidad de corrosión) que las varillas galvanizadas colocadas en solución poro contaminadas por 3.5% NaCl. Sin embargo, en estas últimas la RP se mantiene constante hasta la mitad del periodo para después descender, indicativo de un incremento de la velocidad de corrosión del refuerzo.

Introducción

En el presente trabajo, se considera que el concreto reforzado usado en las estructuras civiles está caracterizado por la combinación de dos materiales, con funciones diferentes: concreto utilizado para resistir fuerzas de compresión y acero para fuerzas de tensión.

Para que la combinación de estos dos materiales resulte efectiva, es necesario que no haya un deslizamiento entre la varilla de refuerzo y el concreto que la rodea, para que se deformen de forma conjunta, por lo cual deben estar adheridos. La adhesión se logra cuando se produce adhesión física en la interfase acero-concreto, por la rugosidad de la superficie y por el corrugamiento (costillas) de la varilla de refuerzo, el cual se obtiene durante el proceso de manufactura.

Las características adicionales que proporcionan un comportamiento satisfactorio de estos materiales son las siguientes:

- Un coeficiente de expansión térmica similar: para el acero es de $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y para el concreto es de $10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, es decir, deben ser muy similares sus coeficientes para evitar el agrietamiento del concreto debido a deformaciones térmicas diferenciales.
- Un concreto de buena calidad para una buena protección del acero refuerzo a fin de evitar la corrosión.
- El concreto debe tener una baja conductividad térmica para evitar dañar el acero de refuerzo debido a una exposición prolongada al fuego.

A pesar de estas características y la adopción de buenas prácticas de construcción y mejoras en las propiedades del concreto y el acero de refuerzo, las estructuras de concreto reforzado sufren deterioro. La corrosión de las varillas de refuerzo debido a las condiciones ambientales tales como un ambiente marino o industrial es una de las formas de deterioro. Los principales agentes químicos que producen la corrosión en las varillas de refuerzos son cloruros, ácidos, sulfatos y dióxido de carbono, los cuales básicamente cambian la alcalinidad del concreto rompiendo la capa pasiva que protege el acero, por lo que se requieren alternativas que prevengan este tipo de daño e incrementen la vida útil de las estructuras.

Objetivo general

Esta investigación busca aportar información de utilidad consistente, la cual contribuirá al cumplimiento del objetivo 6: “Desarrollar integralmente y a largo plazo al sector con la creación y adaptación de tecnología y la generación de capacidades nacionales”, mismo que se encuentra alineado a los objetivos 3.5 “Hacer del desarrollo científico, tecnológico y a la innovación pilares para el progreso económico y social sustentable” y 4.9 “Contar con una infraestructura de transporte

que se refleje en menores costos para realizar la actividad económica”, de la meta nacional IV México Próspero del Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018.

Otro de los objetivos del presente trabajo estriba en evaluar el comportamiento electroquímico de las varillas de refuerzo en las condiciones de testigo y soldada más galvanizada en solución poro con distintas concentraciones de iones Cl^- y SO_4^- .

1 Antecedentes

1.1. Deterioro de las estructuras de concreto

La Real Academia Española define el deterioro como “la acción y efecto de deteriorar o deteriorarse”,¹ verbo que se entiende cuando una cosa o una persona pasa a un peor estado o condición. Derivada de la palabra “durabilidad”, como una de las cualidades de un producto o servicio, “durable” es la capacidad de durar mucho tiempo sin deterioro significativo. Un material duradero ayuda al medio ambiente, al conservar los recursos y reducir los desechos y los impactos ambientales de la reparación y el reemplazo. La producción de materiales de construcción de reemplazo agota los recursos naturales y puede producir contaminación del aire y del agua. Dentro de los tipos de deterioro del concreto son corrosión de la varilla de refuerzo, deshielo, ataques químicos, reactividad agregado-álcali, abrasión/erosión, incendios, restricción al cambio de volumen debido a la contracción del concreto al fraguar, sobrecargas e impacto, pérdidas de apoyo, defectos superficiales y corrosión por bacterias (esta última ataca tanto el material de refuerzo como el concreto).

De todos esos tipos de deterioro, el punto de interés para la presente investigación es la corrosión de varillas de refuerzo, por ser la principal causa del deterioro del concreto. Cuando el acero se corroe, los productos de corrosión ocupan mayor volumen que el acero, lo que produce esfuerzos de tracción que causan el agrietamiento, delaminaciones y desprendimiento del concreto. El acero se corroe porque termodinámicamente es inestable en condiciones normales de presión y temperatura, por lo que tenderá a regresar a su estado natural en forma de óxido. Para que ocurra la corrosión se requieren cuatro factores: dos metales o dos sitios del mismo metal con diferentes niveles de energía (por ejemplo, diferentes microestructuras del acero, perlita y ferrita), un electrolito y una conexión proporcionada por alambres que se utilizan para hacer parrillas, castillos o cadenas de acero de refuerzo, e incluso puede ser la misma varilla de refuerzo.

1.1.1 Varilla de refuerzo

Como el propósito de las estructuras de concreto reforzada consiste en resistir las fuerzas de tensión, la varilla de refuerzo cumple esa función, por lo que debe reunir ciertas características que proporcionan las propiedades mecánicas y químicas del acero. De acuerdo con la norma NMX B-457, las varillas de refuerzo deben cumplir con la composición química de la colada y del producto, tal como se muestra en las tablas 1.1 y 1.2.

¹ REAL ACADEMIA ESPAÑOLA: Diccionario de la lengua española, 23.^a ed., [versión 23.2 en línea]. <<https://dle.rae.es>>.

Tabla 1.1 Composición química por colada

Elemento	Porcentaje máximo
Carbono	0.30
Manganeso	1.50
Fósforo	0.035
Azufre	0.045
Silicio	0.50

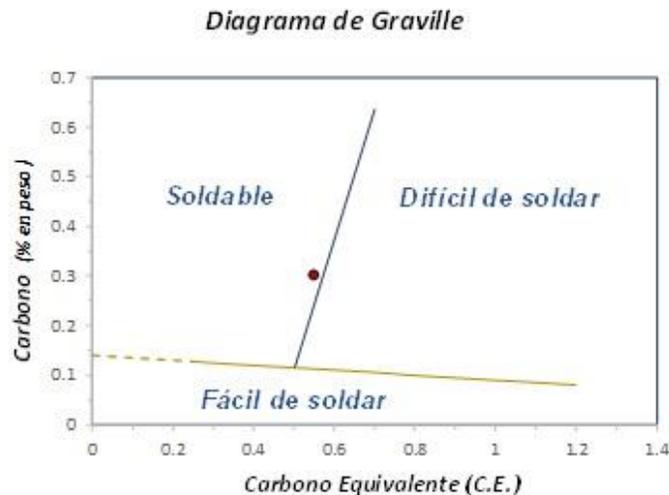
Tabla 1.2 Composición química por producto.

Elemento	Porcentaje máximo
Carbono	0.33
Manganeso	1.56
Fósforo	0.043
Azufre	0.053
Silicio	0.55

Por otro lado, la composición química de la colada debe tener un contenido de carbono equivalente (C.E.) no mayor que el 0.55%, calculado conforme a la siguiente fórmula:

$$C.E. (IIW) = \%C + \frac{\%Mn}{6} + \frac{\%Cu}{40} + \frac{\%Ni}{20} + \frac{\%Cr}{10} - \frac{\%Mo}{50} - \frac{\%V}{10}$$

Para interpretar el carbono equivalente, es necesario referirse a los diagramas de Graville (ver figura 1.1).



Nota: el punto rojo es un ejemplo de la ubicación del acero con base en la composición química de la colada de la varilla.

Figura 1.1 Diagrama de Graville para estimar la soldabilidad de un acero.

1.1.2 Galvanizado

Los recubrimientos de cinc son una manera de proteger el acero contra la corrosión mediante la formación de una barrera de protección y protección galvánica. En la barrera de protección, el recubrimiento de cinc separa el acero de medio corrosivo, por lo que el cinc se corroerá primero antes que el medio corrosivo alcance el acero. En la corrosión galvánica, el cinc se corroerá primero por ser menos noble o anódico que el acero, e incluso, si existen imperfecciones como bordes puntiagudos o existe un rasguño en el recubrimiento. Los procesos de manufactura tradicionales utilizados en la producción de recubrimientos de cinc son inmersión en caliente, rociado térmico y electrodeposición.

En el caso de la inmersión en caliente, el acero previamente desoxidado superficialmente es inmerso en un baño de cinc líquido a una temperatura aproximada de 450 °C. Por lo general, este proceso dura entre 5-10 minutos, tiempo suficiente para que se efectúen las reacciones entre el hierro y el cinc, formándose así las capas de compuestos intermetálicos que permiten una unión metalúrgica, no por adherencia física.[12]

Por otro lado, la corrosión de las varillas de refuerzo se debe a que el concreto tiene poros y pequeños capilares donde los elementos corrosivos —como el agua, iones de cloruros, oxígeno, dióxido de carbono y otros gases— se difunden a través del concreto y con un tiempo suficiente alcanzan la varilla de refuerzo, lo que provoca su deterioro por corrosión por un cambio en el pH del concreto. Esto ocasiona que la capa de óxido formada inicialmente en el acero se rompa. Esta corrosión produce herrumbre: óxidos que son de 2 a 10 veces más voluminosos que el acero original que tiene como consecuencia el agrietamiento del concreto.

Uno de los métodos más utilizados para proteger la varilla de refuerzo del concreto es por medio de un recubrimiento a base de cinc mediante el proceso de galvanizado en caliente, lo cual implica formar una capa protectora contra la corrosión de la varilla. Esta capa protectora tiene dos funciones:

- 1) Por una parte, una vez creada la capa de cinc, de manera natural, se forma una capa pasiva, la cual evita la corrosión.
- 2) El recubrimiento de cinc también proporciona protección catódica, esto quiere decir que, cuando el proceso corrosivo inicia, el cinc será el primero en corroerse debido al diferente potencial eléctrico entre el cinc y el acero.

Sin embargo, a pesar de las ventajas que proporciona el galvanizado para proteger el acero de refuerzo, cuando se utiliza para ambientes marinos, las varillas soldadas y galvanizadas pueden presentar el problema de fragilización por metal líquido en zonas aledañas a la soldadura debido a los esfuerzos residuales, deformación, y probablemente, a la presencia de hidrógeno generado durante la limpieza previa de la varilla antes de galvanizar y a las reacciones de hidratación que ocurre en el concreto durante el fraguado del mismo.

1.2 Técnicas electroquímicas para evaluar la corrosión

1.2.1 Naturaleza electroquímica de la corrosión

Cualquier proceso de corrosión involucra transferencia de cargas (iones y electrones), en particular en el caso de la corrosión húmeda, que se da a través de soluciones acuosas (electrolitos), donde el agua es el solvente en la solución, mismas que son eléctricamente conductoras. Este proceso de naturaleza electroquímica involucra reacciones químicas de oxidación y reducción. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica de corrosión, en la que son indispensables los siguientes elementos (figura 1.2):

Ánodo: porción de una superficie metálica en donde se lleva a cabo la corrosión (disolución). En este proceso existe una reacción de oxidación donde hay una pérdida o liberación de electrones; como consecuencia, el metal pasa a su forma iónica, representada en la ecuación 1.1



Siendo M un metal de valencia n+, Mⁿ⁺ es su forma iónica y n el número de electrones cedidos.

Cátodo: porción de la superficie metálica donde se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito, como nitratos, sulfatos etc. En este proceso hay una ganancia de electrones, y se representa en la ecuación 1.2.



Electrolito: sustancia que al disolverse en agua da lugar a la formación de iones y es capaz de conducir electricidad, por un flujo de iones.

Diferencia de potencial: desigualdad en el estado energético entre los dos electrodos que provoca un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo.

Conductor: elemento que conecta eléctricamente los electrodos y conduce los electrones desde el ánodo hasta el cátodo.²

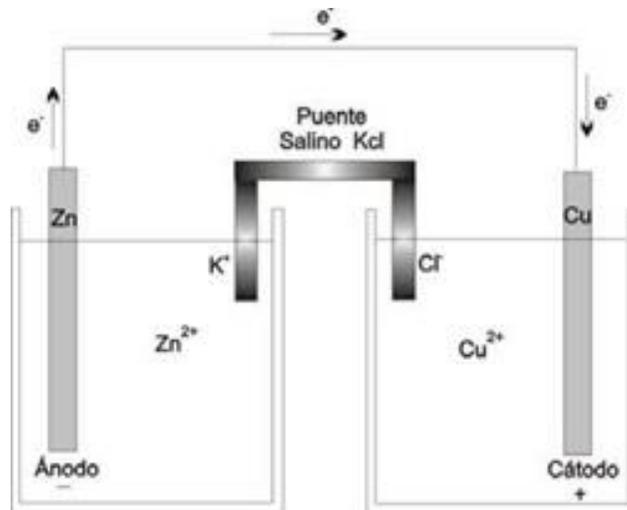


Figura 1.2 Celda electroquímica

1.2.2 Corrosión en la armadura de concreto

La corrosión de la armadura en el concreto consiste en la oxidación destructiva del acero, por el medio que lo rodea. Así, la corrosión ocurre como resultado de la formación de una celda electroquímica, la cual consiste en cuatro elementos principales (figura 1.3), a saber:

- a) ánodo, donde ocurre la oxidación;
- b) cátodo, donde ocurre la reducción;
- c) conductor metálico, donde la corriente eléctrica es el flujo de electrones, y
- d) electrolito, en este caso el concreto, donde la corriente eléctrica es generada por el flujo de iones en un medio acuoso.³

La corrosión electroquímica del acero en el concreto resulta de la falta de uniformidad en el acero, como puede ser el contacto entre diferentes aceros, de tipos de soldaduras, de sitios activos sobre la superficie del acero y el contacto con metales menos activos, así como de las heterogeneidades en el medio químico o físico (concreto) que rodea al acero. Ahora bien, aunque la potencialidad para la corrosión electroquímica puede existir debido a la falta de uniformidad del acero en el concreto, la corrosión normalmente se previene por la formación de una película de óxido de hierro pasivante. Pero cuando las condiciones de servicio cambian y el concreto se altera, a través de él pueden penetrar sustancias agresivas, mismas que pueden producir el rompimiento de esa película.⁴

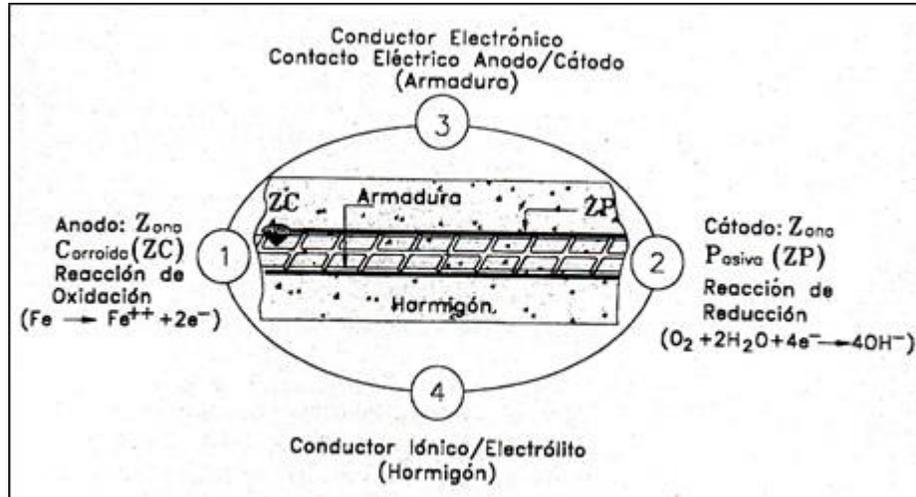


Figura 1.3 Constituyentes de la celda de corrosión en un armado de concreto

Para que la corrosión del acero pueda iniciarse y mantenerse existen dos mecanismos que, en general, son los más aceptados:

- Reducción de la alcalinidad (capacidad de una sustancia para neutralizar un ácido), presencia de bases $[OH]$ como solución por lixiviación de las sustancias alcalinas con agua o neutralización parcial con dióxido de carbono u otro material ácido.
- Acción electroquímica que involucra al ion cloruro en presencia de oxígeno. Así, el acero se corroe por la reacción anódica que permite que éste se disuelva como ion ferroso. Debe haber una reacción catódica simultánea, como la reducción del oxígeno, todo esto en presencia de agua.



A fin de evitar la corrosión del acero, se deben mantener fuera del concreto armado algunas de las tres opciones: oxígeno, agua o cloruros.

Los problemas de corrosión del acero estructural están íntimamente asociados a la despasivación del mismo, por el proceso electroquímico resultante de las variaciones del medio químico sobre las distintas interfaces concreto/acero y de las diferencias metalúrgicas y mecánicas del metal. Estas variaciones originan gradientes de potencial, con flujo de corriente eléctrica que lleva a la formación de áreas anódicas y catódicas que constituyen celdas de corrosión.

1.2.3 Cloruros

Los cloruros como iones despasivantes son los que más afectan directamente la pasivación del refuerzo. Los cloruros provocan una disolución localizada de la capa pasiva, dando lugar a ataques puntuales (picaduras), que pueden reducir drásticamente la sección de trabajo del acero en espacios de tiempo relativamente cortos.

Los cloruros pueden encontrarse en la masa del concreto por dos causas:

- Porque los contengan las materias primas (aditivos, agua, cemento).
- Porque penetran desde el exterior al estar situada la estructura en ambientes marinos o estar sometida a la acción de sales de deshielo.

Los cloruros que pudieran adicionarse durante el amasado del concreto, los códigos de fabricación y de cálculo de estructuras de concreto de todos los países limitan su contenido en proporciones variables. En general, los límites aceptados varían de un país a otro.

Parte de los cloruros se puede combinar con las fases alumínicas y ferríticas de los cementos, por lo que sólo son peligrosos los que quedan sin combinar o “libres”. La proporción entre libres y combinados tampoco es constante, al estar influida por la finura del cemento, su contenido en yeso, la temperatura durante el fraguado y la humedad de los poros del concreto.

Tres son los aspectos relevantes a tener en cuenta en el caso de los cloruros que penetran desde el exterior.

- El tiempo que tardan en llegar al armazón.
- La proporción que induce la ruptura de la capa pasiva.
- La velocidad de corrosión que provocan una vez desencadenada la corrosión.

1.3.4 Potencial de media celda

En un proceso de corrosión existe transporte de cargas eléctricas que producen una diferencia de potencial eléctrico (ΔE) entre los dos electrodos de la celda, llamado también potencial de celda. Se trata de una fuerza electromotriz (FEM) que mueve los electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo. Es necesario un trabajo para originar el mencionado transporte de cargas; este trabajo se denomina trabajo eléctrico (W_E) y se define como la carga total transportada, multiplicada por la diferencia de potencial existente entre el estado inicial y final del sistema.

$$W_E = nF\Delta E \qquad \text{Ecuación (1.3)}$$

Donde:

n: es el número de electrones transportados en la reacción química.

F: es la constante de Faraday ($F = 96485$ Coulomb/mol)

ΔE : potencial de celda (volts)

De esta manera, conociendo ΔE y n, es posible medir el trabajo eléctrico generado entre dos electrodos sumergidos en un electrolito. Entre mayor sea el valor de ΔE , mayor será la oposición de éste a corroerse y viceversa.

$F = q_e \times N_A$, q_e : carga por electrón (1.6×10^{-19} Coulomb/electrón), N_A : número de Avogadro (6.02×10^{23} electrón/mol).

1.3.5 Serie galvánica electromotriz

La serie electromotriz es el diseño de una escala en donde diversos metales se colocan por separado en un mismo electrolito, especificando valores idénticos de temperatura, presión atmosférica y concentración de los iones presentes en el electrolito. Existen condiciones conocidas como condiciones estándar, que son una concentración de un mol ion por litro de solución (en donde el metal se encuentra en equilibrio con sus propios iones), una temperatura de 25 °C y una presión atmosférica al nivel del mar (1atm).

Es imposible medir el valor absoluto del potencial de celda para cualquier reacción química, por lo que es necesario definir una referencia. Por convención, esta referencia es la reacción de equilibrio del hidrógeno a la que corresponde un potencial de cero volts. A esta referencia se le conoce como electrodo estándar de hidrógeno (*standard hydrogen electrode*, SHE).

De esta manera, se puede construir una tabla de potenciales enfrentando los distintos electrodos al SHE en condiciones estándar, para obtener potenciales estándares E_H^0 para cualquier metal. A la lista de metales en equilibrio con sus propios iones, junto con sus potenciales estándares obtenidos de tales mediciones, se conoce como serie electromotriz, de la cual se ofrece una versión muy reducida en la tabla 1.3.

Así, se tiene una forma cuantitativa para predecir un proceso de corrosión. Entre mayor sea el valor absoluto de la diferencia de potencial entre dos metales en la serie electromotriz, mayor será la tendencia de corroerse del metal más activo.

Tabla 1.3 Serie electromotriz

Reacción de equilibrio	E_H^0 (volts)
Noble	
$Au^{2+} + 2e^- \Rightarrow Au$	1.70
$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$	1.23
$Pt^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pt$	1.20
$Hg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Hg$	0.85
$Ag^+ + e^- \Rightarrow Ag$	0.80
$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu$	0.34
$2H^+ + e^- \Rightarrow H_2$	0.00 (por definición)
$Pb^{2+} + 2e^- \Rightarrow Pb$	- 0.13
$Ni^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ni$	- 0.25
$Cd^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cd$	- 0.40
$Fe^{2+} + 2e^- \Rightarrow Fe$	- 0.44
$Cr^{3+} + 3e^- \Rightarrow Cr$	- 0.70
$Zn^{2+} + 2e^- \Rightarrow Zn$	- 0.76
$Ti^{2+} + 2e^- \Rightarrow Ti$	- 1.63
$Al^{3+} + 3e^- \Rightarrow Al$	- 1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \Rightarrow Mg$	- 2.38
Activo	

La serie galvánica es una lista de metales o aleaciones ordenadas de acuerdo con su potencial de celda, en un medio ambiente común, es decir, la serie galvánica está ordenada de acuerdo con la tendencia que tienen los metales a corroerse en un mismo electrolito, por lo que la configuración de los metales en una determinada serie galvánica puede diferir cuando se cambian factores ambientales, como puede ser temperatura, concentración del electrolito o presión atmosférica.

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), los metales nobles son los que tienen un potencial más positivo y, por lo tanto, son más resistentes a la corrosión, mientras que los metales activos son los que tienen un potencial más negativo (relativo a metales nobles) y se corroen más fácilmente. Cabe destacar que la serie galvánica es útil cuando se desea elegir un metal o una aleación para utilizarse en un electrolito específico, puesto que se conoce su tendencia a corroerse.

1.3.6 Ecuación de Nernst

El potencial medido experimentalmente al tomar como referencia la reacción de equilibrio del hidrógeno corresponde a condiciones muy particulares, que difícilmente se presentan en la práctica. Por ello, se han concebido procedimientos que permiten determinar el potencial para una condición cualquiera, a partir de un valor medido experimentalmente bajo condiciones estándar.

La variación del potencial del electrodo con la concentración de iones metálicos puede calcularse utilizando la ecuación de Nernst (ec. 1.4) para potenciales de electrodo en el equilibrio:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \qquad \text{Ecuación (1.4)}$$

Donde:

E = potencial corregido del electrodo

E₀ = potencial en condiciones estándar

R = constante universal de los gases

T = temperatura absoluta

n = cantidad de mol de electrones que participan en la reacción

F = constante de Faraday

Q = cociente de reacción correspondiente

1.3.7 Medición de potenciales de corrosión en concreto

Las medidas de potencial de corrosión informan sobre la probabilidad de corrosión de la armadura de una estructura de concreto, pero es esencial que los resultados se interpreten correctamente.⁵

El potencial electroquímico es el potencial eléctrico de un metal, relativo a un electrodo de referencia, medido bajo condiciones de circuito abierto. Las diferencias en el valor numérico de las mediciones de los potenciales entre el acero y el concreto dependen del tipo de electrodo de referencia a usar y de las condiciones

de la corrosión del acero en el concreto. Los potenciales son influenciados por la caída de potencial sobre la cubierta de concreto, mediante la corriente de la macrocelda y la intercepción de la señal de potencial (figura 1.4).

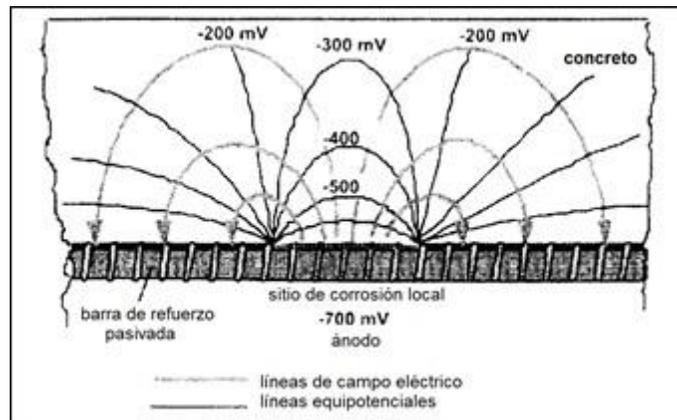


Figura 1.4 Vista esquemática del campo eléctrico y flujo equipotencial en una macrocelda activa/pasiva en acero en el concreto

Es esencial citar siempre el electrodo de referencia que usará para la medición de potenciales. En la práctica, es posible usar los siguientes tipos de electrodos: cobre/sulfato de Cobre ($Cu/CuSO_4$), calomel (Hg/Hg_2Cl_2), cloruro de potasio (KCl) y cloruro de plata ($Ag/AgCl$).

1.3.7.1 Procedimiento de medición de potenciales

Seleccionada la superficie a evaluar, debe tenerse libre acceso a una sección. Deberá haber garantía de continuidad eléctrica al efectuar las mediciones.

Es preciso limpiar la superficie seleccionada del acero expuesto para la conexión.

Efectuar la conexión del electrodo de referencia (Ej.: $Ag/AgCl$) a la terminal positiva del voltímetro, y el acero de refuerzo se conecta a la terminal negativa.

Las dificultades operativas que se presentan en el manejo de un electrodo de hidrógeno, demasiado frágil para la mayoría de las aplicaciones prácticas, han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia que lógicamente deben reunir determinadas condiciones. Aparte de ser manejables y de construcción sencilla, la condición fundamental es que el potencial de equilibrio de la reacción de óxido-reducción (redox), que tenga lugar en ellos, permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno.

Tabla 1.4 Criterio equipotencial vs. $Cu/CuSO_4$

Valor de potencial	Condición
> - 0.20V	Hay probabilidad del 90% que el acero de refuerzo no esté produciendo corrosión en la zona en el momento de la medición
-0.20V a -0.30V	La actividad de corrosión del acero es incierto
< -0.30V	Hay una probabilidad del 90% que el acero de refuerzo esté produciendo corrosión en esa zona al momento de la medición

1.3.8 Curva de polarización

Una curva de polarización es un gráfico de la densidad de corriente (i) versus el potencial del electrodo (E) para una combinación específica electrodo-electrolito. La curva de polarización es la ley cinética básica para cualquier reacción electroquímica. Además, permite cuantificar los comportamientos de los metales bajo diversos medios y mostrar diferentes transiciones como activa-pasivas o pasivas-transpasivas. Existen diferentes tipos de curvas de polarización que dependen de las condiciones obtenidas:

- Curva de polarización de activación
- Curva de polarización de concentración
- Curva de polarización óhmica
- Curva de polarización anódica
- Curva de polarización catódica
- Curva de polarización electroquímica
- Curva de polarización potencioestática

Actualmente, las curvas de polarización se determinan con el potencioestado, de tal forma que la variable independiente es potencioestática.

Las curvas de polarización se trazan de varias maneras. A menudo, las curvas de polarización se trazan en las que $\log |i|$ se da a lo largo de la abscisa, a pesar de ser el potencial del electrodo (E) y no la corriente que es la variable independiente.

Esta práctica se remonta a los primeros días de la ciencia de la corrosión cuando las curvas de polarización se determinaban galvanostáticamente, aplicando una corriente constante y luego observando el potencial del electrodo resultante.

Las curvas de polarización deben determinarse solo después de que el potencial del electrodo de circuito abierto del metal de prueba haya alcanzado un valor de estado estacionario. El tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario depende notablemente de la naturaleza del sistema.

Hoy, la mayoría de las curvas de polarización se determinan potencioestáticamente de modo que el potencial del electrodo es la variable experimental independiente. Además, de acuerdo con la teoría de la tasa de reacción absoluta, es cambiando el potencial del electrodo que la barrera de energía libre se reduce o aumenta de modo que se observe un flujo de corriente concomitante. Por lo tanto, el potencial del electrodo es propiamente la variable independiente y debe trazarse en la abscisa en una curva de polarización.

La medición combinada de las relaciones de potencial y de corriente para una celda de corrosión en funcionamiento en un amplio rango de condiciones de oxidación da como resultado curvas de polarización que describen las reacciones electroquímicas. La medición combinada de potencial y corriente en potenciales que están muy cerca del potencial de corrosión libre del sistema da lugar a curvas de polarización lineal. Ambas medidas combinadas de potencial y corriente tienen aplicaciones útiles en el control de la corrosión.

A partir de la ecuación de Stern y Geary, se puede correlacionar la velocidad de corrosión (i_{corr}) con la resistencia a la polarización (R_p).

1.3.8.1 Resistencia a la polarización lineal (RP)

La resistencia a la polarización (RP) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizada en los últimos 50 años. Con el paso del tiempo, se han creado herramientas experimentales más complejas que la RP; éstas aportan información mecanística e implican el uso de instrumentación cara; sin embargo, no han conseguido desplazar esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la ingeniería de corrosión. Ciertamente tiene limitaciones, pero ¿cuál de los métodos electroquímicos no las tiene? El conocimiento de las limitaciones de la RP y de sus ventajas y bondades resultará en un uso correcto y una clara interpretación de los resultados obtenidos al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos. Es importante conocer los pormenores de un método electroquímico empleado para determinar la velocidad de corrosión en sistemas tan diversos como el concreto, pinturas y hasta en alimentos, lo que es demostración de la versatilidad de la RP.

En un artículo publicado en *Journal of Electrochemical Society* en 1957, Stern y Gear y escribieron que “[...] se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel [...], (lo cual) es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales

corroyéndose [...]”. La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se representa a continuación:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{RP} \quad \text{Ecuación (1.5)}$$

$$B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad \text{Ecuación (1.6)}$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. La ecuación de Stern y Geary (ec. 1.5) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

La constante B en la ecuación (1.6) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel. Queda claro a partir de esta relación, que es indispensable que exista el comportamiento tafeliano en el sistema electroquímico, para que la ecuación de Stern y Geary pueda ser aplicable. ¿Se debe realizar entonces de manera obligatoria primero la Extrapolación de Tafel para determinar las pendientes y a continuación determinar la RP y calcular la velocidad de corrosión? La respuesta a esta pregunta depende del experimentador. Por supuesto, lo recomendable sería realizar extrapolación de Tafel para determinar los valores de las pendientes anódica y catódica; en ocasiones, basta saber que la velocidad de corrosión está aumentando en función del tiempo, por lo que sería suficiente conocer el comportamiento de la Rp contra el tiempo, de manera que, al ser inversamente proporcionales, será muy fácil determinar la variación de icor. Por otra parte, se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre valores de 60 y 120 mV/década, por lo que se ha optado por una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así, se obtiene una $B = 26\text{mV}$ que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante B a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales. Lo que muchas veces se ignora en referencia al artículo original de Stern y Geary es que ellos aclaran que esta aproximación es válida solo bajo ciertas circunstancias claramente descritas.

El desconocimiento de estas limitaciones ha llevado a algunas personas a declarar que se trata de una metodología que no aporta resultados coherentes y concordantes con las otras técnicas experimentales, cuando la realidad es que se está trabajando en condiciones muy alejadas de las ideales para que se cumpla el comportamiento predicho por Stern y Geary. Las condiciones bajo las cuales la ecuación de Stern y Geary es válida y, en consecuencia, puede ser aplicada sin restricción, son muy simples y pueden resumirse de la siguiente manera: son todas

las condiciones que limitan la ecuación de Butler-Volver. La técnica electroquímica llamada “resistencia a la polarización” es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volver y, por este motivo, se debe aplicar solamente cuando existe control de activación o por transferencia de carga.

Los materiales que son susceptibles de evaluarse mediante la aplicación de la polarización lineal deben estar en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta, y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la RP es una técnica inclusiva que globaliza todas las contribuciones resistivas y no alcanza a discriminarlas. Si se trabaja con sistemas altamente resistivos, se recomienda mejor que la RP, el uso de la espectroscopia de impedancia electroquímica. La aproximación de bajo campo implica que, aunque el sobrepotencial y la corriente se relacionan a través de una ecuación que implica la diferencia entre dos exponenciales, en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. Por supuesto, esta supuesta linealidad no existe en esa zona de la curva E-I, o dicho en otras palabras, de la tangente a la curva de polarización evaluada en el potencial de corrosión o cuando la corriente tiende a cero.

1.3.9 Solución poro de concreto

Una forma de caracterizar la durabilidad de las estructuras de concreto es su resistencia para evitar la penetración de agentes agresivos tales como el agua, oxígeno, dióxido de carbono y cloruros, los cuales en cierta forma provocan cambios del pH del concreto. Si este cambio se da en el sentido de descenso del pH, las condiciones contribuyen a que la varilla de refuerzo pierda su estado pasivo, el cual está dado por la alcalinidad del concreto que la rodea; por consiguiente, las varillas presentarán deterioro por corrosión.

Por medio de soluciones sintéticas es posible estudiar el fenómeno de corrosión en varillas de refuerzo inmersas en el concreto para tratar de reproducir la solución poro del concreto en el intervalo de pH de 9 a 13.6. Aunque, las velocidades de corrosión medidas en solución no se pueden extrapolar de forma directa al comportamiento real del concreto, sí se pueden evaluar los factores que influyen en el proceso de corrosión y el peso relativo que tienen en el comportamiento global. En la tabla 1.5 se muestran las soluciones que se han empleado en distintas investigaciones.

Tabla 1.5 Soluciones poro utilizadas en distintas investigaciones

Solución poro (SPS)	pH	NaOH	KOH	Ca(OH) ₂	Ca(SO ₄). H ₂ O Gypsum (yeso)	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃
SPS 1	12.6			2.0(g/L)			
SPS 2	13.3	3.7 (g/L)	10.5(g/L)	2.0(g/L)			
SPS 3	11.6	0.0833 (g/L)	0.233(g/L)				
SPS 4	13.1	0.1(mol/L)	0.03(mol/L)	0.03 (mol/L)	0.002 (mol/L)		
SPS 5	13.6	8.33(g/L)	23.3(g/L)	2(g/L)			
SPS 6	13.9	0.9(mol/L)					
SPS 8	12.5			Saturada			
SPS 9	9.0					0.3(mol/L)	0.1(mol/L)
SPS 10	9.0					0.015(mol/L)	0.005(mol/L)
SPS 11	13.5	0.14(mol/L)	0.23(mol/L)	0.002(mol/L)			

De acuerdo con la literatura, por observarse que se mantiene el pH, para efectos de este trabajo, se utilizó la solución poro denominada SPS 5.

2 Metodología experimental

En la figura 2.1, se muestra el diagrama que describe la metodología utilizada en el proyecto completo. La varilla de refuerzo utilizada en estudio es una varilla de refuerzo clasificada como del número 8 (diámetro de 2.54 cm). Para los ensayos electroquímicos se usaron las técnicas de medición de potenciales y resistencia a la polarización en dos medios: solución poro y solución poro + 3.5% de NaCl.

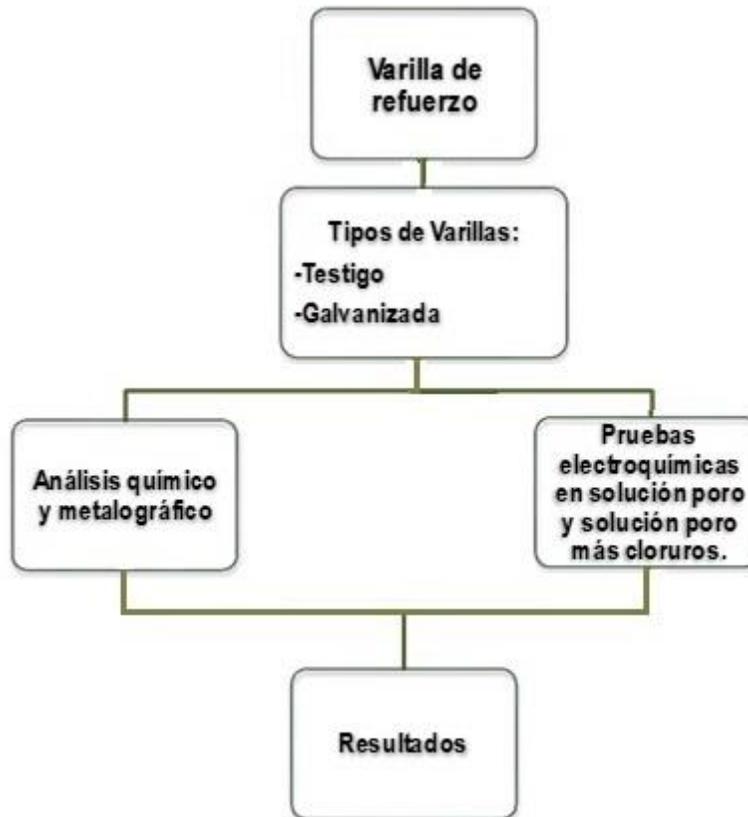


Figura 2.1 Diagrama de la metodología utilizada

2.1 Composición química, metalografía y galvanizado

Se tomó la composición química reportada conforme a los requerimientos de la norma correspondiente a este tipo de producto. La preparación metalográfica de la muestra consistió en montaje con baquelita para una mejor manipulación. Después se pulió a espejo, utilizando lijas desde el número 120 hasta 2000, y alúmina de $1\mu\text{m}$ a $0.05\mu\text{m}$. La muestra pulida se trató previamente con Nital al 2%⁷. La observación se efectuó en un microscopio metalográfico de platina invertida. La

captura de las fotomicrografías se obtuvo con una cámara digital con el objetivo 5X del microscopio.

2.2 Pruebas electroquímicas

Para la evaluación del efecto de la corrosión en las varillas del número 8 (diámetro de 25.4 cm) y longitud de 50 cm de largo en la condición de llegada (negra) y galvanizadas, las varillas se sometieron a dos ambientes; una solución poro y una solución poro más 3.5% de NaCl. La solución utilizada fue la SPS 5, que consiste en 8.33 g/l de NaOH + 23.3 g/l de KOH + 2 g/l de Ca(OH)₂ (ver tabla 15).

En la figura 2.2, se muestra el arreglo experimental para determinar la velocidad de corrosión mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización, según la norma ASTM G59-97,⁸ utilizando el equipo Gamry Interface 1000. A fin de realizar las pruebas, el equipo necesita básicamente los siguientes parámetros: intervalos de potencial, área expuesta a la solución, velocidad de escaneo, densidad del acero y valores semilla de las constantes de Tafel. Una vez introducidos los parámetros, se obtiene una curva de voltaje contra electrodo de referencia de Calomel (mV) versus corriente (mA), es decir, una curva anódica donde el software calcula la pendiente, que representa la resistencia a la polarización (véanse las ecuaciones 1.5 y 1.6). Las pruebas se realizaron durante un tiempo aproximado de 100 días en los diferentes medios y en varillas galvanizadas y sin galvanizar.



Figura 2.2. Arreglo experimental para medir la velocidad de corrosión en varillas de refuerzo en solución poro y solución poro + 3.5% NaCl

3 Resultados

3.1 Composición química y metalografía del acero evaluado

En la tabla 3.1 se muestra el análisis químico reportado por el proveedor para el acero utilizado en esta investigación, y en la figura 3.1 aparece la microestructura del material, fundamentalmente ferrítico-perlítica con el tamaño de grano, utilizando la plantilla comparativa de tamaños de grano del microscopio de platina invertida Olympus PMG3. Se observó que el tamaño de grano se encuentra entre 7 y 8 ASTM. La figura 3.2 muestra el espesor de la capa de cinc de la varilla de refuerzos, en promedio de 173.96 μm y las huellas, realizado con el indentador Vickers para medir la dureza con una carga de 25 gf.

Tabla 3.1 Composición química de la varilla

% en peso	Acero 4140
C	0.41
Si	0.25
Mn	0.88
P	0.35 máx.
S	0.040 máx.
Cr	0.95
Mo	0.2

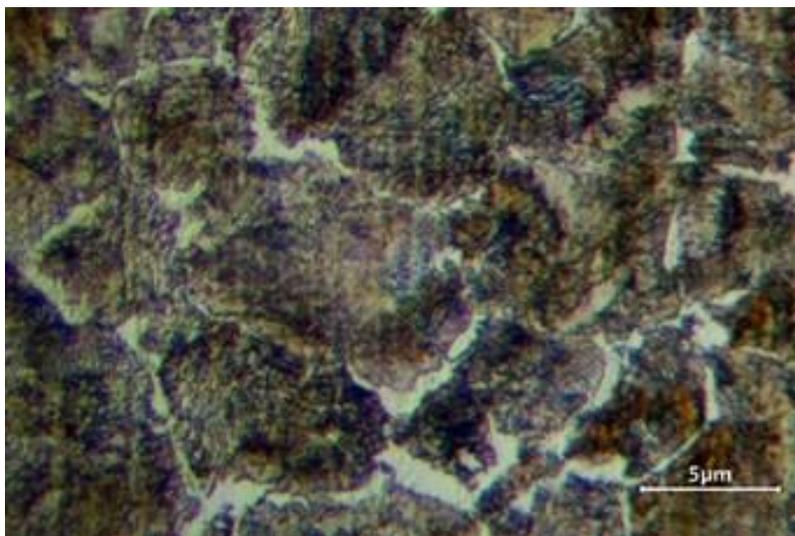


Figura 3.1 Microestructura de ferrita y perlita de la varilla de refuerzo

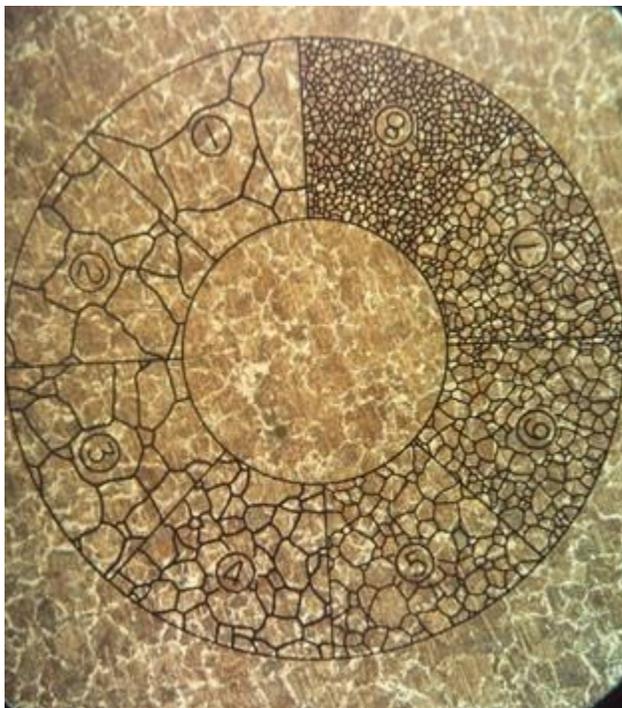


Figura 3.2 Medición del tamaño de grano por comparación a 100X

3.2 Pruebas electroquímicas

3.2.1 Potenciales de media celda

Los resultados de potencial de media celda, medidos con un voltímetro y referidos a un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) se muestran en las figuras 3.3 a 3.5.

3.2.2 Resistencia a la polarización

Los resultados de los ensayos de resistencia a la polarización (voltaje vs. corriente eléctrica) se muestran en las figuras 3.6 y 3.7. Estas figuras muestran curvas típicas obtenidas en la prueba que se utilizan para estimar la resistencia a la polarización, la cual corresponde a la pendiente obtenida en estas curvas, potencial vs. corriente, en su porción lineal (regularmente los últimos 10 mV de la prueba).

Los registros de los resultados obtenidos de estas pruebas de resistencia a la polarización iniciaron el día 18 y finalizaron el día 102, periodo en que estuvieron inmersas las varillas en la solución poro, con o sin contaminación por cloruros. Cabe aclarar que, a lo largo del periodo de 84 días, se realizaron 33 pruebas de RP por cada varilla y por cada medio.

Para realizar estas pruebas electroquímicas, se empleó un potenciostato, equipo que registra los valores de potencial de media celda, utilizando de igual manera el

electrodo de referencia ECS, además de proporcionar el valor de la pendiente en la zona lineal de la curva potencial vs. corriente, el cual se registra como el valor de la RP. Este último valor de RP se multiplicó por el área de la varilla que está en contacto con el electrolito de prueba (SP o SP+NaCl), siendo las unidades de RP $\Omega\text{-cm}^2$.

Las figuras 3.8 a la 3.10 muestran los resultados obtenidos de E_{CORR} en esta prueba de resistencia a la polarización. La figura 3.18 muestra los resultados completos, de todas las condiciones de varilla (galvanizada, negra, soldada y sin soldar) y de electrolito (SP, SP+NaCl). Las figuras 3.9 y 3.10 muestran los resultados de E_{CORR} por separado en función de si la varilla está o no soldada.

Las figuras 3.11 a la 3.13 muestran los valores obtenidos de RP. De nueva cuenta, como en las gráficas de E_{CORR} , la figura 3.14 muestra todos los resultados obtenidos de RP, y las figuras 3.12 y 3.13 muestran los valores de RP por separado para varillas no soldadas y soldadas, respectivamente.

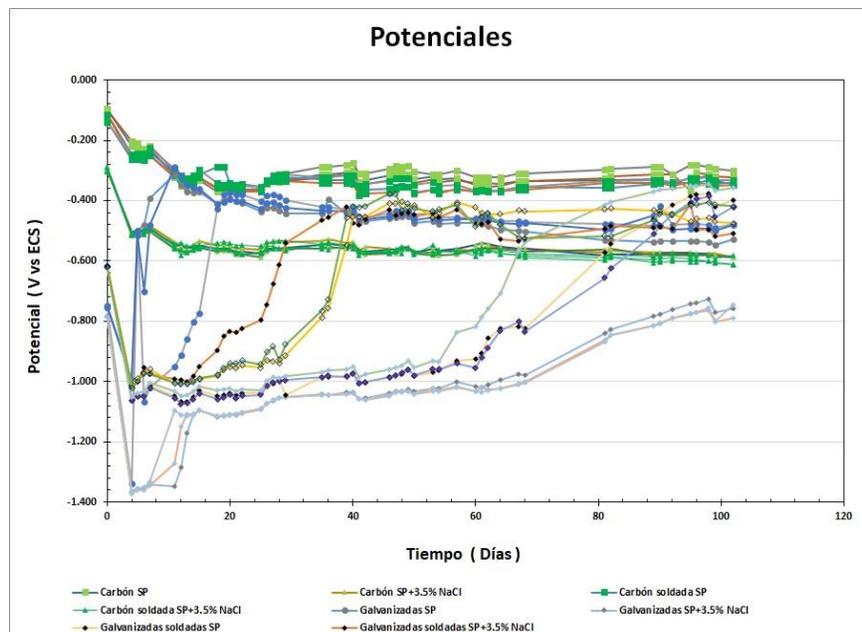


Figura 3.3 Potencial vs. tiempo para todas las varillas evaluadas

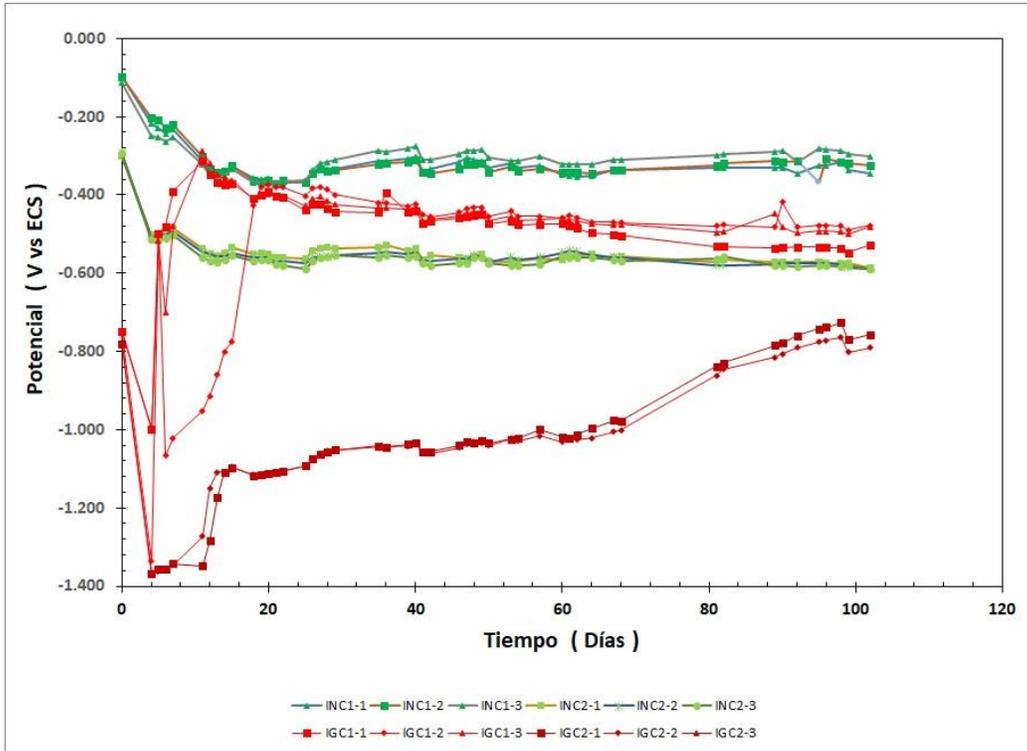


Figura 3.4 Potencial vs. tiempo de las varillas sin soldar

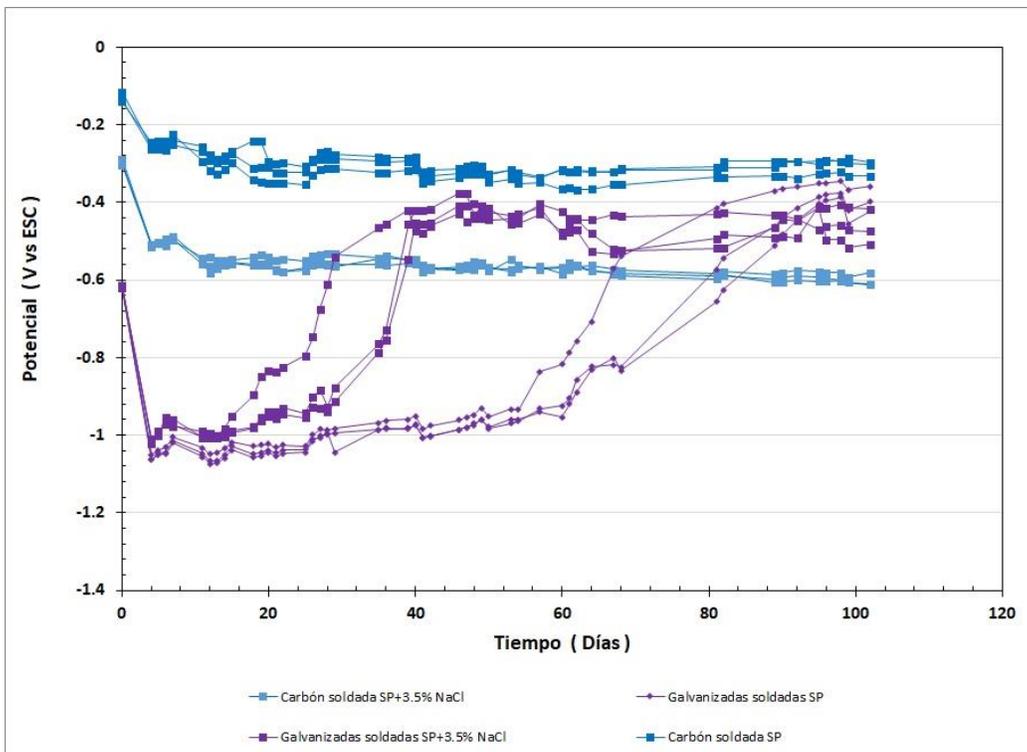


Figura 3.5 Potencial vs. tiempo de las varillas soldadas

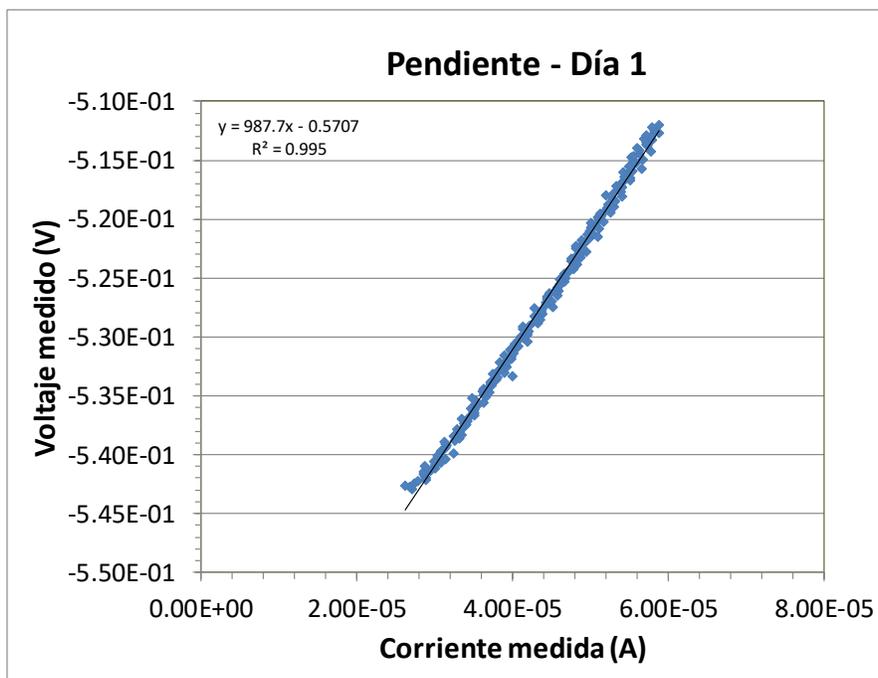


Figura 3.6 Pendiente que representa la resistencia a la polarización, día 1.
Varilla galvanizada inmersa en solución poro

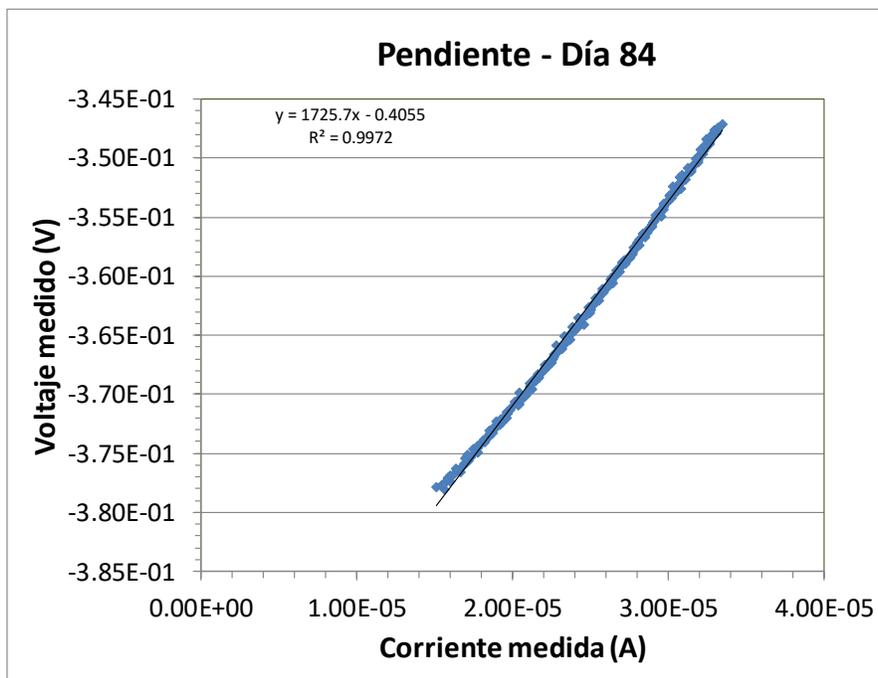


Figura 3.7 Pendiente que representa la resistencia a la polarización, día 84.
Varilla galvanizada inmersa en solución poro

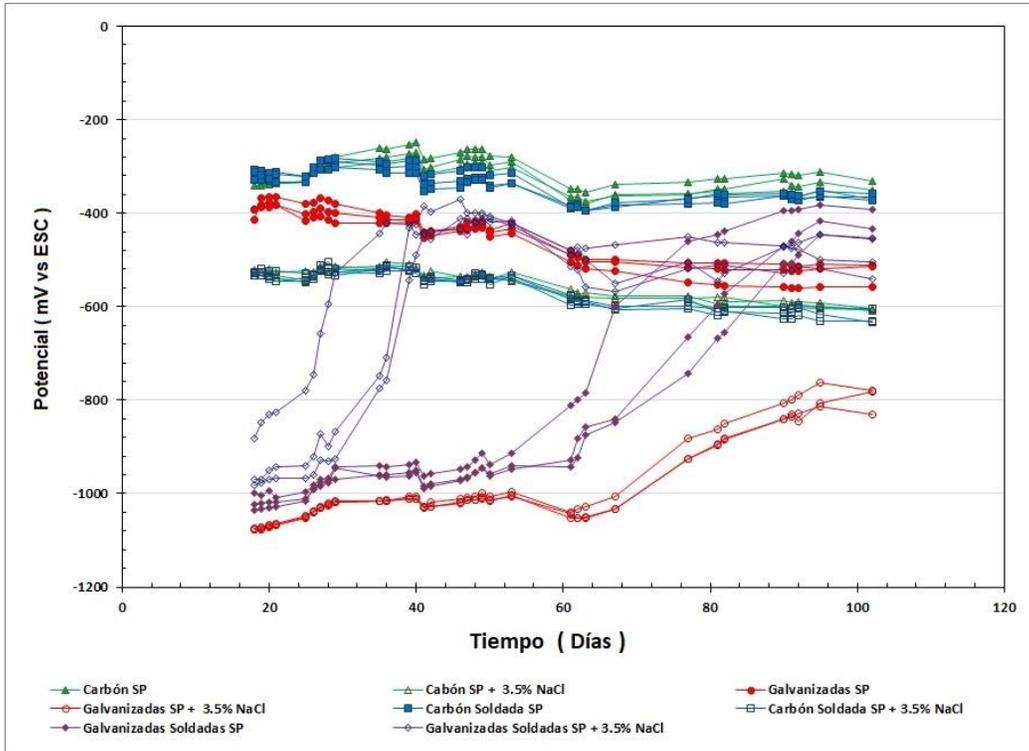


Figura 3.8 E_{CORR} vs. tiempo para todas las varillas evaluadas

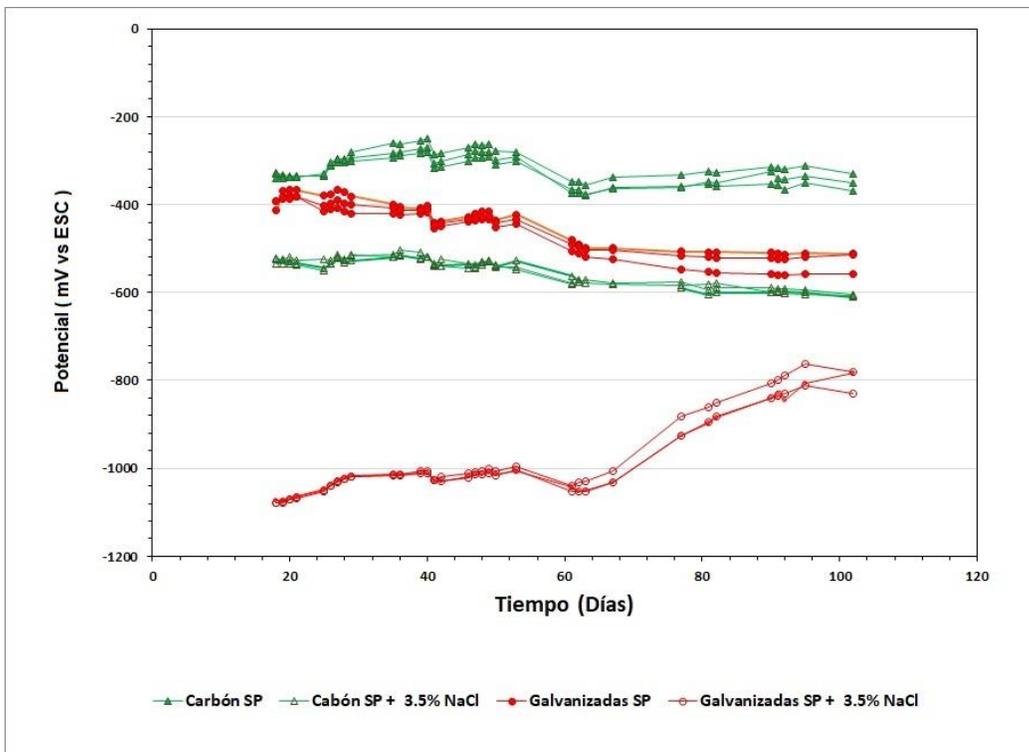


Figura 3.9 E_{CORR} vs. tiempo para varillas sin soldar

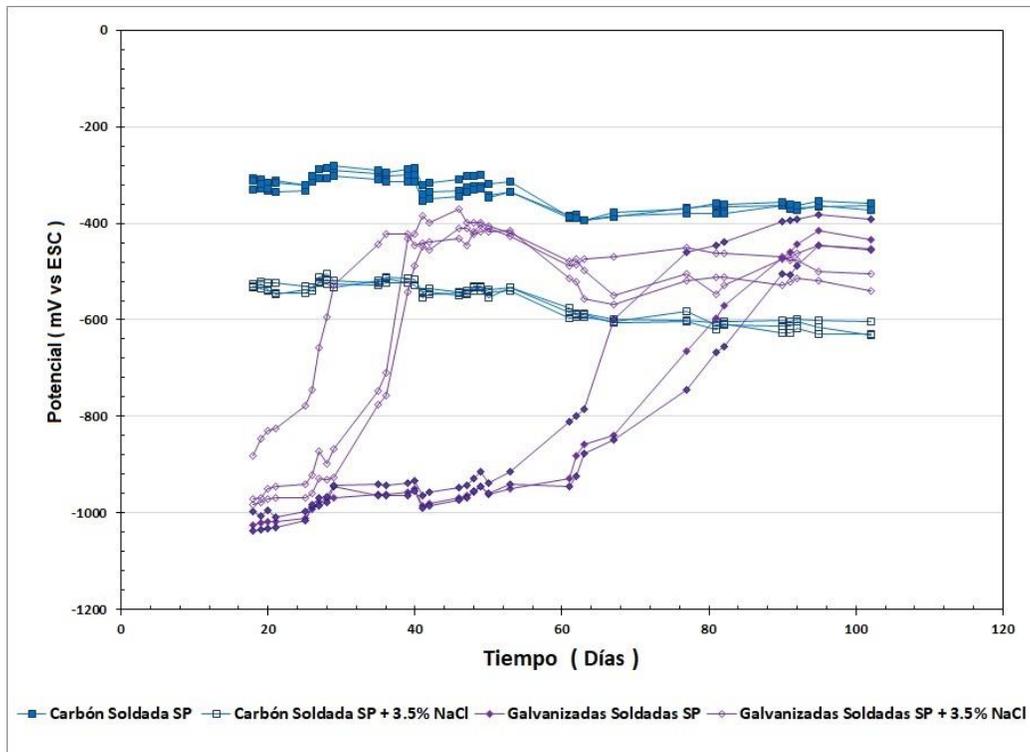


Figura 3.10 E_{CORR} vs. tiempo para varillas soldadas

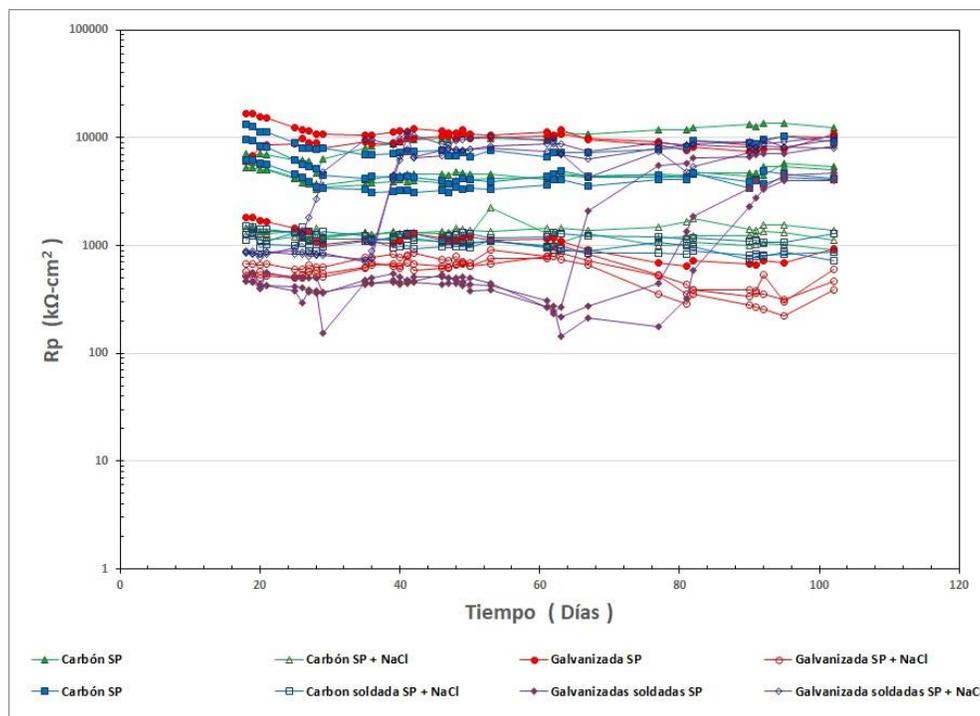


Figura 3.11 R_p vs. tiempo para todas las varillas evaluadas

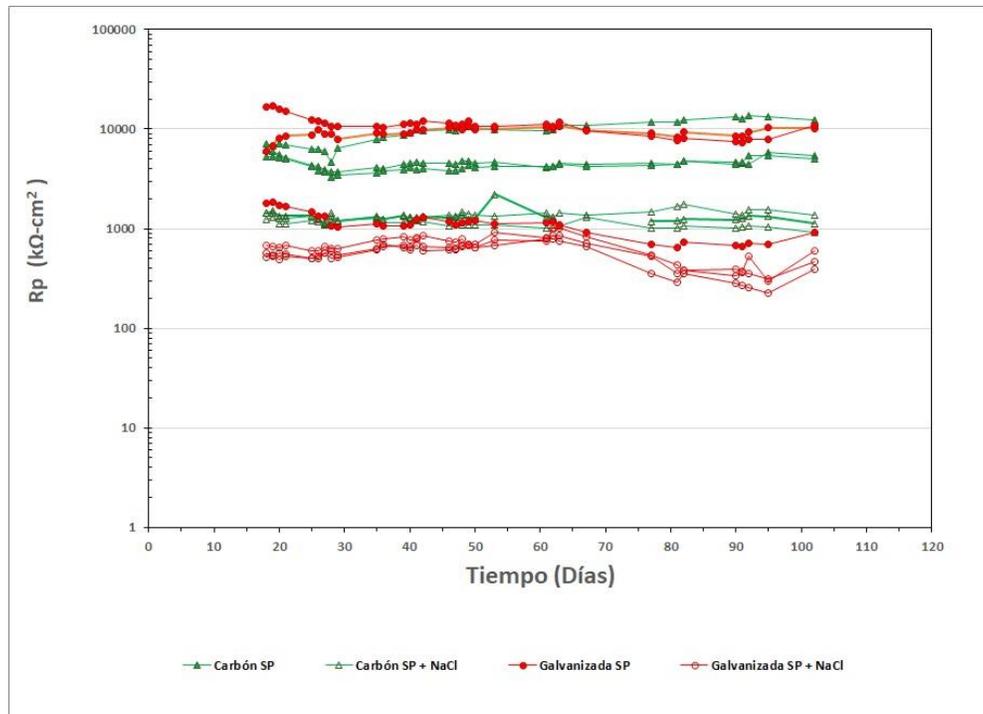


Figura 3.12 RP vs. tiempo para las varillas sin soldar

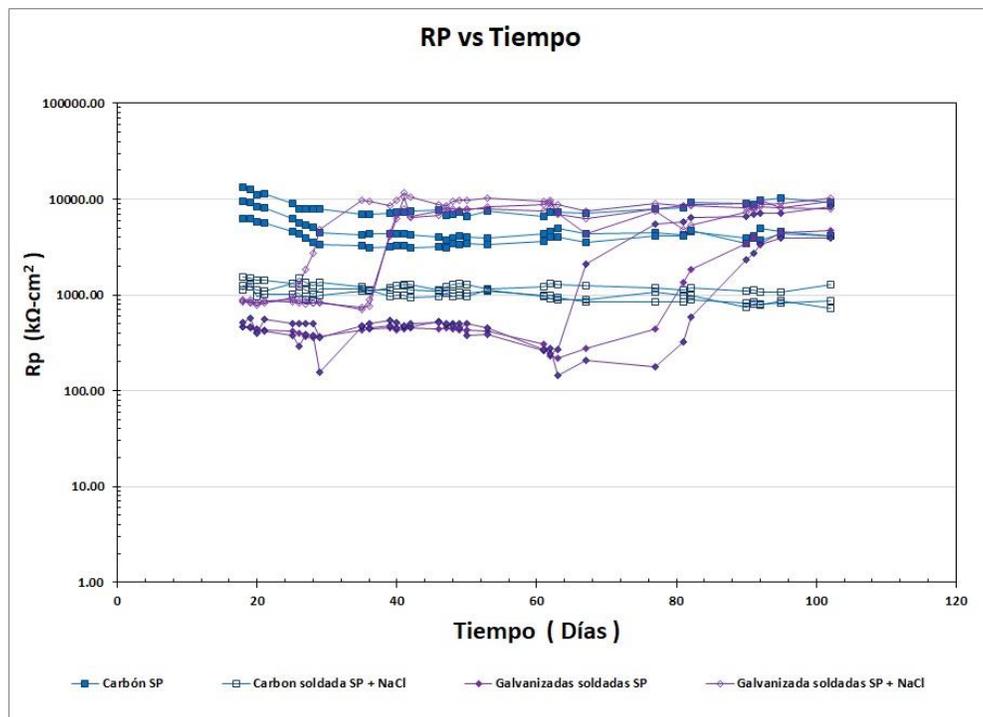


Figura 3.13 RP vs. tiempo para las varillas soldadas

4 Análisis de los resultados

4.1 Potencial de media celda, E_{CORR}

Los resultados obtenidos de potencial de media celda (o de corrosión, E_{CORR} , como también lo definen algunos autores) de las varillas evaluadas mostraron marcadas diferencias dependiendo del tratamiento. En los dos métodos usados para determinar el E_{CORR} , mediante mediciones directas con un voltímetro (figuras 3.3 a 3.5) o mediante el potencióstato (figuras 3.8 a 3.10), se observaron comportamientos muy similares entre los tipos de varilla y los electrolitos evaluados.

Las varillas al carbón, sin galvanizar, en SP presentaron potenciales de acero pasivado (entre -0.25 V y -0.20 V vs. ESC) sin importar que hayan sido soldadas o sean varillas de llegada.

Las varillas sin galvanizar en SP+NaCl (solución de poro con contaminación por cloruros) mostraron valores de E_{CORR} típicos de acero al carbón activo por corrosión (-0.50 V vs ECS), y de nuevo no se observó cambio en este valor con el que se haya soldado la varilla. Las varillas galvanizadas en SP mostraron un comportamiento que corrobora los observados en investigaciones anteriores⁹⁻¹¹ en donde el valor de E_{CORR} inicia en los rangos de más negativo de -1.0 V vs. ESC y con el tiempo la superficie del cinc se empieza a pasivar hasta alcanzar valores del orden de -0.6 a -0.8 V vs. ESC. Para esta investigación, se observaron tiempos de pasivación de la varilla galvanizada entre 12 y 18 días de estar inmersas éstas en el electrolito SP.

Las varillas galvanizadas en SP+NaCl mostraron un comportamiento similar, aunque la pasivación no se alcanzó en los tiempos de esta experimentación (> 120 días), por lo que el recubrimiento de cinc del galvanizado se mantuvo corroyéndose de manera acelerada.

Las varillas galvanizadas soldadas en SP mostraron un comportamiento similar a los dos tipos anteriores, mostrando una pasivación más lenta que las galvanizadas sin soldar en SP, pero más corta que las varillas galvanizadas en SP+NaCl. Esto corrobora lo obtenido en investigaciones anteriores⁹⁻¹¹, en donde se observó que el acero al carbón expuesto —en este caso, la soldadura—, en contacto con la solución junto con el cinc del galvanizado, genera una cupla galvánica que genera un potencial mixto entre el acero al carbón y el cinc.

Las varillas galvanizadas soldadas en SP+NaCl mostraron también este comportamiento de potencial muy activo al principio (-1.0 V vs ESC) en un periodo corto (entre 15 y 25 días), con una variación en el potencial de estas varillas a valores pasivos (-0.4 V vs ESC) a los 40 días de inmersión en la solución SP+NaCl. Esto demuestra la acción de protección catódica que el recubrimiento de galvanizado genera en el acero al carbón expuesto en la solución contaminada por cloruros.

Una vez obtenidos los valores de potencial (E_{CORR}) y RP durante un periodo de 84 días tanto en varillas galvanizadas como de llegada, se obtuvo la gráfica de la figura 3.8. En la figura 3.10, se observa que las varillas inmersas en solución poro presentan resistencia a la polarización y, a medida que transcurre el tiempo, tienen un ligero descenso en la resistencia, lo cual, probablemente, se debe al hecho de que las varillas se pasivan.

4.1 Velocidad de corrosión, i_{CORR}

Los resultados de RP obtenidos con el potencióstato se utilizaron para estimar la velocidad de corrosión, también llamada i_{CORR} , para las varillas evaluadas en los electrolitos definidos en esta investigación, utilizando la ecuación 1.5. Estos resultados se muestran en las figuras 4.1 a 4.3.

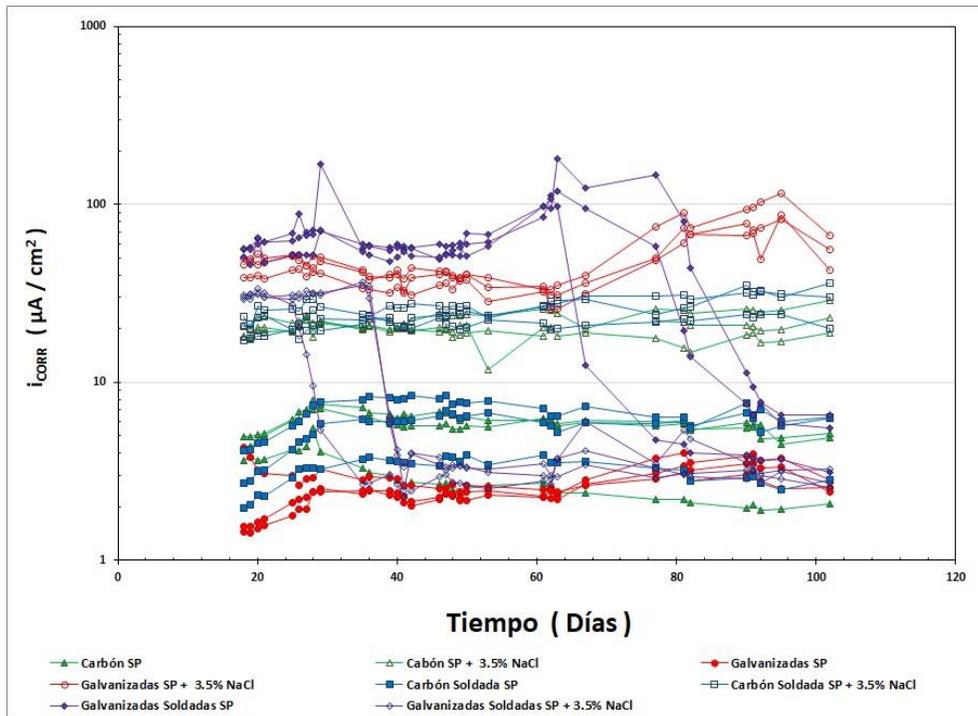


Figura 4.1 i_{CORR} vs. tiempo para todas las varillas evaluadas

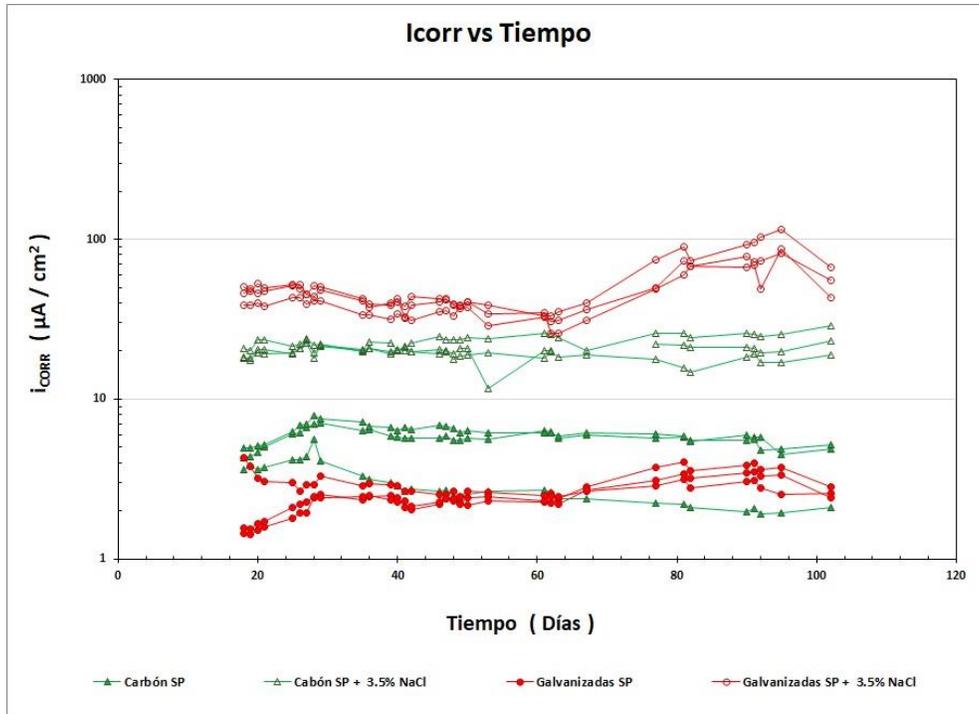


Figura 4.2 i_{CORR} vs. tiempo para las varillas sin soldar

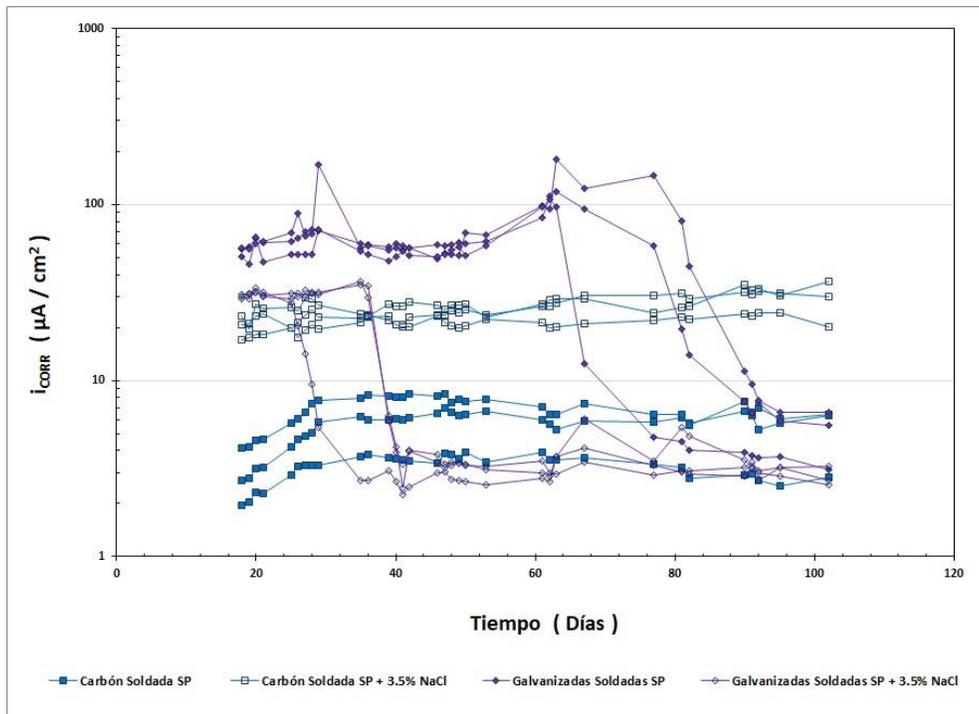


Figura 4.3 i_{CORR} vs. tiempo para las varillas soldadas

Los resultados de i_{CORR} obtenidos con las varillas al carbón, sin galvanizar, en SP y SP+NaCl de nuevo muestran valores de varillas en estado pasivo y activo,

respectivamente (figura 4.2). Para el caso de acero en SP, el i_{CORR} fue constante entre 2 y 6 $\mu A/cm^2$; en cambio, para el mismo acero en SP+NaCl el i_{CORR} estuvo por arriba de los valores sin cloruros: 20 $\mu A/cm^2$. Es decir, la contaminación con cloruros aumentó la i_{CORR} entre 6 y 10 veces los obtenidos en una solución alcalina sin cloruros.

Las varillas al carbón soldadas mostraron rangos de valores de i_{CORR} en electrolitos SP y SP+NaCl idénticos a las varillas sin soldar, con lo que se corroboran los resultados de E_{CORR} obtenidos con las mismas varillas y en los mismos electrolitos evaluados.

Para las varillas galvanizadas sin soldar en SP (sin cloruros), en la figura 4.2 se observan valores de i_{CORR} más bajos que los obtenidos en las varillas de acero al carbón (sin galvanizar). Este resultado debe considerarse con cierta reserva, ya que se iniciaron las mediciones de RP en estas varillas a la edad de 18 días de haberse colocado en el electrolito alcalino, por lo que ya se encontraba pasiva y por eso los valores tan bajos de i_{CORR} . Esto se demuestra con los valores de E_{CORR} obtenidos con el mismo potencióstato que fue usado para determinar la RP de estas varillas (figura 3.7).

Para el caso de las varillas galvanizadas en SP+NaCl (figura 4.2), se observa que los valores de i_{CORR} obtenidos fueron los más altos de todas las combinaciones estudiadas sin soldar, llegándose a rangos de 50 hasta 100 $\mu A/cm^2$. Estos valores coinciden con los obtenidos en estudios anteriores en donde acero galvanizado alcanzó valores de i_{CORR} de hasta 200 $\mu A/cm^2$.⁹⁻¹¹

Las varillas galvanizadas y soldadas mostraron un comportamiento en los valores de i_{CORR} muy similar a la activación-pasivación del cinc observado en las gráficas de E_{CORR} (figuras 3.6 y 3.11). Las varillas soldadas en SP mostraron al inicio valores de i_{CORR} entre 20 y 40 $\mu A/cm^2$ hasta un tiempo de inmersión de entre 30 y 40 días. Después de este periodo activo, los valores de i_{CORR} disminuyeron a valores entre 2 y 8 $\mu A/cm^2$.

En cambio, las varillas galvanizadas soldadas en SP+NaCl mostraron valores de i_{CORR} activos entre 50 y 200 $\mu A/cm^2$; a los 65 días de inmersión, estos valores disminuyeron a rangos pasivos entre 3 y 7 $\mu A/cm^2$. Estos rangos obtenidos en los valores de i_{CORR} de nueva cuenta fueron similares a los obtenidos en investigaciones anteriores⁹⁻¹¹, en donde parte del galvanizado se dañó mecánicamente para simular que el acero sin galvanizar quedara expuesto al electrolito alcalino contaminado por cloruros.

Así se corrobora que la acción del galvanizado inhibe la corrosión del acero al carbón, que se encuentra por debajo del recubrimiento del cinc del galvanizado, y que el galvanizado, luego de proteger al acero base, podría consumirse hasta que el acero se corroe a una velocidad menor que si el acero estuviera completamente desnudo sin este recubrimiento metálico. Esto se puede observar con los valores de i_{CORR} del acero al carbón activo que alcanzaron un rango de entre 20 y 40 $\mu A/cm^2$,

mientras que las varillas galvanizadas soldadas alcanzaron únicamente valores de i_{CORR} en el rango de 2 y 8 $\mu A/cm^2$.

En las figuras 4.4 y 4.5, se muestran gráficas compuestas entre los valores de E_{CORR} e i_{CORR} obtenidos de las pruebas de RP para todas las varillas (figura 4.4 varillas sin soldar, y figura 4.5 varillas soldadas) y los electrolitos evaluados.

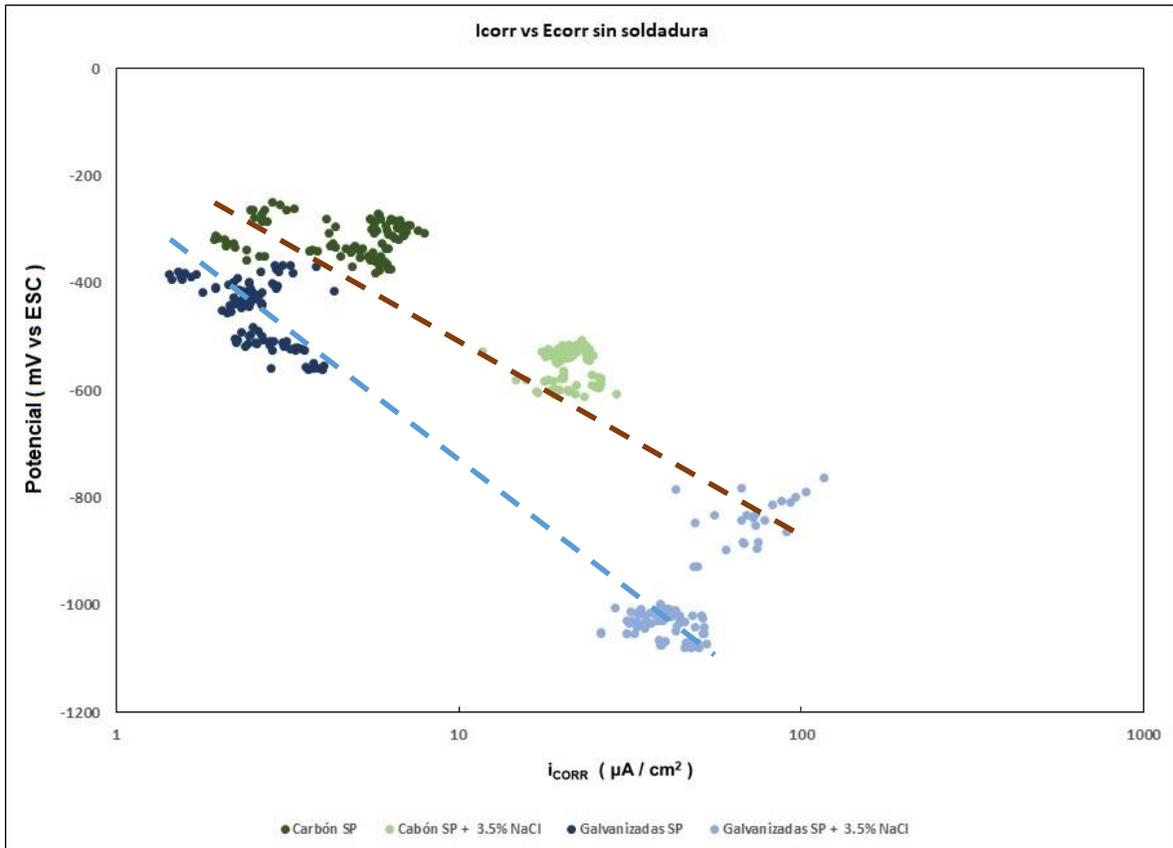


Figura 4.4 i_{CORR} vs. E_{CORR} para las varillas sin soldar

Es interesante observar que todos los resultados de la figura 4.4 (varilla sin soldar) muestran tendencias muy marcadas, separándose la nube de datos para acero al carbón y acero galvanizado. Se dibujaron en esta gráfica dos líneas de tendencia entre ambos tipos de acero: línea café discontinua para acero al carbón y azul discontinua para acero galvanizado.

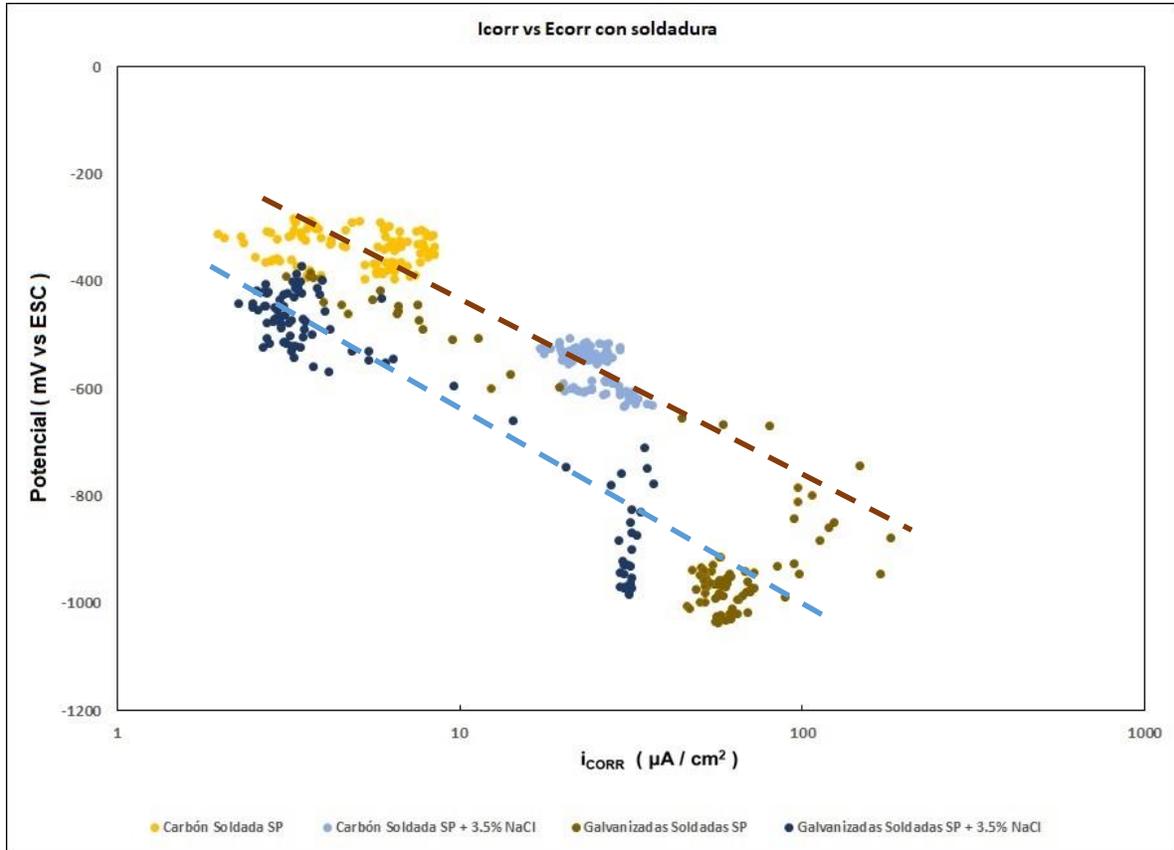


Figura 4.5 i_{CORR} vs. E_{CORR} para las varillas soldadas

La nube de acero al carbón y su línea de tendencia están por arriba de los datos y tendencia de acero galvanizado, aunque los datos de E_{CORR} vs. i_{CORR} del mismo acero galvanizado, una vez que se pasiva en fechas posteriores (> 40 días), se trasladan a la tendencia observada del acero al carbón. Este comportamiento demuestra que, una vez que la capa del cinc en el galvanizado se ha consumido por la corrosión del medio, la varilla galvanizada se comporta más como una varilla de acero al carbón, ya que la capa remanente del galvanizado posee también hierro en su microestructura.

En la figura 4.5 se muestra un comportamiento muy similar a las varillas sin soldar, donde existen dos líneas de tendencia, casi paralelas entre sí, del acero al carbón y el galvanizado, aunque se ve una diferencia importante: existen valores de las varillas galvanizadas soldadas en SP (sin cloruros) que están en la zona de activación del acero al carbón ($-0.4 \text{ V} > E_{CORR} > -0.6 \text{ V}$ y $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < i_{CORR} < 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), datos que en las varillas sin soldar (figura 4.4) no se obtuvieron.

5 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en esta investigación, se listan las siguientes conclusiones:

La microestructura del acero de la varilla corresponde a un acero de medio carbono con un normalizado (perlita fina + ferrita).

El espesor de la capa de cinc es, en promedio, de 173.96 μm con pequeñas zonas de difusión del cinc en el hierro, probablemente, por el tiempo prolongado para obtener un espesor de capa mayor de 150 μm , el cual recomienda la norma para este diámetro de varilla.

Los resultados de microdureza realizados en el acero base y las capas de cinc y sus aleaciones con hierro demostraron que la capa de galvanizado tiene menor resistencia mecánica que la varilla de refuerzo. Además, no se observó una zona de transición de dureza en las interfaces del cinc y hierro, ya que los valores en diferentes puntos de ésta fueron muy similares.

Los resultados electroquímicos demostraron que el cinc ayuda a proteger de la corrosión al acero base, aunque existan discontinuidades producto de la soldadura que se pueda colocar en este tipo de varillas.

También se pudo observar que el cinc puro, de la capa más externa del galvanizado, funciona como el ánodo de sacrificio de un sistema de protección catódica y, una vez consumido éste, el acero galvanizado se comporta electroquímicamente como un acero al carbón, pero con velocidades de corrosión más bajas que éste. Esto aparentemente se logra porque las aleaciones Zn-Fe de las capas más internas del galvanizado siguen protegiendo al acero base por el periodo que abarca este estudio (<200 días de inmersión).

Bibliografía

- [1] E 8-04 Standard test method for tension testing of metallic materials, *Annual Book of ASTM Standards*, vol. O3.01. Easton, USA.
- [2] ASTM Standard E 1820-11, "Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness", *ASTM Standards on Disc*, vol. 03.01. 2011. West Conshohocken, Filadelfia.
- [3] Lietai Yang, Kuang-Tsan Chiang, Hui Yu, Roberto T. Pabalan, Biswajit Dasgupta y Luis Ibarra (2014). "Threshold Chloride Levels for Localized Carbon Steel Corrosion in Simulated Concrete Pore Solutions Using Coupled Multielectrode Array Sensors", *CORROSION*, vol. 70, núm. 8, pp.850-857.
- [4] Zhang, Y y Poursaee, Amir (2014). "Passivation and Corrosion Behavior of Carbon Steel in Simulated Concrete Pore Solution under Tensile and Compressive Stresses", *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 27, núm. 04014234. 10.1061/ (ASCE) MT.1943-5533.0001199.
- [5] Li, Lianfang y A. A. Sagii (1999). "Effect of Chloride Concentration on the Pitting and Repassivation Potentials of Reinforcing Steel in Alkaline Solutions", Paper No. 567.
- [6] Moreno, Manuel; Morris, W. G.; Alvarez, M., y Duffo, Gustavo (2004). "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content", *Corrosion Science*, núm. 46, pp. 2681-2699. 10.1016/j.corsci.2004.03.013.
- [7] Chin, Joannie; Tinh, Nguyen, y Aouadi, Khaled (1999). "Sorption and Diffusion of Water, Salt Water, and Concrete Pore Solution in Composite Matrices", *Journal of Applied Polymer Science*, núm. 71, pp. 483-492. 10.1002/ (SICI) 1097-4628(19990118)71:33.0.CO; 2-S.
- [8] ASTM Standard G 59-97, "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements", *ASTM Standards on Disc*, vol. 01.01. 2017. West Conshohocken, Filadelfia.
- [9] Herrera Núñez, M. J.; Torres Acosta, A. A.; Alonso, M. C.; Pérez Quiroz, J. T., y Martínez Madrid, M. (2009). "Effect of Amino Alcohol-Based Corrosion Inhibitor Addition on Galvanized Reinforcement in Alkaline Solutions", *Corrosion*, vol. 65, núm. 9, septiembre de 2009, pp. 571-577, ISSN: 0010-9312.
- [10] Torres Acosta, A. A., Herrera Núñez, M. J. y Alemán Andrade, V. J. "Evaluación del efecto de protección de recubrimientos de galvanizado sobre barras de refuerzo para concreto", XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 4th Meeting of the Mexican Section of ECS, México, DF, 30 de mayo-3 de junio, Pub. No. CTS-36, 2011, ISBN 978-607-02-2336-5.

[11] Alemán Andrade, V. y Torres Acosta, A. A. “Evaluación del galvanizado sobre barras de refuerzo con imperfecciones en el mismo, expuestas a soluciones alcalinas”, XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 5th Meeting of the Mexican Section of ECS, México, DF, 11 al 15 de junio, 2012, Pub. No. CTS-34.

[12] Herrera Núñez, J.; Torres Acosta, A. A.; Martínez Madrid M.; Pérez Quiroz J. T., y Lomelí González M. G. (2018). “Estudio de factibilidad para el uso de acero galvanizado en estructuras de concreto de puentes y muelles de la SCT”. Instituto Mexicano del Transporte. Publicación Técnica No. 503..



Km 12+000 Carretera Estatal 431 "El Colorado-Galindo"
Parque Tecnológico San Fandila
Mpio. Pedro Escobedo, Querétaro, México
CP 76703
Tel +52 (442) 216 9777 ext. 2610
Fax +52 (442) 216 9671

publicaciones@imt.mx

<http://www.imt.mx/>